

e- ISSN:2458-7575

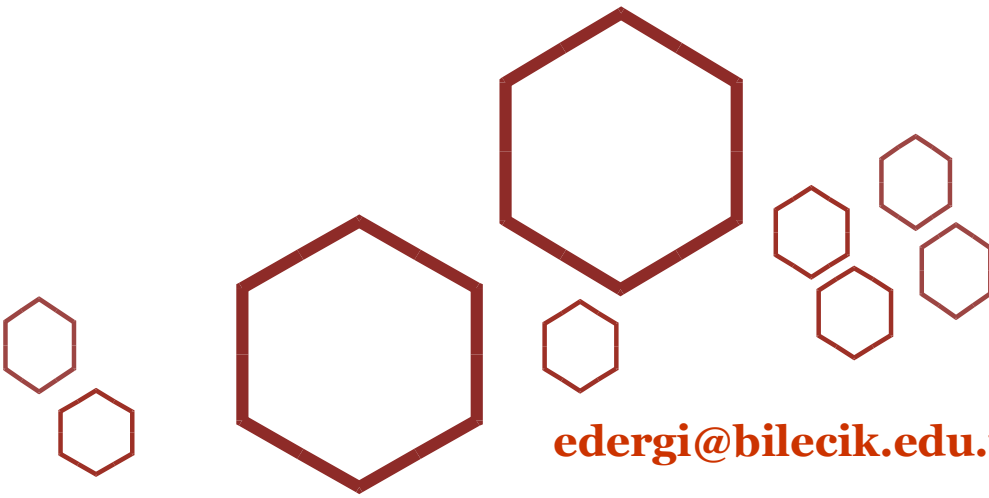
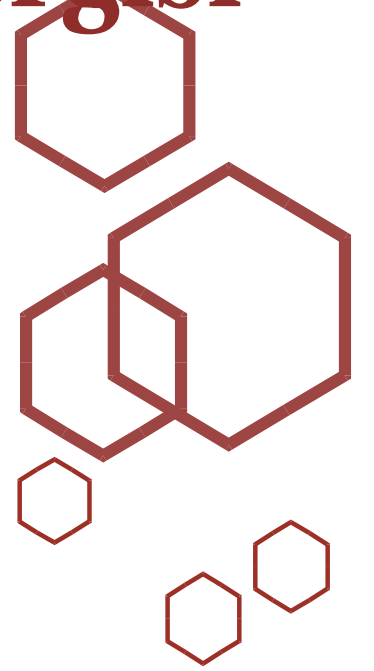
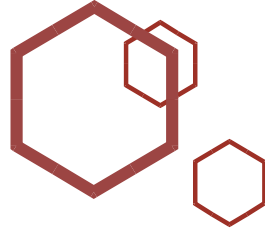


Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Fen Bilimleri Dergisi

Bilecik Şeyh Edebali University

Journal of Science



edergi@bilecik.edu.tr

Sahibi / Publisher

Prof. Dr. İbrahim TAŞ (Rektör / *Rector*)

Editör / Editor

Prof. Dr. Oğuz ARSLAN (Enstitü Müdürü / *Institute Director*)

Yardımcı Editörler/ Associate Editors

Dr. Öğr. Üyesi Merve ŞENTÜRK ACAR

Dr. Öğr. Üyesi Sema LEBLEBİCİ

Yazı İşleri Müdürü / Editorial Office Director

Mustafa BEKTAŞ

Redaksiyon / Proofreading

Araş. Gör. İlhan ASLAN

Editör Kurulu / Editorial Board

Prof. Dr. Cihan DARCAN (cihan.darcan@bilecik.edu.tr)

Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi

Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ (caglayan.acikgoz@bilecik.edu.tr)

Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi

Prof. Dr. Hanife MUT (hanife.mut@bilecik.edu.tr)

Tarla Bitkileri Bölümü, Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet KURBAN (mehmet.kurban@bilecik.edu.tr)

Elektrik- Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi

Prof. Dr. Oğuz ARSLAN (oguz.arslan@bilecik.edu.tr)

Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi

Prof. Dr. Özkan KÜÇÜK (ozkan.kucuk@bilecik.edu.tr)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi

Prof. Dr. Sıddıka ÖZKALDI KARAKUŞ (siddika.karakus@bilecik.edu.tr)

Matematik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi

Doç. Dr. Arslan ÜNAL (arslan.unal@bilecik.edu.tr)

Fizik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi

Doç. Dr. Cenk KARAKURT (cenk.karakurt@bilecik.edu.tr)

İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi

Doç. Dr. Nazile URAL (nazile.ural@bilecik.edu.tr)

İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi

Doç. Dr. Süheyla YEREL KANDEMİR (suheyla.yerel@bilecik.edu.tr)

Endüstri Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi

Editör Kurulu / Editorial Board

Doc. Dr. Mustafa Oğuzhan ÇAĞLAYAN (oguzhan.caglayan@bilecik.edu.tr)

Biyomühendislik Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Doc. Dr. Onur EROĞLU (onur.eroglu@bilecik.edu.tr)

Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Doc. Dr. Önder Gökmen YILDIZ (ogokmen.yildiz@bilecik.edu.tr)

Matematik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Doç. Dr. Tolga YÜKSEL (tolga.yuksel@bilecik.edu.tr)

Elektrik- Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Doç. Dr. Uğur YÜZGEÇ (ugur.yuzgec@bilecik.edu.tr)

Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Alper Kürşat DEMİRKAYA (alperkursat.demirkaya@bilecik.edu.tr)

Gıda Teknolojisi Bölümü, Meslek Yüksekokulu, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Emre DANDİL (emre.dandil@bilecik.edu.tr)

Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Erdem GÜLÜMSER (erdem.gulumser@bilecik.edu.tr)

Tarla Bitkileri Bölümü, Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Emre ESENER (emre.esener@bilecik.edu.tr)

Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Hülya SİLAH (hulya.mercan@bilecik.edu.tr)

Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin Tevfik GÜLTAŞ (huseyin.gultas@bilecik.edu.tr)

Biyosistem Mühendisliği Bölümü, Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Merve ŞENTÜRK ACAR (merve.senturkacar@bilecik.edu.tr)

Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan DEMİR (oguzhan.demir@bilecik.edu.tr)

Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Rafiq GURBANOV (rafiq.gurbanov@bilecik.edu.tr)

Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Sema LEBLEBİCİ (sema.leblebici@bilecik.edu.tr)

Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Sinem ÖZTÜRK ERDEM (sinem.erdem@bilecik.edu.tr)

Bahçe Bitkileri Bölümü, Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi



Sahibi / Publisher

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi adına Rektör Prof. Dr. İbrahim TAŞ
Prof. Dr. İbrahim TAŞ (Rector) on behalf of Bilecik Şeyh Edebali University

EDİTÖR / EDITOR-IN-CHIEF

Prof. Dr. / Prof. Dr. Oğuz ARSLAN

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 11210 Bilecik, Türkiye
Bilecik Şeyh Edebali University, Graduate School of Sciences, 11210 Bilecik, Turkey

Telefon/Phone: +90228 2141130 **Faks /Fax:** +90228 2141132

E-posta/E-mail: oguz.arslan@bilecik.edu.tr

Yazı İşleri Müdürü / Editorial Office Director

Mustafa BEKTAŞ

İletişim Bilgileri / Contact Informations

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , 11210 Bilecik, Türkiye

Bilecik Şeyh Edebali University, Graduate School of Sciences, 11210 Bilecik, Turkey

Hakemli bir dergi olan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi yılda iki kez yayımlanır ve yayımlanan tüm eserlerin yayın hakkı Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi'ne aittir.

A refereed journal "Bilecik Şeyh Edebali University Journal of Science" is published twice a year and Bilecik Şeyh Edebali University holds the copyright of all published material that appear in this journal.

İletişim Bilgileri/Contact Information: Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü 11210 Bilecik/Türkiye / Bilecik Şeyh Edebali University, Graduate School of Science, 11210 Bilecik, Turkey e-posta/e-mail: <http://fbe.bilecik.edu.tr/>

Cilt 6, Sayı 2, 2019
Volume 6, Number 2, 2019

e-ISSN 2458-7575

Hakem Listesi / Reviewer Board

- Prof. Dr. Abdullah Avey, Süleyman Demirel Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Mekanik Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Abdullah Verçin, Ankara Üniversitesi / Fen Fakültesi / Fizik Bölümü / Genel Fizik Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Ahmet Peksöz, Bursa Uludağ Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Fizik Bölümü / Atom Ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Ali İhsan Göker, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Fizik Bölümü / Katıhal Fiziği Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Ayşegül Akdoğan Eker, Yıldız Teknik Üniversitesi / Makine Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Makine Malzemesi ve İmalat Teknolojisi Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Belgin Çakmak, Ankara Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Tarımsal Yapılar Ve Sulama Bölümü / Tarımsal Yapılar Ve Sulama Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Derviş Volkan Okur, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Mühendislik-Mimarlık Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Geoteknik Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Faik Nejat Ekmekci, Ankara Üniversitesi / Fen Fakültesi / Matematik Bölümü / Geometri Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Funda Aksoy Akgül, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Fizik Bölümü / Katıhal Fiziği Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Gamze Genç, Erciyes Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü / Nükleer Araştırma Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Hanife Mut, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Ziraat Ve Doğa Bilimleri Fakültesi / Tarla Bitkileri Bölümü / Çayır Mera Ve Yem Bitkileri Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Hüseyin Özkan Toplan, Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
- Prof. Dr. İlyas Dehri, Çukurova Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Kimya Bölümü / Fizikokimya Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Lokman Uzun, Hacettepe Üniversitesi / Fen Fakültesi / Kimya Bölümü / Biyokimya Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Murat Küçük, Karadeniz Teknik Üniversitesi / Fen Fakültesi / Kimya Bölümü / Biyokimya Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Mustafa Serdar Genç, Erciyes Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü / Yenilenebilir Enerji Sistemleri Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Naim Tuğlu, Gazi Üniversitesi / Fen Fakültesi / Matematik Bölümü / Cebir Ve Sayılar Teorisi Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Nurhan Karaboğa, Erciyes Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü / Telekomünikasyon Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Oğuz Arslan, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Termodinamik Ve Isı Tekniği Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Özgül Kısa, Altınbaş Üniversitesi / Eczacılık Fakültesi / Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü / Farmasotik Mikrobiyoloji Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Özlem Önal Aşçı, Ordu Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Tarla Bitkileri Bölümü / Çayır Mera Ve Yem Bitkileri Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Rüstem Cangi, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Bahçe Bitkileri Bölümü / Bağ Yetiştirme ve Islahı Anabilim Dalı/
- Prof. Dr. Salih Zeki Erzenoğlu, Atatürk Üniversitesi / Fen Fakültesi / Fizik Bölümü / Atom Ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Sedat Yayla, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Enerji Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Serdar Makbul, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Biyoloji Bölümü / Botanik Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Sıddıka Özkaldı Karakuş, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Matematik Bölümü / Geometri Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Suat Pat, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Fizik Bölümü / Yüksek Enerji Ve Plazma Fiziği Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Şengül Alpay Karaoğlu, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Biyoloji Bölümü / Moleküler Biyoloji Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Tuğba Özbucak, Ordu Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Moleküler Biyoloji Ve Genetik Bölümü / Botanik Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Uğur Başaran, Yozgat Bozok Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Tarla Bitkileri Bölümü / Tarla Bitkileri Yetiştirme Ve Islahı Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Ünsal Açıkel, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Kimya Mühendisliği Bölümü / Proses Ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Zafer Üstündağ, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Kimya Bölümü / Analitik Kimya Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Birol Akyüz, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Konstrüksiyon Ve İmalat Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Hilmi Yurdakul, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi / Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi / Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Osman Üçüncü, Karadeniz Teknik Üniversitesi / Maçka Meslek Yüksekokulu / Gıda İşleme Bölümü / Gıda Teknolojisi Pr.
- Doç. Dr. Ali Özer, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Seramik Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Bekir Gürbulak, Atatürk Üniversitesi / Fen Fakültesi / Fizik Bölümü / Genel Fizik Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Emin Açıkkalp, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Termodinamik ve Isı Tekniği Anabilim Dalı

Hakem Listesi / Reviewer Board

- Doç. Dr. Ertan Bol, Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Fuat Kara, Düzce Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / Makine Ve İmalat Mühendisliği Bölümü / Makine Ve İmalat Mühendisliği Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Güvenç Akgül, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi / Bor Meslek Yüksekokulu / Elektronik Ve Otomasyon Bölümü / Elektronik Teknolojisi Pr.
- Doç. Dr. Hasan Yamık, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Enerji Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Hüseyin Altundağ, Sakarya Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Kimya Bölümü / Analitik Kimya Anabilim Dalı
- Doç. Dr. İlker Kılıç, Bursa Uludağ Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Biyosistem Mühendisliği Bölümü / Tarımsal Yapılar Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Kadir Ertürk, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Fizik Bölümü / Katıhal Fiziği Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Kadriye Aydemir, Amasya Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Matematik Bölümü / Uygulamalı Matematik Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Levent Uğur, Amasya Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Mekanik Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Mehmet Ali Avcı, Selçuk Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Tarla Bitkileri Bölümü / Çayır Mera Ve Yem Bitkileri Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Murat Köksal, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / Optik Mühendisliği Bölümü / Optik Mühendisliği Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Mustafa Özgür Yaylı, Bursa Uludağ Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Mekanik Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Mücahit Sütçü, İzmir Katip Çelebi Üniversitesi / Mühendislik Ve Mimarlık Fakültesi / Malzeme Bilimi Ve Mühendisliği Bölümü / Malzeme Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Nurhan Keskin, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Bahçe Bitkileri Bölümü / Bağ Yetiştirme ve İslahı Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Orhan Tansel Korkmaz, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Tıp Fakültesi / Temel Tıp Bilimleri Bölümü / Fizyoloji Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Önder Altuntaş, Eskişehir Teknik Üniversitesi / Havacılık Ve Uzay Bilimleri Fakültesi / Uçak Gövde-Motor Bakım Bölümü / Uçak Gövde-Motor Bakım Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Özer Yılmaz, Bursa Uludağ Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Biyoloji Bölümü / Botanik Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Selin Muradiye Akçay, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Biyosistem Mühendisliği Bölümü / Arazi Ve Su Kaynakları Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Sezer Okay, Hacettepe Üniversitesi / Aşı Enstitüsü / Aşı Teknolojisi Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Sezgin Kaçar, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / Elektrik Ve Elektronik Mühendisliği Bölümü / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Tufan Güray, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Kimya Bölümü / Analitik Kimya Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Turgay Tugay Bilgin, Bursa Teknik Üniversitesi / Mühendislik Ve Doğa Bilimleri Fakültesi / Bilgisayar Mühendisliği Bölümü / Bilgisayar Yazılımı Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Zakire Tülay Aytaş Akçin, Ondokuz Mayıs Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Biyoloji Bölümü / Botanik Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Abdullah Tuğcu, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Tavşanlı Meslek Yüksekokulu / Makine Ve Metal Teknolojileri Bölümü / Makine Pr.
- Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Gündoğdu, Batman Üniversitesi / Mühendislik-Mimarlık Fakültesi / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü / Elektrik Makinaları Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Ali Gökşenli, İstanbul Teknik Üniversitesi / Makine Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Alper Kürşat Uysal, Eskişehir Teknik Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Bilgisayar Mühendisliği Bölümü / Bilgisayar Yazılımı Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Amaç Fatih Tuyun, İstanbul Üniversitesi / Fen Fakültesi / Kimya Bölümü / Organik Kimya Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Ardahan Eski, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Meslek Yüksekokulu / Elektronik Ve Otomasyon Bölümü / Biyomedikal Cihaz Teknolojisi Pr.
- Dr. Öğr. Üyesi Aysuhan Ozansoy, Ankara Üniversitesi / Fen Fakültesi / Fizik Bölümü / Yüksek Enerji Ve Plazma Fiziği Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Aysun Böke, Balıkesir Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Fizik Bölümü / Matematiksel Fizik Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Bahadır Demirel, Erciyes Üniversitesi / Seyrani Ziraat Fakültesi / Biyosistem Mühendisliği Bölümü / Tarımsal Enerji Sistemleri Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Barış Altuokka, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Meslek Yüksekokulu / Elektrik Ve Enerji Bölümü / Elektrik Enerjisi Üretim, İletim Ve Dağıtım Pr.
- Dr. Öğr. Üyesi Başak Gücyeter, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Mühendislik-Mimarlık Fakültesi / Mimarlık Bölümü / Yapı Bilgisi Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Can Kızılateş, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Matematik Bölümü / Cebir Ve Sayılar Teorisi Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Emrah Dokur, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü / Elektrik Tesisleri Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Emre Esener, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Konstrüksiyon Ve İmalat Anabilim Dalı

Hakem Listesi / Reviewer Board

- Dr. Öğr. Üyesi Erdem Gülümser, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Ziraat Ve Doğa Bilimleri Fakültesi / Tarla Bitkileri Bölümü / Endüstri Bitkileri Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Erhan Gezer, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Biyosistem Mühendisliği Bölümü / Tarımsal Yapılar Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Ertan Ateş, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Tarla Bitkileri Bölümü / Çayır Mera ve Yem Bitkileri Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Gökhan Koçyiğit, Trakya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik Ve Elektronik Mühendisliği Bölümü / Elektrik Tesisleri Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Gürhan Ertaşgın, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü / Elektrik Makineleri Ve Güç Elektroniği Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Hacımurat Demir, Aksaray Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Makine Teorisi Ve Dinamiği Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Hasan Donat Yıldızay, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Enerji Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin Gürtler, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / Bilişim Sistemleri Mühendisliği Bölümü / Bilgisayar Bilimleri Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi İlyas Kacar, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Mekatronik Mühendisliği Bölümü / Makine Ve Tasarım Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi İlyas Karasu, Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi / Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi / Havacılık ve Uzay Mühendisliği Bölümü / Havacılık ve Uzay Mühendisliği Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Kadir Vardar, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü / Elektrik Tesisleri Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Kerim Kürşat Çevik, Akdeniz Üniversitesi / Manavgat Sosyal Ve Beşeri Bilimler Fakültesi / İşletme Enformatiği Bölümü / İşletme Enformatiği Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Keriman Özadalı Sarı, Hacettepe Üniversitesi / Eczacılık Fakültesi / Eczacılık Meslek Bilimleri Bölümü / Farmasötik Kimya Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Medine Çopur Doğrusöz, Yozgat Bozok Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Tarla Bitkileri Bölümü / Tarla Bitkileri Yetiştirme Ve Islahı Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Fidan, Eskişehir Teknik Üniversitesi / Ulaştırma Meslek Yüksekokulu / Motorlu Araçlar Ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü / Raylı Sistemler Elektrik Ve Elektronik Teknolojisi Pr.
- Dr. Öğr. Üyesi Mehmet İnanç Onur, Eskişehir Teknik Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Geoteknik Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Kayakuş, Akdeniz Üniversitesi / Manavgat Sosyal Ve Beşeri Bilimler Fakültesi / İşletme Enformatiği Bölümü / İşletme Enformatiği Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Koç, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü / Devreler Ve Sistemler Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Şimşek, Düzce Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Bilgisayar Mühendisliği Bölümü / Bilgisayar Bilimleri Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Merve Şentürk Acar, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Termodinamik Ve Isı Tekniği Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Cüneyt Bağdatlı, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi / Mühendislik-Mimarlık Fakültesi / Biyosistem Mühendisliği Bölümü / Arazi Ve Su Kaynakları Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Emin Erdin, Hitit Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Malzeme Ve İmalat Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Muhammet Çelik, Aksaray Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Enerji Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Musa Özkan, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Enerji Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Cengiz, Siirt Üniversitesi / Eğitim Fakültesi / Matematik Ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü / Fen Bilgisi Eğitimi Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Karhan, Çankırı Karatekin Üniversitesi / Meslek Yüksekokulu / Elektronik Ve Otomasyon Bölümü / Elektronik Haberleşme Teknolojisi Pr.
- Dr. Öğr. Üyesi Mümin Mehmet Koç, Kırklareli Üniversitesi / Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu / Tıbbi Hizmetler Ve Teknikler Bölümü / Optisyenlik Pr.
- Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan Erbaş, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Enerji Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Özlem Çalkan Sağlam, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi / Bahçe Bitkileri Bölümü / Bağ Yetiştirme ve Islahı Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Pınar Uyan, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Meslek Yüksekokulu / Makine Ve Metal Teknolojileri Bölümü / Metalurji Pr.
- Dr. Öğr. Üyesi Salih Gencer, İstanbul Medipol Üniversitesi / Uluslararası Tıp Fakültesi / Temel Tıp Bilimleri Bölümü / Tıbbi Biyoloji Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Salim Ceyhan, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Bilgisayar Mühendisliği Bölümü / Bilgisayar Bilimleri Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Semra Alkan Türkuçar, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi / Sağlık Bilimleri Fakültesi / Beslenme Ve Diyetetik Bölümü / Beslenme Ve Diyetetik Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Serap Yılmaz, Trakya Üniversitesi / Eczacılık Fakültesi / Eczacılık Meslek Bilimleri Bölümü / Farmasötik Kimya Anabilim Dalı

Hakem Listesi / Reviewer Board

Dr. Öğr. Üyesi Serdar Özyön, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü / Elektrik Tesisleri Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Sinan Temel, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Meslek Yüksekokulu / İnşaat Bölümü / İnşaat Teknolojisi Pr.

Dr. Öğr. Üyesi Süleyman Kılıç, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi / Mühendislik-Mimarlık Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Konstrüksiyon ve İmalat Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Süleyman Uzun, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Bilgisayar Mühendisliği Bölümü / Bilgisayar Donanımı Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Şenol Avcı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Malzeme Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Veli Şimşek, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Kimya Mühendisliği Bölümü / Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Yalçın Kalkan, Muş Alparslan Üniversitesi / Varto Meslek Yüksekokulu / Tıbbi Hizmetler Ve Teknikler Bölümü / Optisyenlik Pr.

Dr. Öğr. Üyesi Zerrin Pat, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Kimya Bölümü / Kimya Anabilim Dalı

Öğr. Gör. Ebru Yazgan, Eskişehir Teknik Üniversitesi / Havacılık Ve Uzay Bilimleri Fakültesi / Uçak Gövde-Motor Bakım Bölümü / Uçak Gövde-Motor Bakım Anabilim Dalı

Öğr. Gör. Murat Özalp, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Söğüt Meslek Yüksekokulu / Bilgisayar Teknolojileri Bölümü / Bilgisayar Programcılığı Pr.

Araş. Gör. Fatma Ateş, Necmettin Erbakan Üniversitesi / Fen Fakültesi / Matematik-Bilgisayar Bölümü / Geometri Anabilim Dalı

Araş. Gör. Halit Arat, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Termodinamik Anabilim Dalı

İÇİNDEKİLER

CNC Torna Tezgâhlarında Ayna ve Punta Basıncının Yüzey Pürüzlülüğü ve Titreşim Üzerine Etkisinin Taguchi Metodu İle Optimizasyonu Hüseyin Gürbüz, Şehmus Baday	119-134
Glikoz/Hava Enzimatik Yakıt Hücresi Kullanılarak Tek Çip Üzerinde Glikoz Tayini Samet Şahin	135-146
TOR Gizli Servis Tarayıcılarının Performans Karşılaştırması Merve Varol Arısoy, Ecir Uğur Küçükşille	147-161
Effect Of Thermosonication On Some Bioactive, Sensory Analysis And Microbiological Properties Of Yellow Watermelon Juice Using Response Surface Methodology Seydi Yıkılmış	162-179
Irrigation Scheduling for Pear Orchards in Marmara Region of Turkey Funda Dökmen, Yeşim Ahi, Daniyal Durmuş Köksal	180-191
Eser Element Zenginleştirilmesinde Kullanılmak Üzere Baskılama Tekniği ile Yeni Katı Fazların Hazırlanması Kübra Turan, Rukiye Saygılı Canlıdınç, Orhan Murat Kalfa	192-209
Nanoparçacık Eklenmesi ile Metakrilat Esaslı Kontak Lenslerin Mikromekanik ve Optik Özelliklerinin Geliştirilmesi Mine Şener, Mustafa Oğuzhan Çağlayan	210-220
Kil Zeminlerde Magnezyum Klorürün (MgCl₂) Etkisi Nazile URAL	221-230
Dağıtık Etiketleme Modeli ile Bilgi Akış Denetimi Çiğdem Bakır, Veli Hakkoymaz, Mehmet Güçlü	231-242
Hegzagonal Zn Nano Parçacıklarının Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi Hasan Kurban, Mustafa Kurban	243-250
Göl Suyunda Escherichia Coli'nin Ompc ve Ompf Proteinlerinin Sentezi Üzerine Sicaklık, Mannitol ve Photooksidatif Stresin Etkisi, Envz ve Acp'in Rolü Cihan Darcan, Öznur Aktop	251-260
Türkiye Florasından Toplanmış Festuca L. Genotiplerinde Morfolojik-Agronomik Varyasyon Medine Çopur Doğrusöz, Ahmet Tamkoç	261-267
Kalça Protezlerinde Oluşan Aşınmanın Femur Kas-İskelet Sistemi Tabanlı Sonlu Elemanlar Analizi ile İncelenmesi Erkan Bahçe, Derya Karaman, Mehmet Sami Güler	268-277
Hafif Raylı Sistem Aracına Hibrit Bir Sistem Entegre Edilmesinin Sistem Parametreleri Üzerine Etkileri Gülşah Elden, Abdurrahim Tanşu	278-297
Lythrum salicaria L. Tohumlarının Morfolojik Özelliklerine Etki Eden İki Önemli Ekolojik Faktör: Tepe Tacı Kapalılığı ve Lokasyon Sema Leblebici, Mustafa Sabri Özyurt	298-308
Üretme-Satın Alma Karar Problemi için Otomotiv Yedek Parça Sektöründe Bütünleşik Bulanık DEMATEL ve Bulanık TOPSIS Uygulaması Alper Kiraz, Necdet Gürsoy	309-326
Yoğuşmalı Kombilerin Isı Değiştiricisinde Meydana Gelen Korozyon Hasarının İncelenmesi Harun MİNDİVAN	327-335

Bilecik İli Yem Bitkilerinin Mevcut Durumu Abdulluttalip Meşe, Erdem Gülümser, Hanife Mut	336-343
Temper Haddedeleme Merdane Parametrelerinin ERD6112 Kalite Sac Malzemelerin Pürüzlülük Transferine Etkisinin Deneysel İncelenmesi Fatih Başoğlu, Naci Kurgan	344-356
Endüstriyel Kazanlarda Yanma Veriminin Süreç Geliştirme Teknikleri Kullanılarak İyileştirilmesi Ahmet Fevzi Savaş, Ceyda Kocabaş	357-368
3 Boyutlu Lorentz Uzayında Null Cartan Helisler: Bir Yaklaşım Zehra Özdemir	369-383
Yeni Bir Veri Kümesi (RidNet) Kullanarak Kontrolsüz Ortamda Yüz İfadesi Tanımının Derin Öğrenme Yöntemleri ile İyileştirilmesi Rıdvan Özdemir, Mehmet Koç	384-396
Ellajik Asidin İnsan Akciğer Kanseri Üzerine Antiproliferatif Etkinliklerinin İn Vitro Araştırılması Emre Çömlekçi, Canan Vejselova Sezer, Hüseyin İzgördü, Hatice Mehtap Kutlu	397-403
Sofralık ve Şaraplık-Şıralık Üzüm Çeşitlerinin Bazı Meyve Kalite Özellikleri ile Yağ Asit Kompozisyonları Adem Yağci, Seda Sucu, Mahfuz Elmastaş	404-414
Nadir Toprak Elementi İlaveli ZnO-Esaslı Varistörlerin Elektriksel Özelliklerinin Karşılaştırılması Fatih Apaydın, Ali Çelik, Yasemin Çelik	415-423
Yeni 1,3,4-Tiyadiazol-Piperazin Türevlerinin Sentezi, İn Vitro Antikolinesteraz ve Antimikrobiyal Değerlendirilmesi Begüm Nurpelin Sağlık, Ulviye Acar Çevik	424-432
Yapay Sinir Ağları ve Regresyon Yöntemleri ile Geri Esneme Tahmini Süleyman Kılıç	433-446
Farklı Akım Koşullarına Sahip Serbest Hidrolik Sıçramanın Deneysel ve Sayısal Modellemesi Veysel Gümüş, Mehmet Parmaksız, Oğuz Şimşek, Yavuz Avşaroğlu	447-466
Otlama Olgunluğu Döneminde Hindiba (Cichorium intybus L.) ile Bazı Baklagil ve Buğdaygil Yem Bitkileri Karışımlarının Ot Verimi ve Otun Bazı Özelliklerinin Belirlemesi Mehmet Can, İlknur Ayan	467-476
Çevre Sıcaklığının Dolaylı Akışkan Yataklı Kazanın Ekserji Performansı Üzerindeki Etkisi Mesut Yazıcı, Ramazan KÖSE	477-490
Bazı Potasyum Bileşiklerinin Kütle Soğurma Katsayılarının Ölçülmesi Burcu Akça	491-496
Bilecik İli için Güneş Enerji Santrali Maliyet Analizi Harun Özbay, Akif Karafil	497-508
Uyarılmış Spin-3/2 Nötrinoların Foton İndüklü Reaksiyonda Doğrudan Olmayan Üretimi Volkan Çetinkaya	509-520
Kaldırma Düzeninde Kafes Uygulaması Mehmet Cemil Kale	521-529

Jaynes-Cummings Modelinde Çiftlenim Sabitinin Kuantum Tahmini Durgun Duran	530-538
Dikey Eksenli Rüzgâr Türbinleri-Küçük Ölçekli Uygulamalar Sema Keleş Çetin, Mustafa Serdar Genç, Ferhat Daldaban	539-551
Cu Katkılı NaPO₃ Camlarının Sentez ve Karakterizasyonu Serhat Keser, Tankut Ateş, Ömer Kaygılı	552-561
Genelleştirilmiş Tetranacci Sayılarını İçeren Circulant Matrislerin Normu Üzerine Fatma Yeşil Baran, Tevfik Yetiş	562-572
Monotipik Steveniella Satyrioides Türünün Anatomik Morfolojik Ve Mikromorfolojik Özellikleri Mustafa Kemal Akbulut, Şenay Süngü Şeker, Gülcan Şenel	573-584
Türkiyede Yetişen Phedimus Stoloniferus Türünün Uçucu Kimyasal Bileşimi Ve Biyoaktivite Değerlendirilmesi Nuri Yıldırım	585-593
Döner Tepsili Kabin Tipi Kurutucuda Kavunun Kuruma Karakteristiğinin İncelenmesi Abdullah Akbulut, Halit Arat, Oğuz Arslan	594-604
Bir Bisiklet Gövdesinin Sonlu Elemanlar Yöntemiyle Statik Analizi Mehmet Erdem, Kadir Gök , Mert Tümsek , Arif Gök	605-615
Manyetik Alan Etkisi Altında Polimerik İzolatör Performans Testi Fatih Atalar, Doğan Türkay, Arif Yıldırımçakar, Aysel Ersoy Yılmaz, Mukden Uğur	616-628
Mn Katkılı ZnS Nanopartiküllerinin Yapısal ve Optik Özellikleri: Sol-Gel ve Kuantum Kimyasal Çalışmaları Asli Ayten KAYA	629-637

Araştırma Makalesi - Research Article

CNC Torna Tezgâhlarında Ayna ve Punta Basıncının Yüzey Pürüzlülüğü ve Titreşim Üzerine Etkisinin Taguchi Metodu İle Optimizasyonu

Hüseyin GÜRBÜZ^{1*}, Şehmus BADAY²

Geliş / Received: 20/09/2019

Revize / Revised: 29/11/2019

Kabul / Accepted: 29/11/2019

ÖZ

Tornalama işlemlerinde, istenmeyen yüksek değerlerdeki yüzey pürüzlülük ve titreşim değerlerini gidermek için iş parçaları tezgâha doğru bir şekilde bağlanması gerekmektedir. Bir iş parçası; uygun bir basınç ile ayna ve punta arasına bağlanmadığında, bu, onun eksenden kaçık salgılı bir şekilde dönmesine ve ölçü tamlığının bozulmasına yol açmaktadır. Bunun sonucunda, iş parçasında istenmeyen, yüksek değerlerde yüzey pürüzlülük ve titreşim değerleri meydana gelir. Bu çalışmanın amacı, Taguchi metodunu kullanarak AISI 304 paslanmaz çeliğinin tornalanmasında en düşük yüzey pürüzlülüğü ve titreşim değerlerini elde etmek için en uygun ayna ve punta basıncını tespit etmektir. İşleme deneylerinde, sabit kesme hızı, ilerleme ve kesme derinliğinde 5 farklı ayna ve punta basıncı kullanılmıştır. Deney tasarımı için Taguchi $L_{25} (5^2)$ ortogonal dizilimi seçilmiştir. En küçük en iyidir yaklaşımına göre S/N (sinyal/gürültü) oranı kullanılarak yüzey pürüzlülüğü ve titreşim değerleri için en uygun ayna ve punta basıncı belirlenmiştir. S/N oranlarına göre optimum ve en düşük titreşim değerlerini veren ayna ve punta basıncı sırasıyla 18 bar ve 5 bar iken, optimum yüzey pürüzlülük değerlerini veren ayna ve punta basıncı değerleri ise sırasıyla 18 bar ve 11 bar olarak tespit edilmiştir. Fakat en düşük yüzey pürüzlülük değeri ise ayna basıncı 18 bar ve punta basıncı 5 barda elde edilmiştir. Taguchi deney tasarımındaki S/N oranı sonuçlarına göre, yüzey pürüzlülüğü ve titreşim üzerinde ayna basıncının punta basıncından daha etkili olduğu ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak; ayna ve punta basıncı parametrelerinin optimizasyonu için Taguchi yöntemindeki faktör tasarımının; basit, sistematik ve verimli bir yöntem olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler- *Ayna ve Punta Basıncı, Yüzey Pürüzlülüğü, Titreşim, Taguchi Metodu, Optimizasyon*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: huseyin.gurbuz@batman.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-1391-172X>)

Makine Mühendisliği Bölümü, Batman Üniversitesi, Mühendislik-Mim. Fakültesi, Türkiye

²İletişim: sehmus.baday@batman.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-4208-8779>)

Makine ve İmalat Mühendisliği Bölümü, Batman Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Türkiye

Optimization of Effect of Chuck and Tailstock Pressure on Surface Roughness and Vibration with Taguchi Method in CNC Lathes

ABSTRACT

In turning operations, the workpieces must be correctly attached to the workbench to eliminate undesirable high values of surface roughness and vibration. When a workpiece is not attached with an appropriate pressure between chuck and tailstock, this will cause it to rotate eccentrically out-of-axis and deterioration of dimensional accuracy. As a result of this, undesirable high surface roughness values and vibrations in the workpiece occur. The aim of this study is to determine the optimum chuck and tailstock pressure using Taguchi method in order to obtain the lowest surface roughness and vibration values in turning of AISI 304 stainless steel. In the machining experiments, at constant cutting speed, feed and depth of cut, 5 different chuck and tailstock pressures, were used. For the experimental design, Taguchi $L_{25}(5^2)$ orthogonal array was chosen. According to the-smaller-the-better approach, optimum chuck and tailstock pressures were determined for surface roughness and vibration values using S/N (signal/noise) ratio. According to S/N ratios, the optimum and lowest vibration values were determined as 18 bar and 5 bar, respectively, while the optimum surface roughness values were determined as 18 bar and 11 bar, respectively. However, the lowest surface roughness value was obtained when the chuck pressure was 18 bar and tailstock pressure was 5 bar. According to the results of the S/N ratio in Taguchi test design, it was revealed that the chuck pressure on surface roughness and vibration was more effective than the tailstock pressure. In conclusion, it was understood that factor design in Taguchi method is a simple, systematic and efficient method for optimization of chuck and tailstock pressure parameters.

Keywords- *Chuck and Tailstock Pressure, Surface Roughness, Vibration, Taguchi Method, Optimization*

I.GİRİŞ

İmalat sektöründe gereksinim duyulan ihtiyaçların en başında, düşük yüzey pürüzlülük değerlerinde üretilen iş parçaları yer almaktadır. Talaş kaldırma işleminin amacı, sadece iş parçalarına şekil vermek değil aynı zamanda geometri, boyut bakımından da belirli bir tolerans ve doğruluk derecesine göre ideal bir yüzey kalitesinde imal etmektir [1]. Bir iş parçasının yüzey kalitesinin yüksek olması daha uzun ömürlü çalışmasına katkı sağlayarak iş parçası imalatına ayrılmış olan üretim maliyetlerinin azaltmasına yardımcı olacaktır. Aynı zamanda kaliteli işlenmiş bir yüzey, yorulma ömrünü, korozyon ve aşınma direncini önemli derecede iyileştirecektir. Fakat işleme şartları veya imalat sürecindeki diğer problemlerden kaynaklanan yüzey düzensizlikleri, istenmeyen yüzey pürüzlülüklerine sebep olmaktadır. Bu problemlerden biride titreşim (turlama) olayıdır. Titreşim olayı, kesici takım iş parçasını işlerken oluşan anlık değişimlerden dolayı oluşur [2]. İş parçaları işlenirken istenmeyen yüksek yüzey pürüzlülük değerlerinin ve titreşimlerin giderilmesinin ilk adımı iş parçalarının doğru bir şekilde tezgâha bağlanmasıyla sağlanmaktadır. Bir iş parçasının ideal punta ve ayna basıncında bağlanması, iş parçası işlenirken oluşacak salgıları, esnemeyi ve titreşim olayını azaltarak iş parçalarından istenen ideal yüzey kalitesinin elde edilmesine yardımcı olacaktır.

Son yıllarda, çeşitli malzemelerin tormalanması sonucu meydana gelen yüzey pürüzlülüğü ve titreşim üzerinde kesme parametrelerinin etkilerini belirlemek için deney tasarımı metodlarına ve analizlerine dayanan çeşitli istatistiksel ve deneysel çalışmalar yapılmıştır [3-19]. Fakat ayna ve punta basıncının titreşim ve yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkisini belirlemek için optimizasyon yapan her hangi bir deneysel ve istatistiksel çalışma yapılmamıştır. Günay ve Yücel iki farklı sertliğe sahip yüksek alaşımly beyaz dökme demirin tormalanmasında optimum yüzey pürüzlülüğünü belirlemek için Taguchi L_{18} ortogonal dizilimi kullanmışlardır. En uygun kesme koşullarını, en küçük en iyidir yaklaşımına göre hesaplanan S/N (sinyal-gürültü) oranı kullanılarak belirlemişlerdir. 62 HRc sertliğe sahip iş parçası yüzeyinden elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri üzerinde ilerlemenin etkili olduğunu, 50 HRc sertliğe sahip iş parçası yüzeyinden elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri üzerinde ise kesme hızının etkili olduğunu bulmuşlardır [3]. Rao ve Venkatasubbaiah Taguchi'nin L_9 ortogonal dizilimi ve ANOVA (varyans analizi) kullanılarak kesme parametrelerinin AA7075 çelik iş parçasının tormalanması sonucu oluşan yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Taguchi sonuçlarından ilerleme ve kesme hızının, yüzey pürüzlülüğünü etkileyen en önemli parametreler olduğunu ve düşük yüzey pürüzlülüğü için kesme parametrelerinin optimal kombinasyonun kesme hızı 1000 m/dak, ilerleme 0,2 mm/dev ve kesme derinliği 0,5 mm'de olduğunu bulmuşlardır [4]. Salvi ve ark. taguchi metodu kullanarak sert tormalama sonucu oluşan yüzey pürüzlülüğü değerlerinin analizini yapmışlardır. Yazarlar elde etmiş oldukları sonuçlarla, düşük yüzey pürüzlülüğü elde etmede ilerlemenin ve ardından kesme hızının önemli bir rol oynadığını göstermişlerdir [5]. Debnath ve ark. Taguchi yöntemi kullanarak tormalama işleminde yüzey pürüzlülüğü ve takım aşınması üzerinde kesme sıvısı koşullarının ve kesme parametrelerinin etkisini araştırmışlardır. İstenilen yüzey pürüzlülüğü ve takım aşınması için optimum kesme koşulları için yüksek kesme hızı, orta kesme derinliği, düşük ilerleme ve düşük akışlı yüksek hızlı kesme sıvısı olduğunu tespit etmişlerdir [6]. Nalbant ve ark. çalışmalarında, AISI 1030 çeliğinin tormalanması sonucu oluşan yüzey pürüzlülüğü üzerinde optimum kesme parametrelerini etkisini belirlemek için taguchi metodu kullanarak ortogonal dizilim, S/N oranı ve ANOVA uygulamışlardır. Elde etmiş oldukları sonuçlar ışığında yüzey pürüzlülüğü üzerinde en önemli etkiye sırasıyla kesici takım burun radyüsü, ilerleme ve kesme derinliği olduğunu bulmuşlardır [7]. Çetin ve ark. AISI 304L çeliğinin tormalanması sırasında kesme kuvveti ve yüzey pürüzlülüğü üzerinde kesme parametrelerinin etkisini görmek için regresyon, S/N oranı ve ANOVA analizi yapmışlardır. Yazarlar, yüzey pürüzlülüğü ($R^2>0,98$) ve kesme kuvveti ($R^2>0,97$) için elde etmiş oldukları regresyon modellerinin değerleri ile deneysel değerlerin birbirleriyle iyi uyumlu olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca yüzey pürüzlülüğünü iyileştirmede ve kesme kuvvetlerini düşürmede ilerleme ve kesme derinliğinin kesme hızından ve kesme sıvılarından daha etkili olduğunu bulmuşlardır [8]. Bagaber ve Yusoff, ANOVA kullanarak AISI 316 paslanmaz çeliğinin kuru tormalanmasında güç tüketimini minimize etmek için kesme parametrelerini optimize etmişlerdir. Çalışmalarında, güç tüketiminin minimum değerlerini en düşük kesme hızında, en yüksek ilerleme ve kesme derinliğinde elde ettiklerini vurgulamışlardır. Yüzey pürüzlülüğü üzerinde en etkili parametrelerin ilerleme ve daha sonra kesme hızının olduğunu bulmuşlardır [9]. Benzer bir çalışmada Bhattacharya ve ark. AISI 1045 çeliğinin yüksek hızda işlenmesi sırasında kesme parametrelerinin yüzey pürüzlülüğü ve güç tüketimi üzerindeki etkisinin tahmin etmek için Taguchi metodu ve ANOVA uygulamışlardır. Elde etmiş oldukları sonuçlardan kesme hızının yüzey pürüzlülüğü ve güç tüketimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu diğer kesme parametrelerin ise çok az bir etkisinin olduğunu bulmuşlardır [10]. Daha sonraki yıllarda Camposeco-Negrete,

Taguchi metodu ve ANOVA kullanarak AISI 6061 T6 alüminyum iş parçasının tormalanmasında yüzey pürüzlülüğü ve güç tüketimini en aza indirmek için kesme parametrelerin optimizasyonu yapmıştır. Yazar, tüketilen enerjiyi en aza indirmek için en önemli faktörlerin sırasıyla ilerleme, kesme derinliği ve kesme hızı olduğunu ve yüzey pürüzlülüğü değerlerini en aza indirmek için ise en önemli parametrenin ilerleme olduğunu bulmuştur [11]. Yaka ve ark. AISI 1040 çeliğinin tormalama işleminde kesme parametrelerinin yüzey pürüzlülüğü üzerinde etkisini araştırmak için Taguchi L_9 ortogonal dizilimi kullanılarak kesme parametrelerinin optimizasyonu yapmışlardır. ANOVA analizinde ilerlemenin Ra değerinde %95 güven düzeyinde etki ettiğini ve Taguchi tahmininde seçilen parametreler için yapılan tekrar deneyinde Taguchi'nin %89 güvenilirlik ile sonuç verdiği tespit etmişlerdir [12]. Akkuş AISI 4140 çeliğin tormalanması sonucu oluşan yüzey pürüzlülüğü değerleri için optimum kesme parametrelerini belirlemek üzere Taguchi L_9 ortogonal dizilim kullanarak bir çalışma gerçekleştirmiştir. Yazar, yüzey pürüzlülüğü üzerinde etkili parametrenin kesme derinliği olduğunu tespit etmiştir. ANOVA'da sırasıyla kesme derinliğinin, kesme hızının, ilerlemenin ve soğutma sıvısının Ra değerine % 95 güvenliğinde etkilediğini tespit etmiştir [13]. Yılmaz ve ark. INCONEL 718 iş parçasının yüzey pürüzlülük değerlerini tahmin etmek için Taguchi L_{16} deney tasarımını kullanmışlardır. Yaptıkları ANOVA sonucunda yüzey pürüzlülüğü üzerinde en önemli etkiye sahip parametrelerin sırasıyla kesme derinliği, kesme hızı ve daha sonra ilerlemenin olduğunu bulmuşlardır [14]. Asiltürk ve Akkuş Taguchi metodu kullanarak AISI 4140 çeliğinin sert tormalanmasında yüzey pürüzlülüğü üzerinde kesme parametrelerin etkisini belirlemişlerdir. Yazarlar, hangi kesme parametrelerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu görmek için ANOVA kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmanın sonucunda ilerlemenin yüzey pürüzlülüğü üzerinde en önemli etkiye sahip olduğunu tespit etmişlerdir [15]. Selvaraj ve ark. iki farklı paslanmaz çeliğin kuru tormalanmasında yüzey pürüzlülüğü üzerinde kesme parametrelerin etkisini görmek için taguchi metodu kullanarak optimizasyon yapmışlardır. Kesme parametrelerini, S/N oranı ve ANOVA kullanılarak optimize etmişlerdir. Kesme parametreleri arasında yüzey pürüzlülüğünü etkileyen en önemli parametrenin ilerlemenin olduğunu bulmuşlardır [16]. Selvaraj ve Chandramohan, yaptıkları çalışmada AISI 304 östenitik paslanmaz çeliğin kuru tormalama sırasındaki yüzey pürüzlülüğünü en aza indiren en uygun kesme parametrelerini bulmak için Taguchi optimizasyon yöntemi uygulamışlardır. Kesme parametrelerinin optimizasyonu için 3 seviyeli L_9 ortogonal dizilimi, S/N oranı ve ANOVA kullanmışlardır. ANOVA sonuçlarından, yüzey pürüzlülüğünü sırasıyla en çok ilerleme, kesme hızı ve kesme derinliği etkilediğini bulmuşlardır [17]. Rogov ve Siamak çalışmalarında Alüminyum Alaşım AA2024 tormalanmasında titreşim ve yüzey pürüzlülüğünün optimizasyonu için Taguchi metodu kullanmışlardır. Kesme hızı, ilerleme, kesme derinliği ve takım tutucu bağlama uzunluğu için 3 seviyeli L_9 ortogonal dizilimi ve ANOVA uygulamışlardır. ANOVA sonuçlarından yüzey pürüzlülüğü üzerinde en önemli parametrenin kesme hızı titreşim üzerinde ise takım tutucu bağlama uzunluğunun olduğunu bulmuşlardır [18]. Munawar ve ark. Taguchi metodu kullanarak AISI 1040 çeliğinin tormalanmasında kesici takım titreşimlerinin, kesici takım burun yarıçapının ve ilerlemenin yüzey pürüzlülüğü üzerinde etkilerinin optimizasyonu yapmışlardır. Giriş parametrelerin çıkış parametresi üzerindeki etkilerini görmek için 3 seviyeli L_9 ortogonal dizilimi ve ANOVA uygulamışlardır. ANOVA sonuçlarından yüzey pürüzlülüğü üzerinde sırasıyla kesici takım burun yarıçapının, titreşim genliği ve ilerlemenin önemli bir etkiye sahip olduğunu tespit etmişlerdir [19]. Kara ve ark. AISI 4140 ıslah çeliğinin tormalanmasında kesme parametrelerinin performanslarını ve optimum işleme şartlarını belirleyen bir çalışma yürütmüşlerdir. Tormalama deneyleri, Taguchi L_{16} ortogonal dizilimine göre yapmışlar ve deney sonuçlarının değerlendirilmesinde ise S/N oranını esas almışlardır. Taguchi metodu kullanılarak optimum yüzey pürüzlülüğü ve titreşim genliği değerlerini veren kontrol faktörlerini belirlemişlerdir. ANOVA sonuçlarına göre, yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkili parametrenin ilerleme (% 92,63), daha sonra sırasıyla kesme derinliği (% 2,08) ve kesme hızı (% 1,37) olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca titreşim üzerindeki etkili parametrelerin ise ilerleme (% 88,96), daha sonra sırasıyla kesme derinliği (%6,50) ve kesme hızının (% 4,54) olduğunu tespit etmişlerdir [20]. Şeremet ve Kam AISI 4140 ıslah çeliğinin tormalanmasında işleme parametrelerinin yüzey pürüzlülüğü ve takım aşınması ile ilgili literatürdeki çalışmaların genel bir değerlendirmesini yapmışlardır. Yaptıkları araştırmalar neticesinde literatürde uygulanan deneylerin birçoğunda kesme hızı, ilerleme ve kesme derinliği en etkili parametreler olduğunu tespit etmişlerdir [21]. Viswanathan ve ark. kuru ve MQL işleme şartlarında kesme parametrelerinin takım aşınması, kesme kuvvetleri, yüzey pürüzlülüğü ve kesme sıcaklığı üzerindeki etkisini belirlemek için Taguchi gri ilişkiler analizi yapmışlardır. Optimizasyon analizleri sonucunda kesme parametreleri arasında en önemli faktörün ilerleme daha sonra sırasıyla kesme derinliği ve kesme hızı olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca MQL ile işlemenin kuru işlemeye göre daha iyi sonuçlar verdiğini bulmuşlardır [22]. Benzer bir çalışmada Zaman ve Dhar tarafından gerçekleştirilmiştir. Sabit kesme parametrelerinde MQL ile işleme şartlarının kesme kuvvetleri, yüzey

pürüzlülüğü ve kesme sıcaklığı üzerindeki etkisini belirlemek için Taguchi gri ilişkiler analizi yapmışlardır. Optimizasyon sonuçlarına göre çift jet MQL mikro nozülün performansı kesme kuvvetleri, yüzey pürüzlülüğü ve kesme sıcaklığı açısından diğer işleme koşullarına göre en etkili olduğunu bulmuşlardır [23]. Kuntoğlu ve Sağlam farklı kesme parametrelerinde AISI 1050 çeliğinin tormalanması sonucu oluşan kesme kuvvetleri ve takım aşınmasını Taguchi metodu kullanarak analiz etmişlerdir. ANOVA sonuçlarına göre takım aşınması üzerinde en etkili parametrenin kesme hızı olduğunu, kesme kuvvetleri üzerinde ise en etkili parametrenin ilerleme olduğunu tespit etmişlerdir [24]. Das ve ark. Taguchi L_{27} ortogonal dizilimini yüzey pürüzlülüğü, takım aşınması ve talaş kaldırma oranının analizi için kullanmışlardır. ANOVA analizlerine göre yüzey pürüzlülüğü, takım aşınması ve talaş kaldırma oranı üzerinde en etkili parametrenin ilerleme olduğunu bulmuşlardır. Yüzey pürüzlülüğü, takım aşınması ve talaş kaldırma oranı için optimum işleme şartlarının 246,4 m/dak kesme hızı, 0,216 mm/dev ilerleme ve 0,781 mm kesme derinliği olduğunu tespit etmişlerdir [25].

Bu çalışmanın amacı ideal ve optimum yüzey pürüzlülüğü ve titreşim değerleri için ayna ve punta basıncını belirlemektir. Deneylein tasarımı ve analizinde Taguchi L_{25} ortogonal dizilim kullanılmıştır. Ayrıca ayna ve punta basıncının istatistiksel olarak önemi S/N oranlarına göre belirlenmiştir. Son olarak, yüzey pürüzlülüğü ve titreşim üzerinde ayrı ayrı ideal ayna ve punta basıncının etkileri grafik olarak verilmiştir.

II.MATERYAL VE METOT

A. İş Parçası Malzemesi

Deneylein iş parçası malzemesi olarak çapı 35 mm ve boyu 300 mm olan AISI 304 paslanmaz çeliği kullanılmıştır. Paslanmaz çeliği grubu içinde en yaygın kullanılan AISI 304 kalite paslanmaz çelik; mekanik özelliğinin, korozyon-oksidadayson direncinin, kimyasal bileşiminin, kaynak yapılabirliğinin çok iyi olması sebebiyle tercih edilir. Deneylein kullanılan iş parçasının kimyasal bileşimi ve sertlik değeri Tablo 1.'de verilmiştir.

Tablo 1. İş parçası malzemesinin kimyasal bileşimi ve sertlik değeri

% C	% Mn	% Si	% P	% S
0,070-0,024	2,0-1,45	1,00-0,39	0,045-0,036	0,030-0,029
% Ni	% N	% C0	% Cr	Sertlik
10,50-8,00	0,100-0,085	0,15(max)	19,50-17,50	215 HB

B. Kesici Takımlar ve Takım Tutucu

Deneylein AISI 304 östenitik paslanmaz çeliğinin işlenmesi için OKE kesici takım üretici firmasının tedarikçisi olan Fidan kesici takımcıdan WNMG 080408-OMM formunda P25/M25 kalitesine sahip PVD kaplamalı karbür kesici uçlar ve bu kesici uçlara uygun olan PWLNR 2525M08 takım tutucu kullanılmıştır. Kesici uç ve takım tutucu şekli Şekil 1.'de verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 1. (a) WNLNG kesici uç, (b) PWLNR 2525M08 takım tutucu

C. Takım Tezgâhı ve Kesme Parametreleri

İş parçası malzemeleri üniversal torna tezgâhında alınları tornalanıp punta delikleri açıldıktan sonra dış olumsuzlukları ortadan kaldırmak için 1 mm boyuna tornalama yapıp CNC torna tezgâhında işlenmeye hazır hale getirilmiştir. İşleme deneylerinin gerçekleştirilmesinde Yavuz Kardeşler Makine imalat atölyesinde bulunan TAKİSAWA EX-310 marka CNC torna tezgâhı kullanılmıştır. Kesme parametreleri, ISO 3685 şartları ve üretici kesici takım firmasının önerileri dikkate alınarak belirlenmiştir. İşleme deneylerinde sabit kesme hızı, ilerleme ve kesme derinliğinde beş farklı ayna ve punta basıncı kullanılmıştır. İşleme deneylerinde kullanılan kesme parametreleri, ayna ve punta basıncı değerleri Tablo 2.'de verilmiştir. Grafiklerde ayna basıncı (AB) şeklinde punta basıncı ise (PB) şeklinde kısaltılarak ifade edilmiştir.

Tablo 2. İşleme deneylerinde kullanılan kesme parametreleri

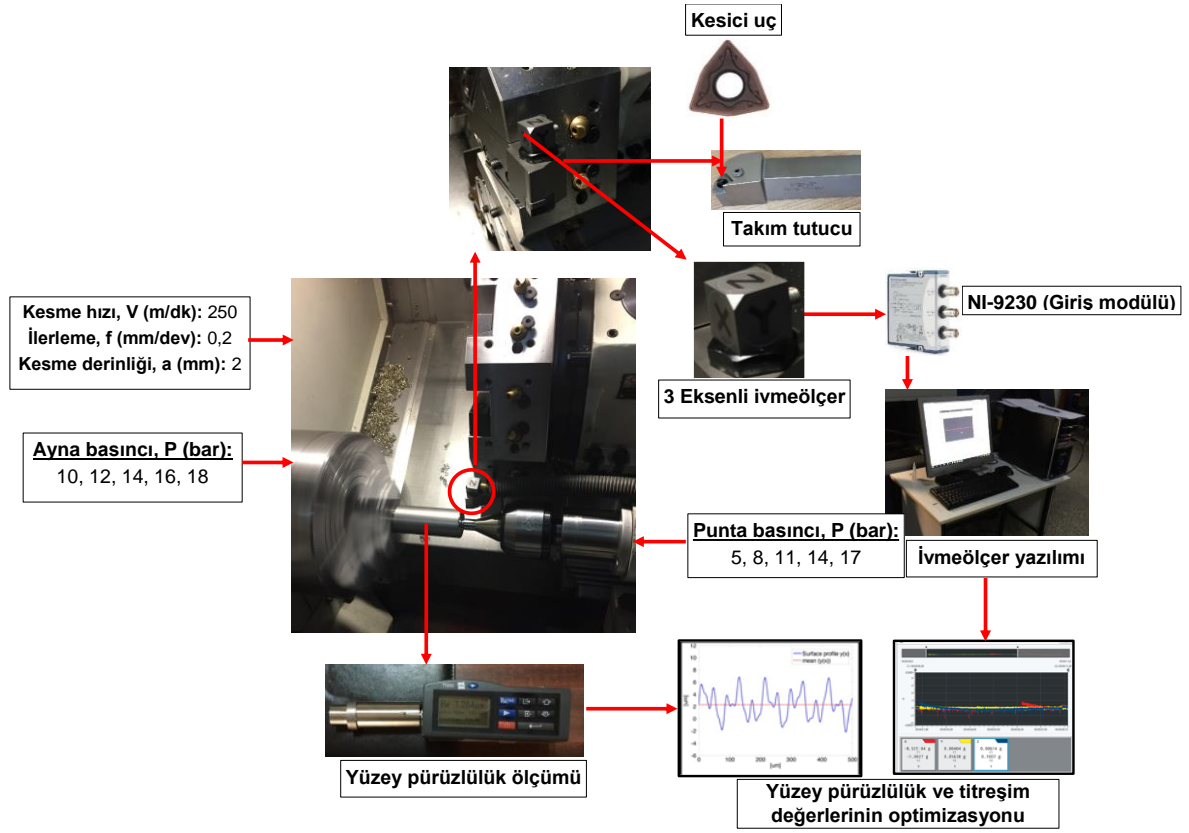
Kesme Hızı, V (m/dk)	250
İlerleme, f (mm/dev)	0,2
Kesme derinliği, a (mm)	2
Ayna Basıncı, P (bar)	10, 12, 14, 16, 18
Punta Basıncı, P (bar)	5, 8, 11, 14, 17

D. Yüzey Pürüzlülük ve Titreşim Ölçümü

İşleme deneyleri sonucu oluşan iş parçası yüzeyindeki yüzey pürüzlülükleri taşınabilir TR 200 ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Yüzey pürüzlülük değerleri, işlenmiş her bir deney numunesinin yüzeyinden 5 mm ölçme boyunda beş ayrı ölçümün aritmetik ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Tornalama işlemi sırasında oluşan iş parçasındaki titreşimler NI-9230 3 boyutlu ivmeölçer ölçüm cihazı ile bilgisayar bağlantılı bir şekilde ölçülmüş ve elde edilen ölçüm değerleri grafiklere aktarılmıştır. İşleme deneyleri, deneylerde ölçülen yüzey pürüzlülük ve titreşim ölçümleri için kurulan deney düzeneği Şekil 2'de verilmiştir.

III. DENEYSEL SONUÇLAR VE İSTATİSTİKSEL ANALİZ

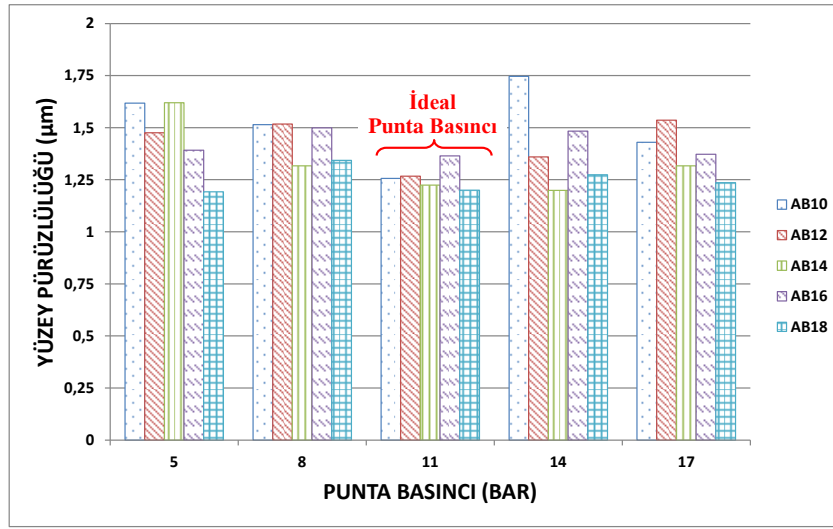
Bu deneysel çalışmada, sabit kesme parametrelerinde silindirik tornalama işlemlerinde ayna ve punta basıncının yüzey pürüzlülüğü ve titreşim değerleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. İşleme deneylerinden elde edilen deneysel sonuçlar yüzey pürüzlülük ve titreşim açısından iki alt başlıkta değerlendirilmiştir.



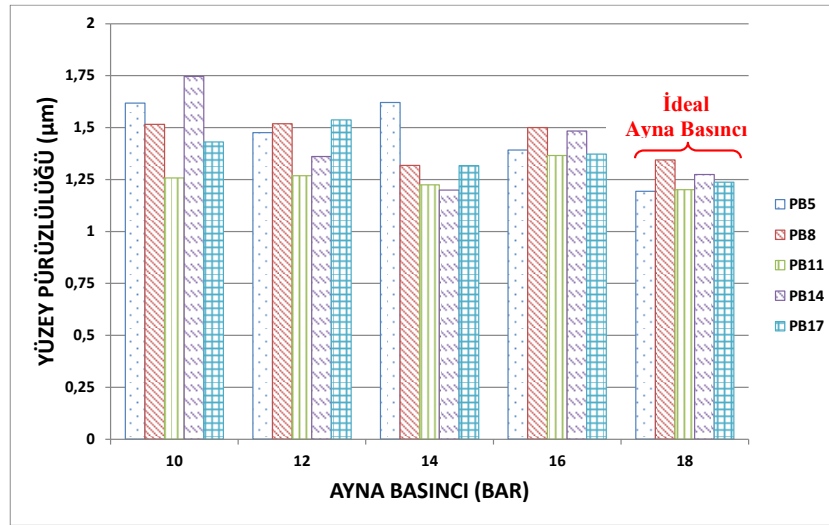
Şekil 2. Deney düzeneğinin şematik gösterimi

A. Yüzey Pürüzlülüğü ve Titreşim sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sabit kesme parametrelerinde, beş farklı ayna ve punta basıncına bağlı olarak tormalanan iş parçalarının yüzeyinden elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri Şekil 3 ve Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 3 ve Şekil 4'teki grafikler incelendiğinde ayna ve punta basıncının yüzey pürüzlülük üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. En yüksek yüzey pürüzlülük değeri punta basıncı 14 bar ve ayna basıncı 10 barda iş parçaları işlenirken en düşük yüzey pürüzlülük değeri ise punta basıncı 5 bar ve ayna basıncı 18 barda iş parçaları işlenirken elde edildiği Şekil 3'teki grafikte görülmektedir. Yüzey pürüzlülük açısından bütün ayna basınçları için ideal punta basıncının 11 bar olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4'teki grafik incelendiğinde en yüksek yüzey pürüzlülük değeri ayna basıncı 10 bar ve punta basıncı 14 bar olduğunda elde edilirken en düşük yüzey pürüzlülük değeri ise ayna basıncı 18 bar ve punta basıncı 5 barda işlenen iş parçalarının yüzeyinden elde edilmiştir. Yüzey pürüzlülük açısından bütün punta basınçları için ideal ayna basıncının 18 bar olduğu tespit edilmiştir.

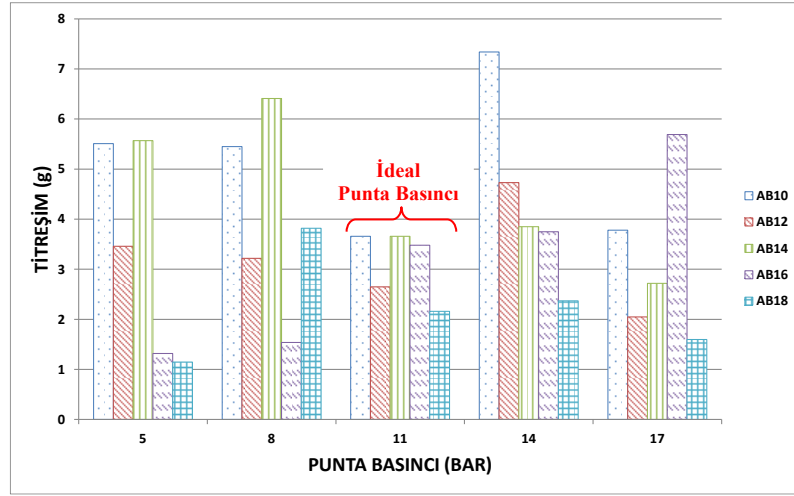


Şekil 3. AISI 304 paslanmaz çeliğinin sabit kesme parametrelerinde işlenirken punta basıncına bağlı olarak elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri

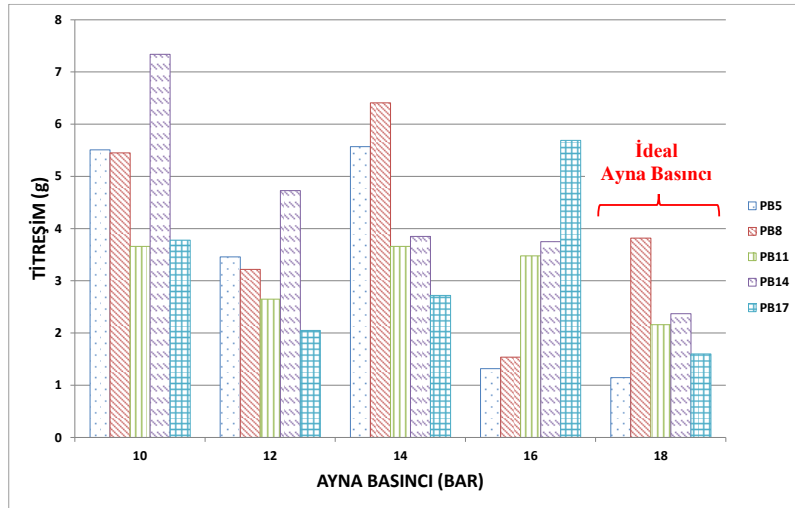


Şekil 4. AISI 304 paslanmaz çeliğinin sabit kesme parametrelerinde işlenirken ayna basıncına bağlı olarak elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri

Ayna ve punta basıncına bağlı olarak sabit kesme parametrelerinde elde edilen titreşim değerleri Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 5 ve Şekil 6'daki grafikler incelendiğinde titreşim üzerinde ayna ve punta basıncının etkili olduğu görülmektedir. Şekil 6'daki grafiğe bakıldığında en yüksek titreşim değeri punta basıncı 14 bar ve ayna basıncı 10 barda olduğunda en düşük titreşim değeri ise punta basıncı 5 bar ve ayna basıncı 18 barda iş parçaları işlenirken elde edilmiştir. Titreşim açısından bütün ayna basınçları için ideal punta basıncının 11 bar olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6'daki grafik incelendiğinde en yüksek titreşim değeri ayna basıncı 10 bar ve punta basıncı 14 bar olduğunda elde edilirken en düşük titreşim değeri ise ayna basıncı 18 bar ve punta basıncı 5 barda iş parçaları işlenirken ortaya çıktığı görülmüştür. Titreşim açısından bütün punta basınçları için ideal ayna basıncının 18 bar olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5. AISI 304 paslanmaz çeliğinin sabit kesme parametrelerinde işlenirken punta basıncına bağlı olarak elde edilen titreşim değerleri



Şekil 6. AISI 304 paslanmaz çeliğinin sabit kesme parametrelerinde işlenirken ayna basıncına bağlı olarak elde edilen titreşim değerleri

B. S/N Oranının Analizi

Taguchi metodunda deneysel verilerin analizlerinde kullanılan en temel kriter S/N oranıdır. Taguchi yönteminde "Sinyal" terimi, çıkış karakteristiği için istenen değeri (ortalama), "Gürültü" terimi ise çıkış karakteristiği için istenmeyen değeri temsil eder. Bu deneysel çalışmada, Taguchi L₂₅ ortogonal dizilim metodunda en küçük en iyi yaklaşımına göre S/N oranı denklemi kullanılmıştır. Taguchi metoduna göre en düşük yüzey pürüzlülüğü ve titreşim değerleri için gerekli olan optimum ayna ve punta basınçları S/N oranıyla tespit edilmiştir. S/N formülü aşağıda bulunan Eşitlik 1'de gösterilmiştir.

$$S/N = -10 \log \left[\left(\frac{1}{n} \right) \sum_{i=1}^n y_i^2 \right] \quad (1)$$

Burada; y_i: değişkenin ölçülen değeri (yüzey pürüzlülüğü ve titreşim), n: deney değerlerinin sayısıdır.

C. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada, ayna ve punta basınçlarının yüzey pürüzlülüğü ve titreşim üzerine olan etkileri Taguchi L_{25} ortogonal dizilimi ile optimize edilmiştir. Ayrıca S/N oranına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü ve titreşim üzerine ayna ve punta basıncının etkinliği araştırılmıştır. Deneysel tasarımda kullanılan ortogonal diziliminde giriş parametreleri olarak ayna ve punta basıncı iki faktör olacak şekilde alınmıştır. Her bir faktör için beşer seviye belirlenerek çıkış parametreleri olan yüzey pürüzlülüğü ve titreşim değerleri optimize edilmiştir. Deneysel olarak kullanılan kontrol faktörleri ve seviyeleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Kontrol Faktörler ve seviyeleri

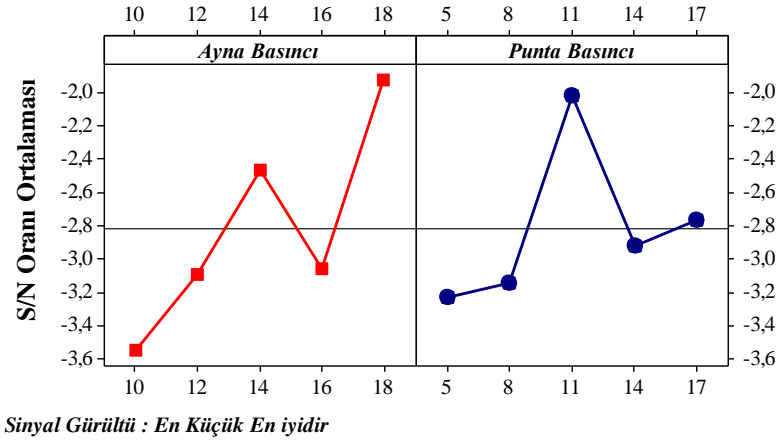
Kontrol faktörleri	Birim	Seviyeler				
		1	2	3	4	5
Ayna Basıncı	Bar	10	12	14	16	18
Punta Basıncı	Bar	5	8	11	14	17

Kontrol faktörleri ve seviyeleri ve bunlara ait yüzey pürüzlülüğü ve titreşim değerleri Tablo 4'te verilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü ve titreşim değerlerini optimum yapan ayna ve punta basıncının değerleri, L_{25} ortogonal Taguchi metodundan elde edilen S/N oranlarına göre hesaplanmıştır.

Tablo 4. Taguchi L_{25} ortogonal dizilim

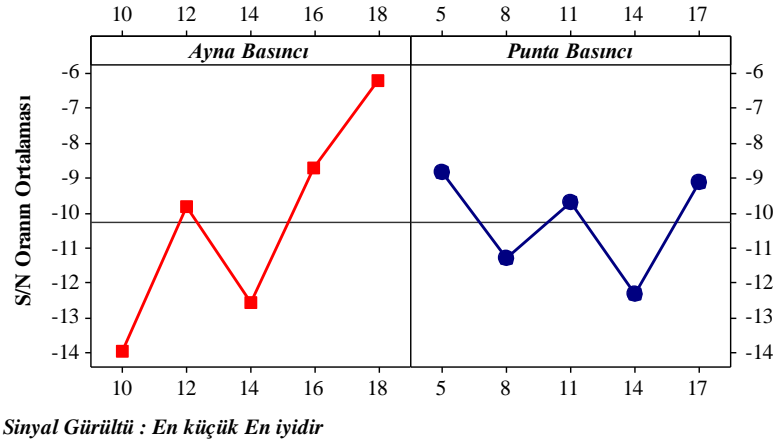
Deney No	Ayna Basıncı, Bar	Punta Basıncı, Bar	Yüzey Pürüzlülüğü, Ra (μ m)	Titreşim Genliği, g
1	10	5	1,61767	5,51
2	10	8	1,51533	5,45
3	10	11	1,257	3,66
4	10	14	1,74633	7,34
5	10	17	1,43	3,78
6	12	5	1,47567	3,46
7	12	8	1,51767	3,22
8	12	11	1,26767	2,65
9	12	14	1,36	4,73
10	12	17	1,53633	2,05
11	14	5	1,62033	5,57
12	14	8	1,31733	6,41
13	14	11	1,22433	3,66
14	14	14	1,199	3,85
15	14	17	1,31667	2,72
16	16	5	1,39167	1,32
17	16	8	1,49967	1,54
18	16	11	1,365	3,48
19	16	14	1,48333	3,75
20	16	17	1,37233	5,69
21	18	5	1,19267	1,148
22	18	8	1,34367	3,82
23	18	11	1,20067	2,16
24	18	14	1,274	2,37
25	18	17	1,23667	1,6

Ayna ve punta basıncının yüzey pürüzlülüğü ve titreşim değerleri üzerindeki etkilerini gösteren S/N oranlarının grafikleri Şekil 7 - Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 7. Yüzey pürüzlülüğü için S/N oranının ana etki grafiği

Şekil 7'deki grafik incelendiğinde S/N oranlarının en büyük ortalamasına göre optimum yüzey pürüzlülüğü değerlerini veren ayna basıncı 18 bar ve punta basıncı 11 bar olduğu görülmektedir. Diğer bir ifadeyle ayna basıncı için beşinci seviye, punta basıncı için ise üçüncü seviyedeki S/N değerleri optimum yüzey pürüzlülük değerini vermektedir.



Şekil 8. Titreşim için S/N oranının ana etki grafiği

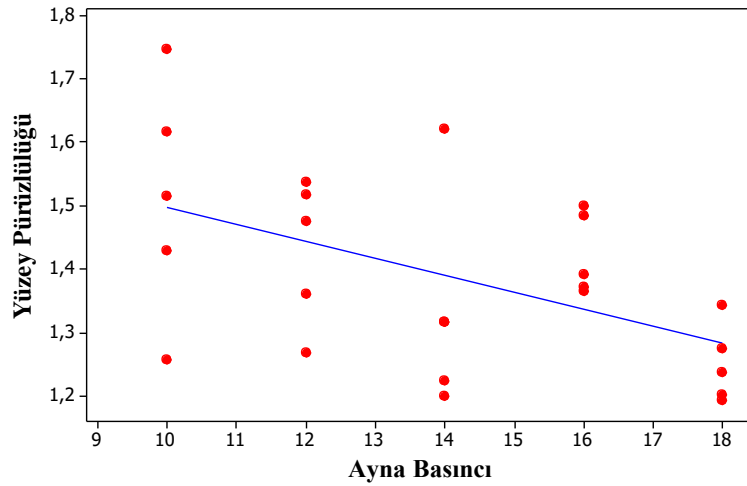
Şekil 8'deki titreşim değerlerini veren S/N grafikleri incelendiğinde ayna basıncı 18 bar ve punta basıncı 5 bar olduğu değerlerde optimum titreşim değerlerini verdiği görülmektedir. L_{25} ortogonal dizilimine göre hesaplanan S/N oranları değerleri Tablo 5.'te verilmiştir. Tablo 5.'teki S/N oranlarına göre optimum yüzey pürüzlülüğünü veren değerler ayna basıncı beşinci seviye, punta basıncı üçüncü seviye iken optimum titreşimi veren değerler ise ayna basıncı beşinci seviye, punta basıncı birinci seviye olduğu görülmektedir. Yüzey pürüzlülüğü ve titreşim değerleri için elde edilen S/N oranlarını veren Tablo 5'teki değerler incelendiğinde sıralama ve delta değerlerine göre ayna basıncının punta basıncından daha etkili olduğu anlaşılmaktadır. Etki parametresinin bir diğer göstergesi olan delta değerinin büyük olması parametrenin etkinliğinin daha fazla

olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak S/N oranlarına göre yüzey pürüzlülüğü ve titreşim üzerinde ayna basıncının punta basıncına göre daha önemli ve etkili olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5. En küçük en iyidir için S/N oranları değerleri

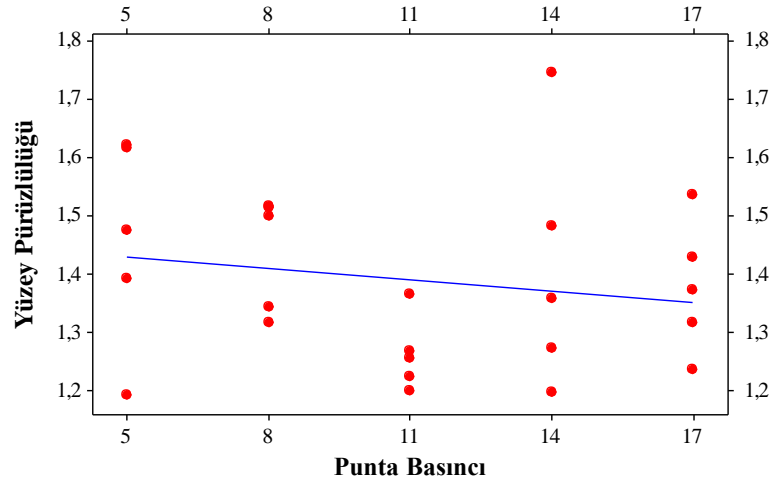
Seviyeler	Kontrol Faktörleri			
	Yüzey Pürüzlülüğü		Titreşim	
	Ayna Basıncı	Punta Basıncı	Ayna Basıncı	Punta Basıncı
1	-3,545	-3,230	-13,937	-8,826
2	-3,093	-3,143	-9,827	-11,283
3	-2,462	-2,019	-12,545	-9,705
4	-3,053	-2,924	-8,715	-12,299
5	-1,927	-2,764	-6,221	-9,132
Delta	1,618	1,211	7,716	3,473
Sıralama	1	2	1	2

Ayna basıncına göre yüzey pürüzlülüğü değerlerinin dağılımını gösteren regresyon grafiği Şekil 9'da verilmiştir.



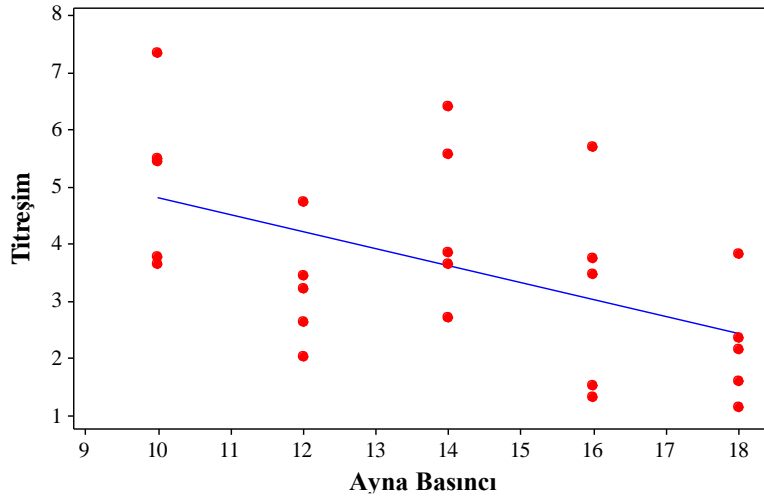
Şekil 9. Ayna basıncına göre yüzey pürüzlülük değerlerinin dağılımı

Regresyon grafiklerinde en iyi değer, lineer çizgi etrafında en yakın bir şekilde toplanan artıklardan tespit edildiği bilinmektedir. Bu yüzden Şekil 9'daki grafik incelendiğinde ayna basıncına göre optimum yüzey pürüzlülüğünü veren değer 18 bar olduğu tespit edilmiştir. Punta basıncına bağlı olarak elde edilen yüzey pürüzlülüğü değerleri dağılımını veren regresyon grafiği Şekil 10'da verilmiştir. Şekil 10'daki regresyon grafiği incelendiğinde yüzey pürüzlülüğü için en ideal punta basıncının 11 bar olduğu görülmektedir.

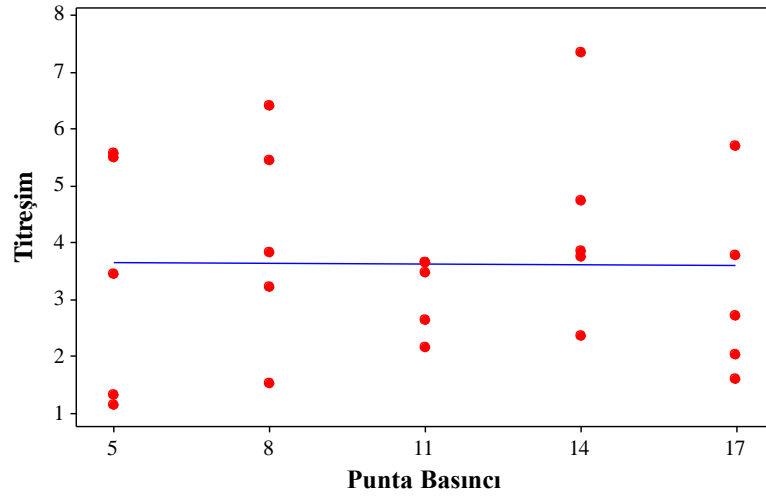


Şekil 10. Punta basıncına göre yüzey pürüzlülük değerlerinin dağılımı

Ayna ve punta basıncına bağlı olarak elde edilen titreşim değerlerinin regresyon dağılımını gösteren grafikler Şekil 11 - Şekil 12'de verilmiştir. Şekil 11'deki grafik incelendiğinde regresyon değişimlerine göre ayna basıncına bağlı olarak elde edilen titreşim değerleri için ideal ayna basıncının 18 bar olduğu görülmektedir. Punta basıncının değişimine bağlı olarak elde edilen titreşim değerlerini veren Şekil 12'deki regresyon dağılımları grafiği incelendiğinde ideal punta basıncının 11 bar olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 11. Ayna basıncına göre titreşim değerlerinin dağılımı



Şekil 12. Ayna basıncına göre titreşim değerlerinin dağılımı

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada AISI 304 çeliğinin tornalanması sonucu oluşan titreşim ve yüzey pürüzlülüğü üzerinde ayna ve punta basınçlarının etkilerini değerlendirmek ve en uygun değişken seviyelerini bulmak için S/N oranı ve Taguchi L_{25} ortogonal dizilim yöntemleri uygulanmıştır. Gerçekleştirilen deneysel ve istatistiksel çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Optimum yüzey pürüzlülük değerleri için ayna basıncı 18 bar ve punta basıncı 11 bar iken en düşük yüzey pürüzlülük değeri içinse ayna basıncı 18 bar ve punta basıncı 5 barda iken elde edilmiştir.
- Hem en düşük titreşim değeri hem de optimum titreşim değerleri için ayna basıncı 18 bar ve punta basıncı 5 bar olduğu tespit edilmiştir.
- Taguchi deney tasarımı S/N oranı sonuçlarına göre yüzey pürüzlülüğü ve titreşim üzerinde ayna basıncının punta basıncından daha etkin bir parametre olduğu ortaya çıkmıştır.
- Regresyon analizi grafiğindeki artık değerlere göre yüzey pürüzlülüğü değerleri üzerinde ideal ayna basıncı 18 bar, punta basıncı 11 bar olarak titreşim değerleri üzerinde ise ideal ayna basıncı 18 bar, punta basıncı 5 bar olduğu belirlenmiştir.
- Elde edilen sonuçlar, Taguchi metodunun başarılı bir şekilde talaşlı imalat araştırmalarında uygulanabilecek deney tasarımı ve analizi olduğunu bir kez daha göstermiştir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde her türlü katkı ve desteklerini sağlayan TÜBİTAK'a (Destekleme programı: 2209/B sanayi odaklı) ve Batman organize sanayisinde bulunan Yavuz Kardeşler Makineye teşekkür eder.

KAYNAKLAR

- [1] Nas, E., Samtaş, G., & Demir, H. (2012). CNC Frezelemede Yüzey Pürüzlülüğüne Etki Eden Parametrelerin Matematiksel Olarak Modellenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 18(1), 47-59.

- [2] Neşeli S., & Yıldız S. (2007). Tornalamada Yaklaşma Açısı ve Talaş Açısına Bağlı Tırlama Titreşimlerinin Yüze Pürüzlülüğüne Etkileri. *Politeknik Dergisi*, 10(4), 383-389.
- [3] Günay, M., & Yücel, E. (2013). Application of Taguchi method for determining optimum surface roughness in turning of high-alloy white cast iron. *Measurement*, 46(2), 913-919.
- [4] Rao, C. M., Venkatasubbaiah, K., Babu, S. P., & Srinivas, C. (2016). Optimization of surface roughness in CNC turning using Taguchi method and ANOVA. *International Journal*, 93, 1-14.
- [5] Salvi, S. B., Deshmukh, R. R., & Deshmukh, S. D. (2013). Analysis of surface roughness in hard turning by using Taguchi method. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 5(02), 365-370.
- [6] Debnath, S., Reddy, M. M., & Yi, Q. S. (2016). Influence of cutting fluid conditions and cutting parameters on surface roughness and tool wear in turning process using Taguchi method. *Measurement*, 78, 111-119.
- [7] Nalbant, M., Gökkaya, H., & Sur, G. (2007). Application of Taguchi method in the optimization of cutting parameters for surface roughness in turning. *Materials & design*, 28(4), 1379-1385.
- [8] Cetin, M. H., Ozcelik, B., Kuram, E., & Demirbas, E. (2011). Evaluation of vegetable based cutting fluids with extreme pressure and cutting parameters in turning of AISI 304L by Taguchi method. *Journal of Cleaner Production*, 19(17-18), 2049-2056.
- [9] Bagaber, S. A., & Yusoff, A. R. (2017). Multi-objective optimization of cutting parameters to minimize power consumption in dry turning of stainless steel 316. *Journal of cleaner production*, 157, 30-46.
- [10] Bhattacharya, A., Das, S., Majumder, P., & Batish, A. (2009). Estimating the effect of cutting parameters on surface finish and power consumption during high speed machining of AISI 1045 steel using Taguchi design and ANOVA. *Production Engineering*, 3(1), 31-40.
- [11] Camposeco-Negrete, C. (2013). Optimization of cutting parameters for minimizing energy consumption in turning of AISI 6061 T6 using Taguchi methodology and ANOVA. *Journal of Cleaner Production*, 53, 195-203.
- [12] Yaka, H., Akkuş, H., & Uğur, L. (2016). AISI 1040 Çeliğinin Tornalamasında Kesme Parametrelerinin Yüze Pürüzlülüğüne Etkisinin Taguchi Metodu İle Optimizasyonu. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 12(2), 283-288.
- [13] Akkuş, H. (2019). Experimental and Statistical Investigation of Surface Roughness in Turning of AISI 4140 Steel. *Sakarya University Journal of Science*, 23(5), 775-781.
- [14] Yılmaz, B., Karabulut, Ş., & Güllü, A. (2018). Performance analysis of new external chip breaker for efficient machining of Inconel 718 and optimization of the cutting parameters. *Journal of Manufacturing Processes*, 32, 553-563.
- [15] Asiltürk, I., & Akkuş, H. (2011). Determining the effect of cutting parameters on surface roughness in hard turning using the Taguchi method. *Measurement*, 44(9), 1697-1704.
- [16] Selvaraj, D. P., Chandramohan, P., & Mohanraj, M. (2014). Optimization of surface roughness, cutting force and tool wear of nitrogen alloyed duplex stainless steel in a dry turning process using Taguchi method. *Measurement*, 49, 205-215.
- [17] Selvaraj, D. P., & Chandramohan, P. (2010). Optimization of surface roughness of AISI 304 austenitic stainless steel in dry turning operation using Taguchi design method. *Journal of engineering science and technology*, 5(3), 293-301.

- [18] Rogov, V. A., & Siamak, G. (2013). Optimization of surface roughness and vibration in turning of aluminum alloy AA2024 using taguchi technique. *International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering*, 7(11), 2330-2339.
- [19] Munawar, M., Mufti, N. A., & Iqbal, H. (2009). Optimization of surface finish in turning operation by considering the machine tool vibration using Taguchi method. *Mehran University Research Journal of Engineering and Technology*, 31, 51-58.
- [20] Kara, F., Özbek, O., Kam, M., & Saruhan, H. (2017). Optimization by Taguchi method of surface roughness and vibration in turning of AISI 4140 steel. In *II. International Academic Research Congress-(INES 2017)*. Antalya, 1132-1140.
- [21] Şeremet, M., & Kam, M. (2019). AISI 4140 ıslah çeliğinin tornalama işleminde parametrelerin yüzey pürüzlülüğü ve takım aşınmasına etkisi üzerine bir değerlendirme”, *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*. 3-5 Kasım, Kocaeli, 2202-2209.
- [22] Viswanathan, R., Ramesh, S., & Subburam, V. (2018). Measurement and optimization of performance characteristics in turning of Mg alloy under dry and MQL conditions. *Measurement*, 120, 107-113.
- [23] Zaman, P. B., & Dhar, N. R. (2019). Design and evaluation of an embedded double jet nozzle for MQL delivery intending machinability improvement in turning operation. *Journal of Manufacturing Processes*, 44, 179-196.
- [24] Kuntoğlu, M., & Sağlam, H. (2019). Investigation of progressive tool wear for determining of optimized machining parameters in turning. *Measurement*, 140, 427-436.
- [25] Das, A., Patel, S. K., Hotta, T. K., & Biswal, B. B. (2019). Statistical analysis of different machining characteristics of EN-24 alloy steel during dry hard turning with multilayer coated cermet inserts. *Measurement*, 134, 123-141.

Araştırma Makalesi - Research Article

Glikoz/Hava Enzimatik Yakıt Hücresi Kullanılarak Tek Çip Üzerinde Glikoz Tayini

Samet ŞAHİN^{1,2*}

Geliş / Received: 09/10/2019

Revize / Revised: 30/10/2019

Kabul / Accepted: 30/10/2019

ÖZ

Diyabet hastalığı, kronik ve metabolik bir rahatsızlık olup günümüzde birçok insanın yaşam kalitesini etkilemekte ve giderek büyüyen bir sorun haline gelmektedir. Bu nedenle kandaki glikoz miktarının takip edilmesi ve belirlenmesi diyabet tanısı için büyük öneme sahiptir. Bu çalışmada, glikoz/hava enzimatik yakıt hücresi kullanılarak kendi kendine çalışabilen bir glikoz tayin çipi geliştirilmiştir. Enzimatik yakıt hücresinin anodu ferrosen-nafyon içeren çok duvarlı karbon nanotüpler ile modifiyeli elektrotlara glikoz oksidaz enziminin tutuklanmasıyla; katodu ise, asitle muamele edilmiş tek duvarlı karbon nanotüple modifiyeli elektrotlara bilirubin oksidaz enziminin tutuklanmasıyla hazırlanmıştır. Hazırlanan anot ve katot sırasıyla glikoz ve oksijen substratları kullanılarak elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Tek çip üzerinde hazırlanan enzimatik yakıt hücresi 0-3 mM glikoz konsantrasyonu aralığında lineer sonuç vererek 33 mV/mM hassasiyetinde glikoz tayini sağlamış ve 30 saniye gibi kısa bir sürede sonuç vermiştir.

Anahtar Kelimeler- *Biyosensör, Glikoz Oksidaz, Bilirubin Oksidaz, Enzimatik Yakıt Hücresi, Diyabet*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: samet.sahin@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-0568-4283>)

¹Biyomühendislik, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, 11230 Bilecik, Türkiye

²Biyoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, 11230 Bilecik, Türkiye

A Self-Powered Detection of Glucose Using Glucose/Air Enzymatic Fuel Cell on a Single Chip

ABSTRACT

Diabetes is a chronic and metabolic disorder that affects many people's quality of life and is becoming a growing problem. Therefore, monitoring and determining the amount of glucose in the blood is of great importance for the diagnosis of diabetes. In this study, a self-powered glucose determination was developed using glucose/air enzymatic fuel cell (EnFC) on a single chip. The anode of the EnFC is prepared by immobilizing glucose oxidase enzyme on ferrocene-nafion containing multi-walled carbon nanotube modified electrodes; the cathode, on the other hand, was prepared by immobilizing bilirubin oxidase enzyme on acid-treated single-walled carbon nanotube modified electrodes. The prepared anode and cathode were electrochemically characterized using glucose and oxygen substrates respectively. EnFC prepared on a single chip showed a linear response in the range of 0-3 mM glucose concentrations, achieving 33 mV/mM sensitivity and a response time of 30 seconds.

Keywords- *Biosensor, Glucose Oxidase, Bilirubin Oxidase, Enzymatic Fuel Cells, Diabetes*

I. INTRODUCTION

The detection of specific biomolecules (e.g. glucose) plays an important role in the diagnosis and monitoring of diseases. Furthermore, the development of a stable, cost-effective and reliable measuring system is of great importance in the medical, environmental and industrial fields [1]. Because of their fast response times, high sensitivity, high specificity, and accuracy, electrochemical biosensors are often preferred as a useful tool for the detection of such molecules [2]. Furthermore, these devices also stand out because of their suitability for miniaturization in the development of measurement systems that can be applied at the bedside and in daily life [3].

Sensitive measurement of glucose molecule is especially important for diabetic patients and recently many studies have been carried out in the literature. The most successful glucose biosensors used today are electrochemical based and they are mainly classified into two main groups, enzymatic and non-enzymatic [1]. The most common enzyme used in enzymatic biosensors is glucose oxidase (GOx) [4]. In non-enzymatic sensors, different metals such as platinum, gold and copper and recently nanomaterials are often used [5]. Electrochemical enzymatic biosensors can generally be divided into three groups. The first group of glucose sensors is based on the measurement of hydrogen peroxide released by enzymatic oxidation of glucose using amperometric methods [5]. Such biosensors have some disadvantages because they are oxygen-dependent, work at high potential, and interact with other molecules in the blood (such as uric acid, ascorbic, etc.). The second group of biosensors contains an enzyme that oxidizes glucose, as well as a redox mediator. These redox mediators reduced the effect of oxygen by capturing the electrons released from the oxidation reaction. The most important problem in this type of biosensor is that the performance of the sensor depends on multiple parameters so that the electrode configuration must be carefully selected. Finally, the third group of biosensors is the systems in which the electron transfer between the enzymes used and the electrodes is carried out by the enzyme itself. To develop such biosensors, enzymes should have their active centers near the surface of the protein shell or the enzymes must undergo some mutations [6-8]. However, these types of biosensors perform poorly among existing systems due to the measurement limit ranges.

Since the enzymatic fuel cell (EnFC) first appeared in 1964, it has continued to develop until today [9]. It is also thought that even NASA can benefit from the idea of converting organic waste into energy, such as using an implantable micro-power source or as a power source for microelectronic devices [10]. However, such fuel cells could not compete with chemical fuel cells due to performance, life and stability problems. The working principle of EnFCs is the same as that of conventional fuel cells but uses enzymes as catalysts. The electrons released as a result of enzymatic oxidation of the fuel (as a substrate) in the anode reach the cathode by an electronic circuit, and the product (usually water) is formed by the enzymatic reduction reaction (e.g. oxygen reduction) that occurs here [11]. This results in a potential difference between the two electrodes (anode and cathode).

Glucose/Air fuel cells are the most commonly used EnFCs because it is possible to make blood-fueled fuel cells using glucose and oxygen, which are readily available in the blood. Moreover, glucose/air EnFCs have recently been tested in applications such as biosensors that can provide their power in determining the amount of glucose [12]. The first example of such an application was reported in 2001 by Katz et al. [13]. This type of biosensor is based on the principle that the voltage difference between the anode and cathode changes according to the amount of glucose contained in the fuel cell. The most commonly used anode and cathode enzymes in this type of fuel cell are GOx and bilirubin oxidase (BOD) [14].

Compared to conventional biosensors, EnFC-based biosensors provide many advantages. These advantages can be listed as;

- 1- A simplified electronic system since no potentiometer is required,
- 2- Since it is a system with two electrodes instead of three, easier miniaturization and application,
- 3- A more stable structure since it is not connected to a reference electrode,
- 4- It is possible to produce cheaper sensors with printed circuit electrodes [10]

Different approaches were developed for self-powered EnFCs such as substrate-based (due to the sensitivity of the enzyme to change in substrate concentration), inhibition-based (due to the sensitivity of the enzyme to change in inhibitor concentration) and the enzyme-based (EnFCs sensitive to enzyme concentration similar to substrate effect) [15]. The most commonly used of these are EnFCs based on substrate-based EnFCs.

Micro-needle (mostly for wearable biosensor applications) [16], microfluidic [17], and printed circuit electrodes [18] were used to develop EnFCs for measuring glucose. These studies aim to measure glucose in human blood at 3-8 mmol/L, as well as to measure glucose in hyperglycemia and hypoglycemia. However, although the studies provide results in a certain sensitivity and measurement range, improvements are needed in the stability of the developed electrodes. As a result, the material to be used and the polymeric structures that will increase the stability of the sensor should be systematically studied and electrode characteristics should be determined. In this context, systems that can be applied at the bedside and make the existing technology more useful, ergonomic and simple should be developed. Recently, many EnFC-based glucose biosensors work on substrate action [12, 19-21]. However, although there are different studies, there is still a need for more improvement.

Many electron transfer mediators have been used for glucose biosensors developed for decades. The most important of such mediators are ferrocene (Fc) and its derivatives, osmium and benzoquinone [11]. Fc and its derivatives stand out among others due to their lack of toxins and their easy solubility in different solvents [22, 23]. Many different methods have been used to develop enzyme electrodes using Fc, studies with Fc-Nafion structures have shown good results [24]. Despite the good results, the problems associated with the low electrical conductivity and long-term use of the formed electrodes are the major obstacles to the commercial production of these devices.

In our recent studies, Fc-Nafion structures have been supported by carbon nanotubes (CNTs), and electrodes have been tested in EnFCs [25]. CNTs have improved the performance of the system using Fc-Nafion with its biocompatible and excellent electrical conductivity. In the system used, Fc was inserted into the Nafion by electrostatic bonding using electrochemical methods and then the GOx enzyme was immobilized using a chemical crosslinking method to form a strong π - π interaction on the walls of CNTs. In this study, a similar approach was used to construct a self-power biosensor using GOx and BOD for the glucose oxidation reaction and oxygen reduction reaction, respectively. The electrochemical characterization of GOx and BOD has been investigated and the EnFC performance and biosensor characterization was performed. It was shown that such a system could be useful for the detection of glucose, especially for hypoglycemia cases.

II. MATERIALS AND METHOD

A. Materials

All chemicals and enzymes used in this study were obtained from Sigma-Aldrich and used as received without further modification unless otherwise stated. Carbon Duo-Screen-Printed electrodes (SPE, Model: DRP-C1110) were purchased from Dropsens, Oviedo, Spain. SPE consists of a reference electrode (silver/silver ion (Ag/Ag⁺), 74 mV vs SHE, data is obtained from the manufacturer), a carbon counter electrode and dual carbon working electrode. The dimensions of the SPE electrode are 33 x 10 x 0.5 mm (Length x Width x Height) respectively. Electrodes were stored at room temperature in a dry place and no pre-treatment was applied.

B. Fabrication of Anode and Cathode

The procedure for anode preparation is previously published elsewhere [25]. Briefly, Fc-Nafion-MWCNTs solution (1 mg/ml nanomaterial, 25 mM Fc, 1 wt % Nafion in 90 % Ethanol) was first drop coated on the working electrode of SPE to yield 0.06 mg/cm² material loading. After drying at room temperature, the electrode was pre-treated using cyclic voltammetry (CV) at 50 mV/s between -0.4 – 0.4 V (vs Ag/Ag⁺) for 10 cycles. The electrode then washed and dried at room temperature. Immobilization of GOx enzyme was achieved by treating the Fc-Nafion-MWCNTs modified SPEs with 1-Pyrenebutyric acid N-hydroxysuccinimide ester (10mM in dimethylformamide) for 40 mins and then incubating with 10 mg/ml GOx solution at 4 °C for 2 h.

Finally, the electrode is rinsed with 0.1 M phosphate buffer (PBS) to remove weakly bounded enzymes and used without further treatment. The cathode was prepared using a similar enzyme crosslinking approach without the need of any pre-treatment step. Briefly, the electrodes were first coated with acid-treated single-walled CNTs (cut-SWCNTs). These cut-SWCNTs were prepared and the optimum material loading was chosen as 0.15 mg/cm². Cut-SWCNTs coated SPEs were dried at room temperature and BOD enzyme was immobilized using pyrene-crosslinking chemistry at the same conditions with the anode.

C. Electrochemical and Fuel Cell Characterization

All electrochemical measurements were carried out using 0.1 M PBS at pH 7.4 unless otherwise stated using Ivium potentiostat-galvanostat (Ivium Technologies B.V., Netherlands). The stock solution of glucose was allowed to mutarotate for minimum 24 h before use and was subsequently kept refrigerated at 4°C. Fuel cell characterization tests were performed using a resistor box (Model: RBox-408 range: 1 Ω-10 MΩ) from Lutron, USA to apply load. The output voltage was recorded via data logger (Model: ADC 24 from Pico Technology, UK). The current and power of the fuel cell were then calculated using Ohm's Law. All the measurements were carried out at room temperature. The biosensor calibration curve was obtained by connecting 200 kΩ resistance to the EnFC circuit and corresponding cell voltage was recorded for various glucose concentrations.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Anode Characterization

Incorporation of MWCNTs into Fc-Nafion films has been demonstrated previously to improve the electrical conductivity for better electron transfer and to increase the surface area for enzyme immobilization [25]. Figure 1 shows the pre-treatment step of the Fc-Nafion-MWCNTs coated SPE (0.06 mg/cm² material density) at 50 mV/s scan rate in 0.1 M PBS at pH 7.4. Increasing current values with the increasing number of scans indicate the migration of positively charged Fc accumulating into the negatively charged sulfonate groups of Nafion. This type of response is in parallel with the results in the literature [26, 27].

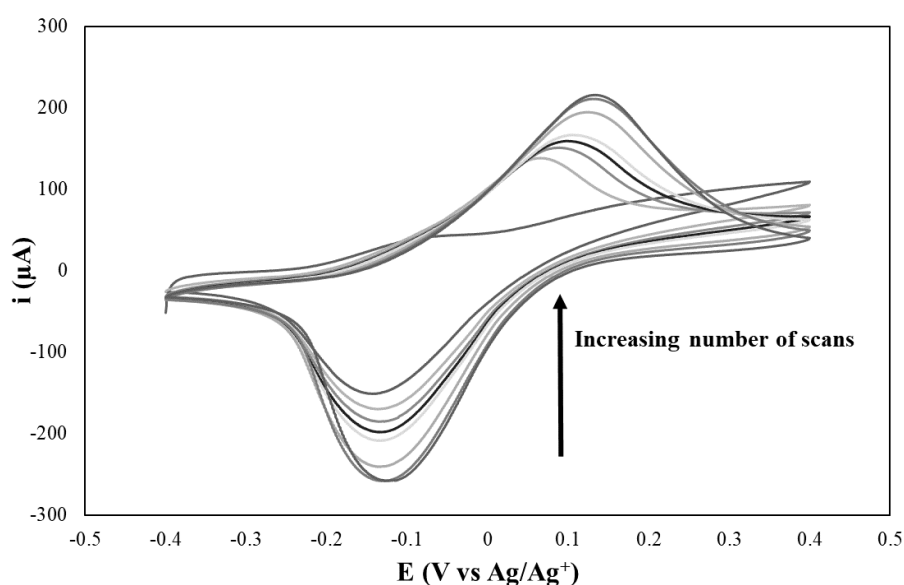


Figure 1. Pre-treatment of Fc-Nafion coated (coating amount = 0.06 mg cm⁻²) SPE at 50 mV/s, pH 7.4 (20 cycles of CV applied)

In addition to improved electrical conductivity and enhanced surface area, one of the other advantages of the pre-treatment step is to obtain stable films for enzyme immobilization. Figure 2 shows the performance and standard deviation from the mean of three independently prepared SPEs at different times to test the reproducibility of the Fc-Nafion-MWCNTs coated SPEs. The obtained results show a very little error margin

between different electrodes which indicates a good degree of reproducibility. Anodic and cathodic peak currents were obtained at 0.085 V and -0.13 V (vs Ag/Ag⁺) respectively giving a peak separation value of 45 mV suggesting a reversible electron transfer mechanism [28].

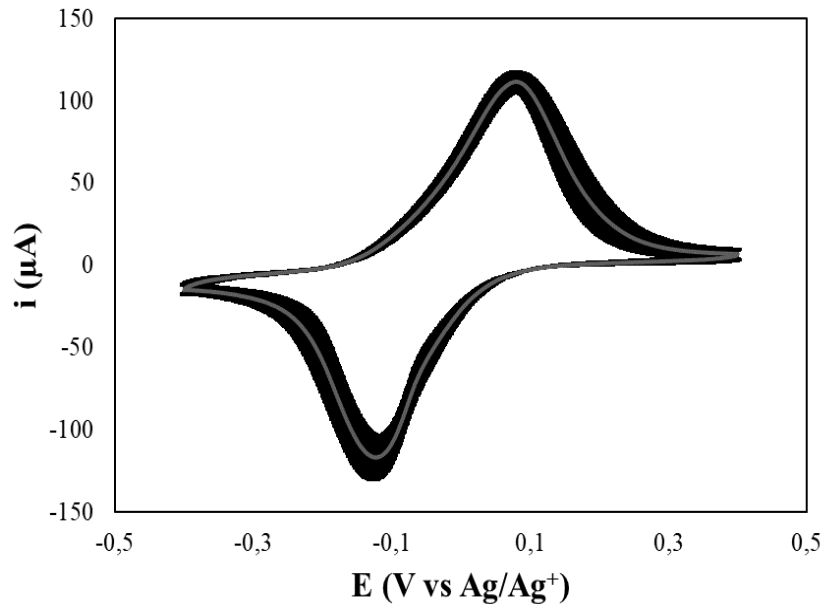


Figure 2. CVs of independently prepared Fc-Nafion-MWCNTs modified SPEs tested in 0.1 M PBS, pH 7.4. (Black error bars are sample standard deviation, n= 3 samples)

To demonstrate the enzymatic glucose oxidation reaction using the Fc-Nafion-MWCNTs modified electrode, CVs were applied before and after the GOx immobilization. The current response of the SPEs with and without the immobilization of the enzyme was then compared. Figure 3 (A) shows Fc has direct communication with enzyme before the enzyme immobilization, resulting in definitive peaks, however, after the immobilization procedure, the current response is dramatically decreased. This could be due to the immobilized enzymes on carbon restricting the mobility of ferrocene between the electrolyte and the electrode. Figure 3 (B) also shows a close-up view of the voltammogram regarding the SPE with GOx immobilized. Although small peaks regarding Fc can be seen, the current is reduced by almost 50 folds.

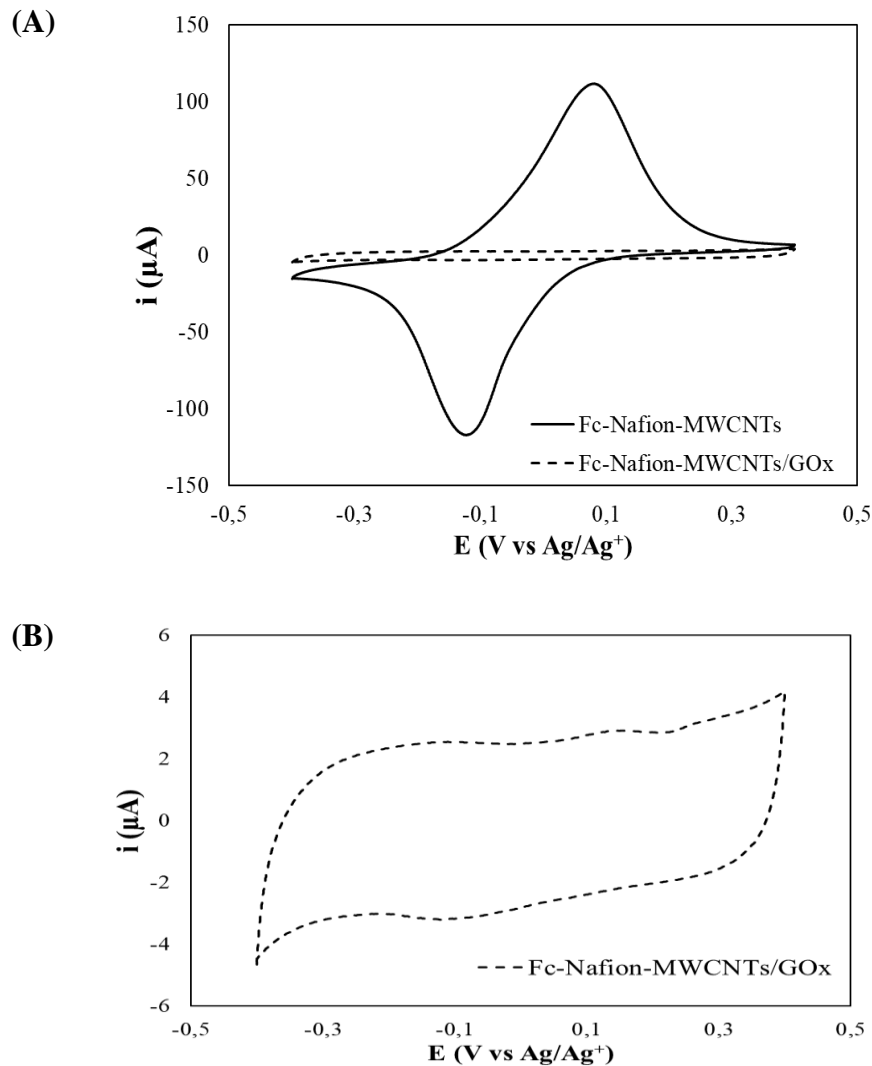


Figure 3. (A) CVs of Fc-Nafion-MWCNTs with and without GOx immobilised and (B) close-up view of the voltammogram for Fc-Nafion-MWCNTs/GOx, scan rate: 10 mV/s, electrolyte: 0.1 M PBS at pH 7.4.

Furthermore, Figure 4 demonstrates the current response of GOx immobilized SPEs in the presence of 1 mM glucose. It can be concluded that the prepared electrode is responsive to glucose due to the enzymatic oxidation of the glucose by the GOx enzyme and the electrons produced are successfully mediated via Fc. The onset potential of -0.015 V (vs Ag/Ag⁺) and peak potential of 0.15-0.20 V (vs Ag/Ag⁺) indicates the successful immobilization of the enzyme on the electrode surface and the transfer of electrons via redox mediator. The Fc-Nafion-MWCNTs/GOx on SPE is then proved to be suitable for electrochemical glucose oxidation and hence can be used as an anode in an EnFC.

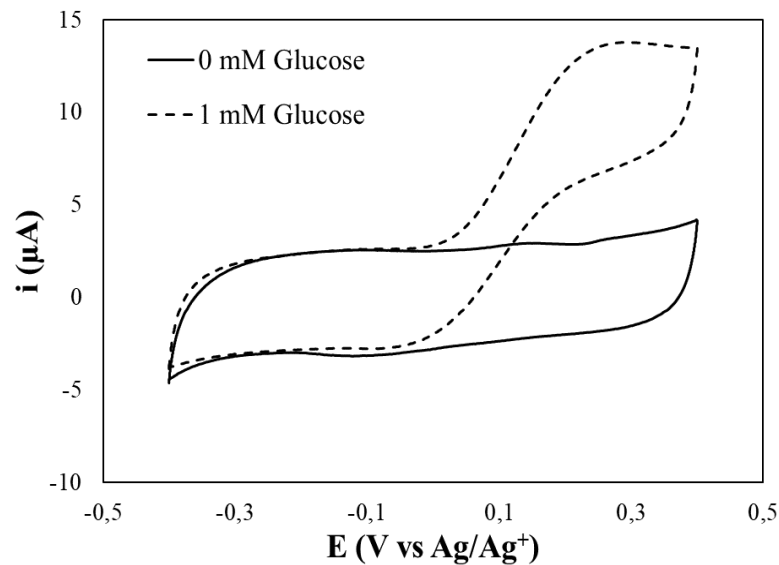


Figure 4. CVs showing the effect of glucose on electrochemical response of Fc-Nafion-MWCNTs/GOx SPEs, scan rate: 10 mV/s, electrolyte: 0.1 M PBS at pH 7.4.

B. Cathode Characterization

The cathode was prepared using cut-SWCNTs at a material loading of 0.15 mg/cm² since it was found to be the most suitable loading without causing any deformations on the electrode surface due to excessive loading of nanomaterial. Figure 5 shows the CVs of CNT modified SPE with and without the immobilized enzyme. It can be seen from the CVs that when BOD was immobilized on the electrode, the current response started to change at around 0.45 V (vs Ag/Ag⁺). This voltage value is in parallel with the reported values of oxygen reduction reaction using the BOD enzyme showing direct communication between the enzyme and electrode has been successfully achieved [29]. The current response is increased about 3-fold when BOD is immobilized on the electrode surface. This suggests that the BOD immobilized cut-SWCNT SPE can electrochemically reduce oxygen and therefore suitable to be used as the cathode in EnFCs.

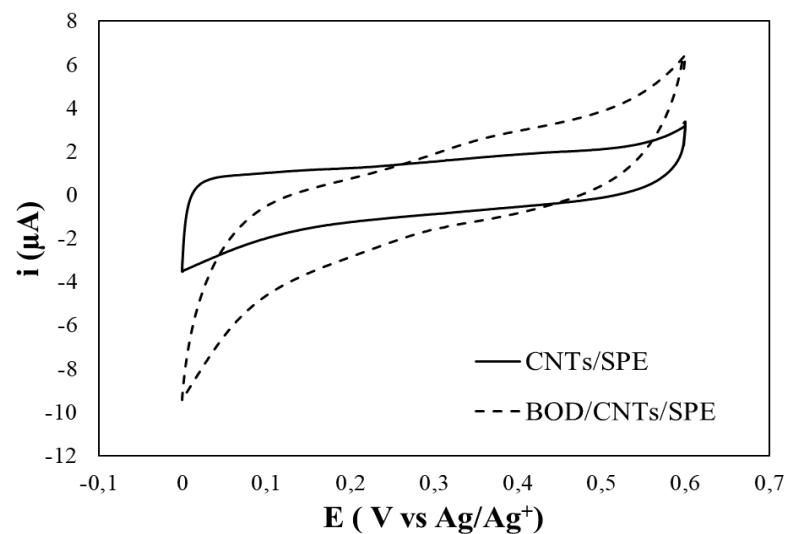


Figure 5. CVs of cut-SWCNT modified SPEs with and without BOD immobilisation, scan rate: 20 mV/s, electrolyte: 0.1 M PBS at pH 7.4.

C. EnFC Characterization and Biosensor Performance

The characterization of the EnFC has been first performed using the anode and cathode developed. First, to determine the working conditions and to determine where the power overshoot occurs, a fuel cell polarization test was conducted. Figure 6 shows the polarization curve of the EnFC prepared using Fc-Nafion-MWCNTs/GOx anode and cut-SWCNTs/BOD cathode on a dual carbon SPE chip. A solution of 1 mM glucose in 0.1 M PBS at pH 7.4 was dropped on a chip enough to cover both electrodes and polarization was obtained as explained in the methods.

The resistance of the external resistor box was changed from 10 M Ω to much lower values to find where the power overshoot occurs. Figure 6 shows that after 0.75 μ A current value, the EnFC power started to show a sharp decrease as well as the cell voltage. It was determined that the power overshoot might have happened at the resistance applied and lower to draw 0.75 μ A current or more. Therefore, a resistance value of 200 k Ω is chosen as the lowest resistance to be applied not to harm the EnFC.

The selected resistance value of 200 k Ω was then used to obtain the calibration curve of the biosensor. The EnFC was connected to 200 k Ω resistance and the glucose concentration was changed using addition-method. Figure 7 shows the cell voltage values obtained from the EnFC after 30 sec of exposure to the corresponding glucose concentrations. A linear relationship between 0-3 mM glucose concentrations was obtained with an R² value of 0.9999. The sensitivity of the biosensor response was also calculated as 33 mV/mM. It was shown that a self-powered biosensor can be designed using EnFCs without the need of any external power source. However, the linear range of the biosensor was not exactly at a range desirable for a full diagnosis. On the other hand, the sensor might be useful for the sensitive determination of glucose levels for hypoglycemia cases where patients often have glucose levels less than 3.9 mM [30].

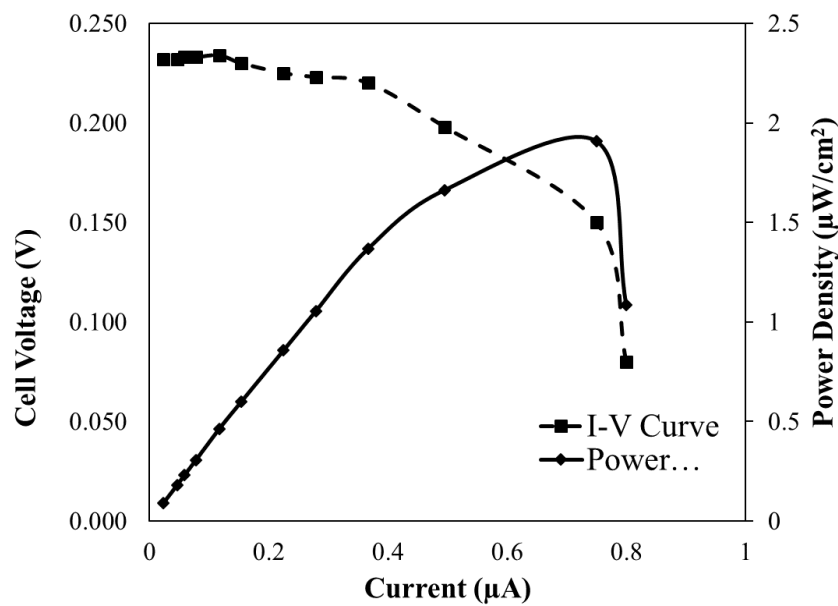


Figure 6. Polarization curve for Fc-Nafion-MWCNTs/GOx anode and cut-SWCNTs/BOD cathode contained EnFC, 1 mM glucose in 0.1 M PBS at pH 7.4.

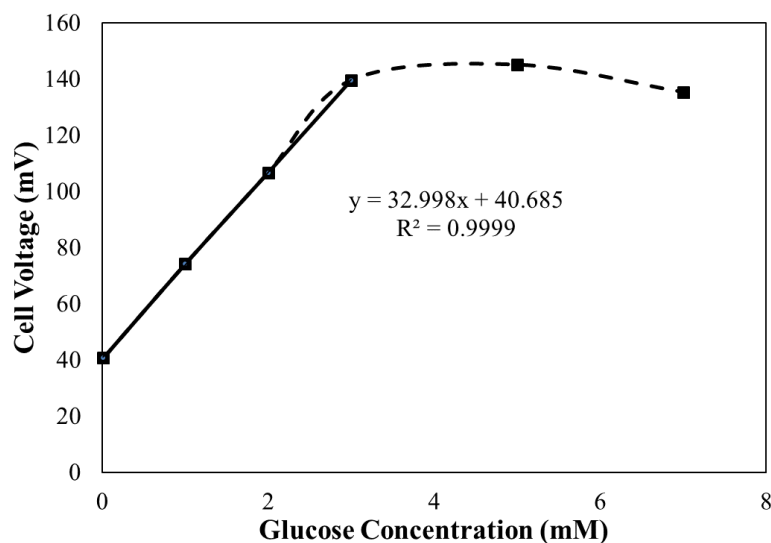


Figure 7. EnFC response to various glucose concentrations in terms of cell voltage tested in 0.1 M PBS at pH 7.4.

IV. CONCLUSION

In conclusion, a simple and sensitive self-powered glucose biosensor was constructed using a biocompatible approach for electrode fabrication. Fc-Nafion-MWCNTs and cut-SWCNTs were employed for the fabrication of anode and cathode respectively. GOx and BOD enzymes were shown to be effectively working for electrochemical oxidation of glucose and reduction of oxygen respectively. Finally, the EnFC prepared on a single chip showed a linear response in the range of 0-3 mM glucose concentrations, achieving 33 mV/mM sensitivity and a response time of 30 seconds. The prepared self-powered biosensor can be used in the determination of glucose levels for hypoglycemia cases.

ACKNOWLEDGEMENTS

This project was supported by the Scientific Research Projects Commission of Bilecik Şeyh Edebali University (Project No: 2018-01.BŞEÜ.03-11, 2019).

REFERENCES

- [1] J. Hovancová, I. Šišoláková, R. Oriňáková, and A. Oriňák, Nanomaterial-based electrochemical sensors for detection of glucose and insulin, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21 (2017) 2147-2166.
- [2] H.A. Abdulbari and E.A.M. Basheer, Electrochemical Biosensors: Electrode Development, Materials, Design, and Fabrication, *ChemBioEng Reviews*, 4 (2017) 92-105.
- [3] E.T.S.G. da Silva, D.E.P. Souto, J.T.C. Barragan, J. de F. Giarola, A.C.M. de Moraes, and L.T. Kubota, Electrochemical Biosensors in Point-of-Care Devices: Recent Advances and Future Trends, *ChemElectroChem*, 4 (2017) 778-794.
- [4] A. Heller, Miniature biofuel cells, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6 (2004) 209-216.
- [5] K. Tian, M. Prestgard, and A. Tiwari, A review of recent advances in nonenzymatic glucose sensors, *Materials Science and Engineering: C*, 41 (2014) 100-118.
- [6] M. Zhang, A. Smith, and W. Gorski, Carbon nanotube-chitosan system for electrochemical sensing based on dehydrogenase enzymes, *Analytical Chemistry*, 76 (2004) 5045-5050.

- [7] W. Pitsawong, J. Sucharitakul, M. Prongjit, T.-C. Tan, O. Spadiut, D. Haltrich, C. Divne, and P. Chaiyen, A Conserved Active-site Threonine Is Important for Both Sugar and Flavin Oxidations of Pyranose 2-Oxidase, *The Journal of Biological Chemistry*, 285 (2010) 9697-9705.
- [8] E.H. Yu, R. Prodanovic, G. Güven, R. Ostafe, and U. Schwaneberg, Electrochemical Oxidation of Glucose Using Mutant Glucose Oxidase from Directed Protein Evolution for Biosensor and Biofuel Cell Applications, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 165 (2011) 1448-1457.
- [9] A.T. Yahiro, S.M. Lee, and D.O. Kimble, Bioelectrochemistry: I. Enzyme utilizing bio-fuel cell studies, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Specialized Section on Biophysical Subjects*, 88 (1964) 375-383.
- [10] M. Zhou, Recent Progress on the Development of Biofuel Cells for Self-Powered Electrochemical Biosensing and Logic Biosensing: A Review, *Electroanalysis*, 27 (2015) 1786-1810.
- [11] I. Ivanov, T. Vidaković-Koch, and K. Sundmacher, Recent Advances in Enzymatic Fuel Cells: Experiments and Modeling, *Energies*, 3 (2010) 803.
- [12] M. Grattieri and S.D. Minter, Self-powered biosensors, *ACS sensors*, 2017)
- [13] E. Katz, A.F. Bückmann, and I. Willner, Self-powered enzyme-based biosensors, *Journal of the American Chemical Society*, 123 (2001) 10752-10753.
- [14] E.H. Yu and K. Scott, Enzymatic Biofuel Cells—Fabrication of Enzyme Electrodes, *Energies*, 3 (2010) 23.
- [15] M. Zhou and J. Wang, Biofuel Cells for Self-Powered Electrochemical Biosensing and Logic Biosensing: A Review, *Electroanalysis*, 24 (2012) 197-209.
- [16] G. Valdés-Ramírez, Y.-C. Li, J. Kim, W. Jia, A.J. Bandodkar, R. Nuñez-Flores, P.R. Miller, S.-Y. Wu, R. Narayan, and J.R. Windmiller, Microneedle-based self-powered glucose sensor, *Electrochemistry Communications*, 47 (2014) 58-62.
- [17] H. Cheng, P. Yu, X. Lu, Y. Lin, T. Ohsaka, and L. Mao, Biofuel cell-based self-powered biogenerators for online continuous monitoring of neurochemicals in rat brain, *Analyst*, 138 (2013) 179-185.
- [18] Z. Liu, B. Cho, T. Ouyang, and B. Feldman, Miniature amperometric self-powered continuous glucose sensor with linear response, *Analytical chemistry*, 84 (2012) 3403-3409.
- [19] J. Halánek, T.K. Tam, G. Strack, V. Bocharova, M. Pita, and E. Katz, Self-powered biomolecular keypad lock security system based on a biofuel cell, *Chemical Communications*, 46 (2010) 2405-2407.
- [20] J. Chen, C. Zhou, H. Liu, P. Li, Y. Song, and F. Xu, Signal Amplification of Self-Potential Biosensor for Glucose Monitoring, *Int. J. Electrochem. Sci*, 10 (2015) 9142-9153.
- [21] M. Zhao, Y. Gao, J. Sun, and F. Gao, Mediatorless glucose biosensor and direct electron transfer type glucose/air biofuel cell enabled with carbon nanodots, *Analytical chemistry*, 87 (2015) 2615-2622.
- [22] J.K. Harkness, O.J. Murphy, and G.D. Hitchens, Enzyme electrodes based on ionomer films coated on electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 357 (1993) 261-272.
- [23] P. Stepnicka, *Ferrocenes: ligands, materials and biomolecules*, John Wiley & Sons, 2008
- [24] M. Saleem, H. Yu, L. Wang, A. Zain ul, H. Khalid, M. Akram, N.M. Abbasi, and J. Huang, Review on synthesis of ferrocene-based redox polymers and derivatives and their application in glucose sensing, *Analytica Chimica Acta*, 876 (2015) 9-25.

- [25] S. Şahin, T. Wongnate, L. Chuaboon, P. Chaiyen, and E.H. Yu, Enzymatic fuel cells with an oxygen resistant variant of pyranose-2-oxidase as anode biocatalyst, *Biosensors and Bioelectronics*, 107 (2018) 17-25.
- [26] S. Dong, B. Wang, and B. Liu, Amperometric glucose sensor with ferrocene as an electron transfer mediator, *Biosensors and Bioelectronics*, 7 (1992) 215-222.
- [27] M. Vaillancourt, J. Wei Chen, G. Fortier, and D. Bélanger, Electrochemical and Enzymatic Studies of Electron Transfer Mediation by Ferrocene Derivatives with Nafion-Glucose Oxidase Electrodes, *Electroanalysis*, 11 (1999) 23-31.
- [28] F. Scholz, *Thermodynamics of electrochemical reactions*, in *Electroanalytical Methods*. 2010, Springer. p. 11-31.
- [29] M.C. Weigel, E. Tritscher, and F. Lisdat, Direct electrochemical conversion of bilirubin oxidase at carbon nanotube-modified glassy carbon electrodes, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 689-693.
- [30] J.E. Sprague and A.M. Arbeláez, Glucose counterregulatory responses to hypoglycemia, *Pediatric endocrinology reviews : PER*, 9 (2011) 463-475.

Araştırma Makalesi - Research Article

TOR Gizli Servis Tarayıcılarının Performans Karşılaştırması

Merve VAROL ARISOY ^{1*}, Ecir UĞUR KÜÇÜKSİLLE ²

Geliş / Received: 21/08/2019

Revize / Revised: 21/11/2019

Kabul / Accepted: 06/12/2019

ÖZ

TOR (The Onion Routing), kullanıcıya anonimliği sağlaması sebebiyle son zamanlarda popülerliği artan ve onion uzantılı gizli servisler tarafından sıklıkla tercih edilen bir ağ yapısıdır. Gizliliğin esas olması nedeniyle dikkatleri üzerine çeken bu ağda, her geçen gün depolanan veri miktarı artmakta bu da verilerin taranma ve analiz edilme durumlarını zorlaştırmaktadır. Bu ağda yer alan servislerin (onion uzantılı web sayfaları) taranması için çeşitli crawler yazılımları geliştirilmiştir. Yalnız, burada yapılan tarama yüzey ağında yapılan taramadan farklıdır. Çünkü TOR ağı, yüzey ağının alt katmanlarında yer almakta ve buradaki sayfalara yalnızca TOR tarayıcısı aracılığıyla ulaşılmaktadır. Geliştirilen crawler yazılımlarında bu durum dikkate alınmış ve gizliliği korumak adına, adreslere yapılan her istekte farklı düğümler üzerinden yol seçimi yapılarak veri edinimine dikkat edilmiştir. TOR ağında kullanıcıların gönderdiği her istekte farklı düğümler üzerinden geçilerek hedef adrese ulaşılması bu ağı yavaşlatmaktadır. Ayrıca, TOR üzerinden bilgi getirmeye çalışan bir crawler yazılımının performansının düşük olması da uzun süreler beklemeyi beraberinde getirir. Bu yüzden tarama ve bilgi elde etme hızı yüksek crawler yazılımları ile çalışmak, araştırmacıların analiz süreçlerini de iyileştirecektir. Bu alanda araştırma yapacak olan kişileri yönlendirmesi ve crawler yazılımlarının birbirlerine karşı olan üstün ve zayıf yönlerinin değerlendirilmesi açısından 4 farklı crawler yazılımı çeşitli kriterlere göre değerlendirilmiştir. Gerçekleştirilen çalışma, TOR web servislerinin analizini yapmak isteyen araştırmacıların ilk çıkış noktaları anlamında doğru bir crawler yazılımını seçmeleri hususunda önemli bir bakış açısı sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler- TOR, Crawler Yazılımı, Performans Karşılaştırması

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: mvarisoy@mehmetakif.edu.tr (<http://orcid.org/0000-0003-2085-1964>)

Enformatik Bölümü, Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi İstiklal Yerleşkesi 15030/BURDUR

²İletişim: ecirkucuksille@sdu.edu.tr (<http://orcid.org/0000-0002-3293-9878>)

Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Süleyman Demirel Üniversitesi, Süleyman Demirel Üniversitesi 32260 Çünür/ISPARTA

Performance Comparison of TOR Hidden Service Crawlers

ABSTRACT

TOR (The Onion Routing) is a network structure that has become popular in recent years due to providing anonymity to its users and is often preferred by hidden services. Because the privacy is essential, this network draws attention, so the amount of data stored increases day by day, making it difficult to scan and analyze. Various crawler software has been developed in order to scan the services (onion web pages) in this network. However, crawling here is different from the surface network. Because the TOR network is located on the lower layers of the surface network and the pages in TOR are accessed only through the TOR browser. In the requests made to the addresses, to protect the confidentiality, the data was obtained by selecting paths through different relays. In TOR network, reaching the target address by passing over different relays in each request, slows down it. Also, the low performance of a crawler that tries to retrieve information through TOR, brings long periods of waiting. Therefore, working with a software with high crawling and information acquisition speed, will improve the analysis process of the researchers. 4 different crawler software was evaluated according to various criteria in terms of guiding the people who will conduct research in this field and evaluating the superior and weaknesses of the crawlers against each other. The study provides an important point of view for choosing the right crawler in terms of initial starting points for the researchers want to analyze of Tor web services.

Keywords- *TOR, Crawler Software, Performance Comparison*

I. INTRODUCTION

The internet environment (www, world wide web), which contains an large amounts of data, apart from the surface network part of which general computer users are interested (such as searching, sending e-mail), consists of deep web and dark web (darknet) sections, which are not known much and which constitutes a large section of the internet. The section of the internet network that can be indexed by search engines represents the surface network. The indexing process performed here is provided by the search engines using small pieces of software called the web crawler that perform the crawling. [1].

When a crawler visit a web page, it detects all links from that page to other pages and then begins to visit these new pages. In the meantime, it sends the data obtained from the pages to the search engine and ensures that these data are indexed and stored in the search engine databases as keywords and page locations. So when an internet user writes and submits a query to the search engine, the search engine returns the pages in the database that match the word in the query [1].

The Deep Web section of the Internet, which contains more than the amount of data available on the surface network, contains web pages that are not indexed by search engines and do not link to the pages on the surface network. [1].

In the lower layers of Deep Web, there is a network structure called Dark Web (Dark Net) whose data size is not known exactly. In this network, which can be accessed by using special software such as TOR, I2P, FreeNet, data transmission is provided by providing an encrypted structure. As with the Deep Web, web pages on the Dark Web are not indexed. Anonymity is provided to users in this network by hiding their location and IP address, and the data transmitted across the network is encrypted and sent from end to end. [1]. Figure 1 gives a representation of how much area is covered by each of the Internet layers.

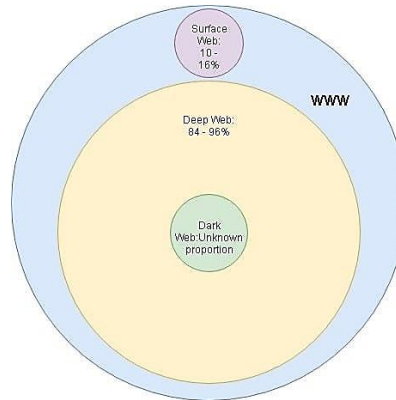


Figure 1. Layers of the internet [2]

A. What is TOR?

TOR (The Onion Router) is a network structure that hosts more than 3000 servers at different points in the world and transmits data from one end to the other by using these servers as input, intermediate and output nodes in established virtual network circuits. TOR software, which is operated by a non-profit organization, is used by people who request their transactions and identity to be kept confidential while on the internet. Therefore, this structure hosts some web pages that may constitute a crime (Such as arms trade, sensitive information trade, malware and spyware trading) as well as personal transaction movements in which the traffic on the network is requested not to be monitored. [1].

The TOR network has attracted the attention of many segments from different areas due to its privacy policy. Therefore, the amount of data it contains is increasing day by day. The need to access and process large

amounts of data accumulated here has also emerged. Analysis of the Tor network will allow situations such as to find connections between addresses, determining whether a page has been cloned or not. In addition, it is necessary to monitor Tor traffic in order to uncover illegal activities and to create related measures. For this purpose, numerous crawler software are being developed [3, 4, 5]. These softwares send requests to the seed onion address which is given them as a parameter and download the content of that address if the connection is provided. The data obtained may be in HTML or JSON format, depending on the coding format of the crawler software. In some crawler software, only the index page is obtained, while in others, the sub-pages of the onion link or other pages associated with it can be downloaded. It has been observed that among the crawler software examined, there is a software which only extracts the links on the given onion page and gives it in JSON format.

B. The Working Principle of TOR

TOR is a network structure that adds 3 types of intermediate nodes (input, intermediate, exit nodes) between the source user and the destination address during the access of a web page.

The basis of the onion routing used in the Tor network is based on the multilayered encryption of data transmitted from the source address to the destination address as it passes through the nodes within the virtual network circuit set up when the source user requests access to a web page. In order to protect confidentiality, such an encryption method is used. [6].

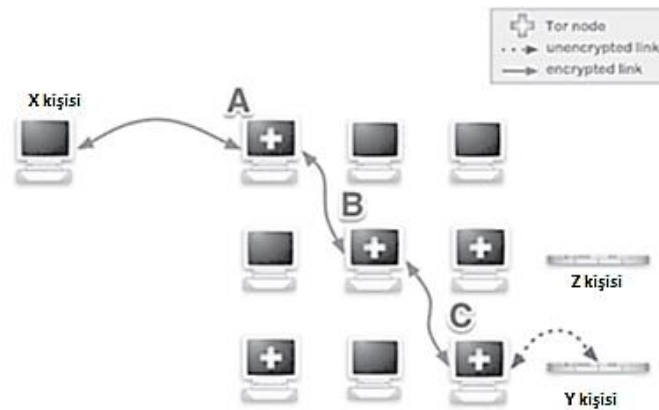


Figure 2. The working principle of TOR [6]

When the Figure 2 is examined, it can be seen that the person X communicates with the person Y in an anonymous form (by hiding the IP address and location information). Here, a virtual network circuit is created during the web page access request. In this virtual circuit, point A is the input node, point B is the intermediate node, and point C is the exit node. The nodes A, B, C selected here are randomly determined, and these nodes may change in another communication that X will make later with Y. In order to ensure confidentiality during this communication, the access request of the X person is encrypted in multi-layer and sent to node A which is the input node. At each node, one encryption layer is removed from the encrypted data and sent to the next node. Therefore, a node only recognizes and communicates with the next node. Only the last node (C, exit node) recognizes the destination address, but does not know from which source the request is made to this address. The number of nodes to be used in the transmission of data may be more than one. [1].

The aim of this study is to give superior, weaknesses, and performance comparisons of the selected crawler software. Subsequently, to provide an important point of view to the researchers who want to analyze TOR hidden services, to choose the right crawler software which is best suited to their requirements.

For this purpose, 4 different crawler software were selected. As feed address, same links were given to each agent software and the crawl conditions were examined. One of the links given here is

"torlinkbgs6aabns.onion" and the rest consists of the addresses on this page. In the following chapters, respectively, firstly literature studies are given, and then features of each crawler software and how to operate these crawlers are mentioned. Then, the findings section provides detailed information about the crawling results and performance comparisons obtained by crawlers as a result of the crawl performed.

In the fifth chapter, a general evaluation of the crawler softwares is presented and the researchers who will work in this field are guided.

II. LITERATURE

In the work of [3], a crawler software for the general evaluation of the content and the use of the English TOR ecosystem is developed. In their software, through subject and network analysis, they have characterized web pages and other linked pages which are hosted on the TOR network, in the context of their content.

In the study of [7], they proposed a new URL ranking algorithm and developed a web crawling software by applying various web mining techniques on these suggestions. Firstly, they gave feed address to their systems and then they obtained a score for the link crawled by making semantic analysis and site popularity according to the algorithm they proposed. According to the magnitude of the score they obtained, they arranged the priority of downloading the related link. They then downloaded web documents with threads running in parallel. Rather than developing web crawling software in their work, they focused on ranking the importance of the links given to this software as a feed address. Furthermore, their work has been developed for the surface network only, not including the TOR network.

In the work of [5], they presented a TOR hidden service crawling method that can monitor the status of the onion pages in the TOR network for content analysis. They developed TOR crawling software with Docker support. They also ran the TOR browser in parallel to improve crawling performance. They applied a clustering technique on the links they obtained as a result of the crawling and thus reduced the targets for crawling. Thus, they do not crawl the pages repeatedly which are with different addresses but similar content, thus improved the crawling time. Their work is mostly on proposing a method for improving crawling performance. Likewise, another study on performance belongs to [8]. In this study, they propose a method to crawl web databases faster than traditional crawlers. In their method, hundreds of threads are run over a single web crawling software on a single computer, and these threads are distributed to hundreds of proxy servers. They stated that the web crawling strategy they use greatly increases the speed of crawling and analysis and is safer than using a single web crawler thread.

In the work of [4], used a crawling software running on the TOR network by running a large number of TOR servers, to collect lists of hidden services, to classify their contents, and to calculate the number of requests. In the study of [9], they conducted a review of the features and performance comparison of various open-source crawling software such as Scrapy, Apache Nutch, Heritrix, WebSphinx. They evaluated the comparison according to criteria such as the features of the crawler software, the language in which they were written, the operating system on which they were working, their licenses, their parallel operation status, their speed and the type of link visited. Their work covers only the surface web. In this study, crawler software running on the TOR network was analyzed, but in Yadav and Goyal's study, this analysis was limited to the surface network.

In the work of [10], they conducted a study on identifying crawling software behaviour using web server access logs from five different academic sites in three countries. Based on these logs, they analyzed the effectiveness of different crawlers belongs to five search engines, including Google, AltaVista, Inktomi, FastSearch, and CiteSeer. In the analysis of browser behaviour, they considered general www (world wide web) traffic and access logs characteristics. They also evaluated the requests of the crawlers to web pages.

In the study of [11], a data collection and analysis with a crawler software based on social network analysis and content selection from web sites hosted in TOR hidden services and which support terrorism, extremists is conducted.

In the work of [12], they examined an e-commerce site that trades illegal products. Their crawler software simulates the authentication step that allows people to log into this illegal e-commerce site, and also collects data using LAMP Stack which is a web development platform.

In the study of [13], they developed a crawler software that identifying web pages which provides information about the way handmade explosives are made and that trade it. By giving crawler software some feed addresses as the initial address set, they aim to reach pages that overlap with the content in those addresses. A similar crawler software on this subject is described by [14]. Also, in the work of [15], they proposed new crawling methods that can be used on TOR; in the work of [16], they developed advanced crawling and indexing systems like LIGHTS, for use on the TOR network.

In the study of [17], they developed a crawler software that serves a search engine which aims to detect harmful content comes from suspicious websites. Their crawler software downloads the contents of web pages that are given as feed addresses, in HTML format and also by detecting the links from the web pages of these feed addresses to other pages, stores the contents of these new link pages. It then performs a scan of the presence of suspicious information on all the data obtained.

A crawler software can crawl web pages hosted on the TOR network, and also crawl on hidden databases too. In the study of [18], a semi-automatic crawler is developed which is able to crawl hidden databases and obtain data from these databases.

III. PROPERTIES OF THE CRAWLERS

This section provides detailed information about the characteristics of the crawling softwares and how they are operated. Respectively, the reviewed crawling softwares are OnionCrawler, TorBot, TorScrapper and OnionScan.

A. *OnionCrawler*

It is a scrapy spider to recursively crawl for TOR hidden services. In Table 1. , some prerequisites (libraries) to be installed before running OnionCrawler software and default usage of OnionCrawler is given.

Table 1. Prerequisites and default usage of OnionCrawler

Prerequisites	Default Usage
Torsocks	torsocks scrapy crawl OnionCrawler (By Default, No Search Terms are Set So All Crawled Websites are Scraped.)
Python 2.7	
Scrapy	
For Postgresql Support	
Python-Sqlalchemy	
Python-Psycopg2	

To customize the crawler's operating behaviour the argument/value pairs described in Table 2. can be used by adding each with a prefix '-a'. The use of the arguments given in Table 2 is accomplished by appending them to the end of the expression "torsocks scrapy crawl OnionCrawler". Some example operation modes of this crawler are given in Table 3. All operating modes of this crawler are realized by first opening the terminal screen in the ubuntu system and then writing the necessary operating modes here.

Table 2. Some argument/value pairs to customize the crawler's behaviour

Argument/Value	Usage Type	Description
inputURL=<SingleURL>	torsocks scrapy crawl OnionCrawler -a inputURL=https://onion.torproject.org	Single URL to Start Crawling
inputOnionList=<pathToOnionList>	torsocks scrapy crawl OnionCrawler -a inputOnionList=list.txt	Path to .onion URL List
inputHSProbeLog=<HSProbeLogFile>	torsocks scrapy crawl OnionCrawler -a inputHSProbeLog=hsprobe.log	Read onion Address from HS Probe Logfile
searchTerms=<SearchTerms>	torsocks scrapy crawl OnionCrawler -a inputOnionList=list.txt -a searchTerms='TOR OR onion'	Search Terms can be Logically Linked Using AND and OR Operators
caseSensitive=<trueOrFalse>	torsocks scrapy crawl OnionCrawler -a inputOnionList=list.txt -a searchTerms='TOR OR onion' -a caseSensitive=true	Activate Case Sensitivity When Searching for Terms
pipelineFile=<trueOrFalse>	torsocks scrapy crawl OnionCrawler -a inputOnionList=list.txt -a searchTerms='TOR OR onion' -a caseSensitive=true -a pipelineFile=true	Deactivate Pipeline Scraping to Filesystem
pipelinePostgres=<trueOrFalse>	torsocks scrapy crawl OnionCrawler -a inputOnionList=list.txt -a searchTerms='TOR OR onion' -a caseSensitive=true -a pipelinePostgres=true	Activate Pipeline Scraping to Postgres Database

Table 3. Other usage versions of OnionCrawler

Other Usage Versions of Crawler	
torsocks scrapy crawl OnionCrawler -a inputOnionList=list.txt -a searchTerms='TOR AND onion' -a caseSensitive=true -a pipelineFile=false -a pipelinePostgres=true	This Crawling Type Reads .onion Names from list.txt, Scrape All Crawled Websites Which Contain Both Search Terms "TOR" and "onion" (Case Sensitive) and Store in PostgreSQL Database.
torsocks scrapy crawl OnionCrawler -a inputURL=https://onion.torproject.org/ -a searchTerms="Apache Server" OR "The Tor Project" -a caseSensitive=true	This Crawling Type Reads Hidden Services from the TOR Project's List of onion Services, Search Crawled Websites for One of the Search Terms "Apache Server" or "The Tor Project" (case sensitive), and Store in Filesystem.

If the crawled links are to be stored only as a file (not in the database), the corresponding pipeline must be activated or if it is desired to be recorded in the database, this time the pipeline permission for the database should be given. An example of the "pipeline Postgres = true" specified in the first use in Table 3. , shows that the permission to save downloaded data to a database is granted. In the second use in Table 3. , "pipeline Postgres" value is assumed to be false by default because "pipeline Postgres" expression is not present and the downloaded data is saved to a file, not a database. In this case, the downloaded files are also in HTML format. In order to store scraped websites in a PostgreSQL database, the following steps has to be done primarily:

- A PostgreSQL database should be created.
- Database credentials (user name, password, database name) should be changed in setting.py file.
- The parameter "AllowOutboundLocalhost 1" in the torsocks configuration file (/etc/tor/torsocks.conf) should be uncommented. "torsocks.conf" and "setting.py" files comes with OnionCrawler software.

Its default start URL for crawling is "https://facebookcorewwi.onion". As a default no search terms are set. If the search term is entered without paying attention to case sensitivity, the crawler scans both the uppercase and lowercase versions of the respective term. For example: tor, TOR, onion, ONION etc. This crawler's general usage is shown below.

torsocks scrapy crawl OnionCrawler [-a argument1=value1] [-a argument2=value2] [...]

B. TorBot

It is a Dark Web OSINT (Open Source Intelligence Tool for the Dark Web) Tool. It crawls addresses with onion extension. Some properties of this crawler is given below:

- Gets emails from site.
- Saves crawl info to JSON file.
- Crawls custom domains.
- Checks if the link is live.
- Built-in Updater.
- Returns Page title and address with a short description about the site.

In Table 4. , some prerequisites (libraries) to be installed before running TorBot software and default usage of TorBot is given. It is also possible to operate the Torbot crawler software in different ways with the arguments given in Table 5. In order to use the Torbot crawling software, the ubuntu terminal screen should be opened first and then the usage vesion of the crawler should be typed. TorBot can be operated by adding different arguments in each operation (such as `torBot.py -h` or `torBot.py -s`) or by combining several arguments one after another. In the usage in Table 4. , an execution mode is shown in which more than one argument is added.

Table 4. Prerequisites and default usage of TorBot

Prerequisites	Default Usage
Beautifulsoup4==4.6.0	python3 torBot.py
PySocks==1.6.7	Other Usage Version
PyQt5==5.11.3	
Requests==2.20.0	
Validators==0.12.2	
Yattag==1.10.0	
Pyinstaller==3.4.0	
Ete3==3.1.1	
Requests_mock==1.4.0	
Termcolor==1.1.0	
Tor	
Python 3.x	

Table 5. Some argument/value pairs to customize the TorBot crawler's behaviour

Argument/Value	Usage Type	Description
-h, --help	torBot.py -h	Shows This Help Message and Exit
-v, --version	torBot.py -v	Shows Current Version of TorBot.
--update	torBot.py --update	Updates TorBot to the Latest Stable Version
-q, --quiet	torBot.py -q	Prevents Header from Displaying
-u URL, --url URL	torBot.py -u torlinkbgs6aabns.onion	Specifies a Website Link to Crawl, Currently Returns Links on That Page
-s, --save	torBot.py -s	Saves Results to a File in JSON Format
-m, --mail	torBot.py -m	Gets E-mail Addresses from the Crawled Sites
-e EXTENSION	torBot.py -e com	Specifies Additional Website Extensions to the List (.com or .org etc)
-l, --live	torBot.py -l	Check if Websites are Live or Not
-i, --info	torBot.py -i	Info Displays Basic Info of the Scanned Site

C. OnionScan

Since OnionScan is a Go language based application, version 1.5 of the Go language should be installed on the ubuntu system before running the crawler. Then the TOR service should started by typing "service tor restart" phrase on the terminal screen. This crawler is used with 4 different functions. At the first phase of the OnionScan software, the onion links to be crawled are added to a text file as seed address and the crawling is performed by reading the links in this file line by line. This text file includes 8658 onion links and these links can be obtained by typing a query like ".onion link list" in the tor browser or from "torlinkbgs6aabns.onion" address. The data obtained by crawling these links are saved as JSON files that have the name of each onion link in an automatically created folder at run time. These files contains the following informations:

- url of the site
- date of crawling
- Whether the web page is active
- Other onion extension links
- Whether it contains some crawl words
- SSH Key information

Furthermore, if new onion links are found during crawling, except for the onion links originally provided, these links are added to the crawl list. The first step of the OnionScan crawler is executed by writing "python onionrunner.py" phrase to the terminal screen. At every stage of the OnionScan software there is a script that serves a different purpose. Therefore, the operation of each of these scripts is separate. The first script only aims to scan onion addresses and find new onion addresses. In the second stage of the OnionScan crawler, it is checked whether there are onion extension services with the same SSH ¹key and the connection between the secret services is determined. The second step of the OnionScan crawler is executed by typing "python sshkeys.py" phrase on the terminal screen. In the third phase of the crawler, the connection between the onion services which is linked to each other, is visualized by the Gephi program. This step is executed by typing "python hidden_services_graph.py" on the terminal screen. The "gexf" file obtained as a result of the execution of this script code, is then opened with Gephi program and the connections are visualized. In the last step, it is determined whether there are clones of an onion address given as a parameter, by using Scikit-Learn library. While performing this step, it is tried to find tfidf similarity between the onion addresses previously crawled and the address given as parameter. The last step of the OnionScan software is executed by running the "clone_finder.py" script.

D. TorScraper

It is a scraper made in python with BeautifulSoup and Tor support. It scrapes onion and normal links, also save the output (web page content) in HTML format in a Output folder. Table 6. provides a list of prerequisites that should installed before the execution of this crawler and how the crawler is operated.

Table 6. Prerequisites and default usage of TorScraper

Prerequisites	Default Usage
Python3	Crawler is Executed by Entering the Project Folder on the Terminal and Typing "python3 TorScraper.py" Command.
Tor	
Beautifulsoup4==4.6.0	
PySocks==1.6.7	
Stem==1.5.4	
Tldextract	

¹ The SSH fingerprint which can be used to uniquely identify servers and devices, is a short sequence of characters that represents the larger public key of the server that is connected [19].

Before starting to install TorScraper, it is recommended to create a virtual environment in the system and install the crawler here. It has been reported that installing TorScraper in a virtual environment will help prevent conflicts with previously installed python packages throughout the system. The TOR service should be run before crawling process. Also, the onion links to be crawled should be added to a txt file under the project folder.

The data in HTML format, which is obtained as a result of crawler's execution, is saved in a folder under the project folder that is created automatically at the runtime. In addition, other links within the links given to crawler as parameters are included in the queue list, and the links that are finished scraping are removed from this list and added to the crawled list. Even if a single link is given to TorScraper as a feed link, it is seen that it can reach many links with both onion and other extensions (such as .com, .net). In this context, it is a useful crawling bot for finding a large number of new URLs.

IV. RESULTS

In this study, 4 crawlers were examined. These crawlers are OnionCrawler, TorBot, TorScraper and OnionScan. The results obtained by running each crawler are given below. According to this, Table 7. gives information about how long time each crawler completed the crawling of the target link that requested and how much data it obtains. According to this, it took more than 24 hours for the OnionCrawler software to crawl "uj3wazyk5u4hnvtk.onion", "facebookcorewwi.onion", "torlinkbgs6aabns.onion" links in Table 7. The reason for this is that, the pages of these 3 addresses have a large number of interconnected sub-web pages and that each of these pages is accessed by downloading one by one. The rationale behind this view is that during the crawling of these 3 web pages, the crawler software is in a continuous data download state and the amount of data downloaded increases gradually. Therefore, the requests sent by OnionCrawler software to these connections did not cause any freeze and there was a continuous data download.

When Table 7. is examined for TorBot crawler software, it is seen that the data at the given address could be downloaded in the longest 17 minutes. This crawler software is not downloading the whole page content as in the OnionCrawler software, but only extracting the links at the given address and writing them to a file as JSON format. For this reason, TorBot has run faster than OnionCrawler software at all given addresses. However, it was able to store less data than OnionCrawler software.

When the data of the TorScraper crawler in Table 7. is examined, it is seen that a working period of one minute is reserved for each address. This is due to the fact that each link terminates at different times, mostly for days and that the crawl takes longer than the other two crawler (OnionCrawler, TorBot) so that each link given to this crawler as a parameter is executed for one minute. When analyzed in terms of downloaded data, it is seen that the amount of data that OnionCrawler downloaded after a long operation time, was generally available in a shorter time by the TorScraper software. Therefore, TorScraper outperformed OnionCrawler. When these 3 crawling software in Table 7. are evaluated, it is understood that the software that can obtain the most amount of data is TorScraper. Because this amount of data was obtained only during the one-minute execution period. If the execution time is extended, the amount of data downloaded will also increase. Among these 3 crawler software, TorBot is the lowest performing crawler software in terms of the amount of data it can download.

Table 7. Crawling Time and Downloaded Data Amount

	Links	Crawling Time (Responding and Downloading Related Content)	Downloaded Data Amount (Web Page Contents, Links as Html and Json Format)
OnionCrawler	msydstlz2kzerdg.onion	9 sec	292.1 KB
	secmailw453j7piv.onion	6 sec	23.1 KB
	cardshopffielsxi.onion	13 min	1.1 MB
	4jcfkzkwbl6t3qq4.onion	14 sec	207.3 KB
	uj3wazyk5u4hntk.onion	Long-Term Crawling	11.4 GB
	matrixtxri745dfw.onion	23 sec	6.9 KB
	facebookcorewwi.onion	Long-Term Crawling	182.8 MB
	torlinkbgs6aabns.onion	Long-Term Crawling	43.4 KB
TorBot	msydstlz2kzerdg.onion	6 sec	200 byte
	secmailw453j7piv.onion	6 min	17 byte
	cardshopffielsxi.onion	10 min	57 byte
	4jcfkzkwbl6t3qq4.onion	5 min	57 byte
	uj3wazyk5u4hntk.onion	2 min	232 byte
	matrixtxri745dfw.onion	16 sec	56 byte
	facebookcorewwi.onion	17 min	1.1 KB
	torlinkbgs6aabns.onion	2 min	10.2 KB
TorScraper (Since Each Link Terminates at Different Times and so Crawls Take Longer, Each Link to This Crawler is Run for 1 Minute)	msydstlz2kzerdg.onion	1 min	136.1 KB
	secmailw453j7piv.onion		4.4 KB
	cardshopffielsxi.onion		1.9 MB
	4jcfkzkwbl6t3qq4.onion		4.4 MB
	uj3wazyk5u4hntk.onion		1.2 MB
	matrixtxri745dfw.onion		256.1 KB
	facebookcorewwi.onion		864.6 KB
	torlinkbgs6aabns.onion	97.7 MB	

Table 8. shows how many links Torbot crawler has detected from the addresses given to it. Accordingly, "torlinkbgs6aabns.onion" is the address containing the maximum number of sublinks. This explains why the OnionCrawler and TorScraper crawling software allocates a fairly long crawling time for "torlinkbgs6aabns.onion" link.

Table 8. The number of links detected by the Torbot crawler

	Crawled Addresses	Number of Detected URLs
TorBot	msydstlz2kzerdg.onion	4
	secmailw453j7piv.onion	0
	cardshopffielsxi.onion	1
	4jcfkzkwbl6t3qq4.onion	1
	uj3wazyk5u4hntk.onion	7
	matrixtxri745dfw.onion	1
	facebookcorewwi.onion	18
	torlinkbgs6aabns.onion	232

In Table 9. how many addresses are crawled in one minute by TorScraper crawler and how many more addresses are waiting at queues for crawling in the same time period is presented. Accordingly, during the one minute execution time, the maximum number of link was crawled in the case where the address "torlinkbgs6aabns.onion" was given as a parameter. The maximum number of link waiting to be crawled in the queue occurred when the address "uj3wazyk5u4hntk.onion" was given as a parameter.

Table 9. Number of URLs crawled and waiting to be crawled by TorScraper

		Number of URLs Crawled in 1 Min.	Pending URL in Queue in 1 Min.
TorScraper	msydstlz2kzrdg.onion	2	11
	secmailw453j7piv.onion	5	0
	cardshopffielsxi.onion	216	486
	4jcfkzkwb16t3qq4.onion	1584	19147
	uj3wazyk5u4hntk.onion	220	19212
	matrixtxri745dfw.onion	3	32
	facebookcorewwi.onion	111	5763
	torlinkbgs6aabns.onion	3698	0

A. Findings After Operating OnionCrawler

- It crawls single URL link and stores it to the file system. When this type of crawling has been done, it stores index page and other pages of the crawled website. It automatically opens a folder whose name is the onion link name that is being crawled, in the project folder.
- Also it crawls default website (<https://facebookcorewwi.onion>) in a seamlessly manner. It stores facebook pages to the file system according to every country domain. (.tr, .fr etc.)
- When "http://torlinkbgs6aabns.onion" link is crawled, a continuous waiting situation is encountered. The request to that address is not answered for a long time.
- Among the given URL addresses, there were problems in 3 addresses (uj3wazyk5u4hntk.onion, facebookcorewwi.onion, torlinkbgs6aabns.onion). In the crawlings where these addresses were given as parameters, very long waiting periods were encountered. Also, although it is seen that the tables related to the records are in the database, the contents of the tables could not be reached even if pgadmin4 was used.
- The default URL address (<https://facebookcorewwi.onion>) and each of the sublinks in this address have been crawled quickly in itself, but since the default address contains a large number of sub-addresses, reaching all the addresses one by one and crawling each one and downloading the contents of these pages has been a long time-consuming process.

B. Findings After Operating TorBot Crawler

- `python3 torBot.py -u onionlink` → when a crawl is done in this way, all links in the given URL are listed.
- `python3 torBot.py -u onionlink -s` → in this way, all links in the given URL are saved in the JSON format under the project page of the crawler.
- The control of whether a given URL is active, does not work fully.
- `python3 torBot.py -u onionlink -info` → This type of crawling operation was run smoothly.
- `python3 torBot.py -u onionlink -m` → This type of crawling operation was run smoothly.

C. Findings After Operating TorScrapper

- It can crawl faster and more detailed.
- In the determined period of operation, it crawled a large number of URL addresses in a short time and wrote these addresses to the related file.
- It was also able to write a large number of new URL addresses, which were waiting to be crawled, to the corresponding text file during its execution.

D. Findings After Operating OnionScan

When the OnionScan crawler is evaluated in general, it takes a long time to crawl all of the given onion lists and save them as a JSON file. After 24 hours of scanning, only 336 addresses were examined. Therefore, it is anticipated that it will take quite a long time to scan the entire list (8658 onion links). Although the OnionScan crawler scans the address it receives as a parameter in detail, the fact that scanning takes too long is considered a factor that diminishes the preferability of this crawler.

V. CONCLUSION

Within the scope of the study, 4 crawler software were examined. These softwares have been evaluated according to various criteria such as crawl time, amount of data downloaded, the number of detected links, count of crawled URLs and amount of the URLs waiting to be crawled in the queue. In this respect, TorScrapper, which performs the necessary download process by detecting a large number of new sublinks related to the link given as a parameter and started crawling a new link with a fast circulation, has been found to be the most performing crawling software among the examined softwares. Except of this, TorScrapper was the most trouble-free crawling software that is able to run properly, among the examined crawling software. In addition, the amount of data stored by this crawling software in one-minute execution time is higher than TorBot and OnionCrawler software. The only disadvantage of the TorScrapper software is that it requires a long time to crawl each link address due to it performs a extensive crawl. However, it is appropriate to use this scanning software when time is not a problem and web page content is wanted to be downloaded in HTML format.

TorBot software, on the other hand, is inadequate compared to other crawling software since it only determines the links in the links given as parameters and does not write the content information of these pages in HTML, JSON formats. However, since it is capable of bringing results in a short time, it can be preferred only in the situations that the researchers aiming to determine the links on the pages.

The OnionCrawler crawling software is similar to the TorScrapper software in terms of the type of data it stores (in HTML format). To be able to select the links that contain some special expressions (such as Tor, onion, bitcoin) and be able to crawl these filtered addresses, is a positive feature of OnionCrawler software. However, considering the 3 connections (“uj3wazyk5u4hntk.onion”, “facebookcorewwi.onion”, “torlinkbgs6aabns.onion”) given as a parameter, this software has a slow crawling performance so it took longer to crawl also in general, it was able to store less data than TorScrapper software. In order to be able to perform a continuous active crawl and to avoid having to re-establish a connection due to a disconnection with the requested address it would be more reasonable to prefer TorScrapper rather than OnionCrawler.

The OnionScan crawler provides more detailed analysis than the other 3 crawlers in terms of the information it provides (crawling the given links more detailed, checking if the given link has the same SSH key with the link given previous, visualizing the connection between the addresses, determining whether a given onion address has been cloned). However, because it takes days for the links to be crawled, it remains behind TorScrapper in terms of performance, even though it is a more thorough crawler than the TorScrapper. In cases such as downloading the content of the requested address in JSON format, checking whether the page content of one address exists at another address and filtering the pages that contain some special expressions, choosing the OnionScan crawling software, will be the proper choice that leads to the target. Because TorScrapper does not have the capability to provide these features.

The data obtained from this study provided an insight into the characteristics and scanning performances of the crawling softwares examined. In this respect, the study provides guidance for researchers who will be interested in the crawling and analysis process within the TOR network.

REFERENCES

- [1] AlKhatib, B., Basheer, R. (2019). Crawling the Dark Web: A Conceptual Perspective, Challenges and Implementation. *Journal of Digital Information Management*, 17(2), 51-60.
- [2] Hoelscher, P. (2018). *What is the Difference Between the Surface Web, the Deep Web, and the Dark Web?* Infosec Resources, <https://resources.infosecinstitute.com/what-is-the-difference-between-the-surface-web-the-deep-web-and-the-dark-web/#gref>, (01.12.2019).
- [3] Zabihimayvan, M., Sadeghi, R., Doran, D., Allahyari, M. (2019). A Broad Evaluation of the Tor English Content Ecosystem. In Proceedings on WebSci 2019, June 30–July 3, Boston, Massachusetts, 333-342.
- [4] Owen, G., Savage, N. (2016). Empirical analysis of Tor Hidden Services. *IET Information Security*, 10(3), 113-118.
- [5] Park, J., Mun, H., Lee, Y. (2018). Improving Tor Hidden Service Crawler Performance. In 2018 IEEE Conference on Dependable and Secure Computing (DSC), 10-13 December, Kaohsiung, Taiwan, 1-8.
- [6] Casenove, M., Miraglia, A. (2014). Botnet over Tor: The illusion of hiding. In 2014 6th International Conference On Cyber Conflict, 3-6 June, Tallinn, Estonia, 273-282.
- [7] Pundhir, S., Rafiq, M. Q. (2011). Performance Evaluation of Web Crawler. In IJCA Proceedings on International Conference on Emerging Technology Trends (ICETT), 43-46.
- [8] Achsan, H. T. Y., Wibowo, W. C. (2014). A Fast Distributed Focused-Web Crawling. *Procedia Engineering*, 69, 492-499.
- [9] Yadav, M., Goyal, N. (2015). Comparison of Open Source Crawlers-A Review. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 6, 1544-1551.
- [10] Dikaiakos, M., Stassopoulou, A., Papageorgiou, L. (2003). Characterizing Crawler Behavior from Web Server Access Logs. In E-Commerce and Web Technologies, 2-5 September, Prague, 369-378.
- [11] Zulkarnine, A. T., Frank, R., Monk, B., Mitchell, J., Davies, G. (2016). Surfacing collaborated networks in dark web to find illicit and criminal content. In 2016 IEEE Conference on Intelligence and Security Informatics (ISI), 28-30 September, Tucson, AZ, 109-114.
- [12] Baravalle, A., Lopez, M. S., Lee, S. W. (2016). Mining the Dark Web: Drugs and Fake Ids. In 2016 IEEE 16th International Conference on Data Mining Workshops (ICDMW), 12-15 December, Barcelona, 350-356.
- [13] Kalpakis, G., Tsikrika, T., Iliou, C., Mironidis, T., Vrochidis, S., Middleton, J., Williamson, U., Kompatsiaris, I. (2016). Interactive Discovery and Retrieval of Web Resources Containing Home Made Explosive Recipes. In International Conference on Human Aspects of Information Security, Privacy, and Trust, 17 - 22 July, Toronto, 221-233.
- [14] Iliou, C., Kalpakis, G., Tsikrika, T., Vrochidis, S., Kompatsiaris, I. (2016). Hybrid Focused Crawling for Homemade Explosives Discovery on Surface and Dark Web. In 2016 11th International Conference on Availability, Reliability and Security (ARES), 31 August-2 September, Salzburg, 229-234.
- [15] Zhang, Y., Zeng, S., Huang, C., Fan, L., Yu, X., Dang, Y., A Larson, C., Denning, Roberts, N., Chen, H. (2010). Developing a Dark Web collection and infrastructure for computational and social sciences. In

- 2010 IEEE International Conference on Intelligence and Security Informatics, 23-26 May, Vancouver, BC, 59-64.
- [16] Ghosh, S., Das, A., Porras, P., Yegneswaran, V., Gehani, A. (2017). Automated Categorization of Onion Sites for Analyzing the Darkweb Ecosystem. In Proceedings of the 23rd ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining, August 2017, Halifax, Nova Scotia, 1793-1802.
- [17] Pannu, M., Kay, I., Harris, D. (2018). Using Dark Web Crawler to Uncover Suspicious and Malicious Websites. In International Conference on Applied Human Factors and Ergonomics, 21-25 July, Orlando, Florida, 108-115.
- [18] Raghavan, S., Garcia-Molina, H. (2001). Crawling the Hidden Web. In Proceeding VLDB '01 Proceedings of the 27th International Conference on Very Large Data Bases, 11 - 14 September, San Francisco, CA, 129-138.
- [19] Seitz, J. (2016). *Dark Web OSINT with Python Part Two: SSH Keys and Shodan on Automating OSINT*. Automating OSINT, <http://www.automatingosint.com/blog/2016/08/dark-web-osint-with-python-part-two-ssh-keys-and-shodan/>, (28.07.2019).

Araştırma Makalesi/ Research Article

Yüzey Yanıt Metodolojisi Kullanılarak Sarı Karpuz Suyunun Bazı Biyoaktif, Duyusal ve Mikrobiyolojik Özelliklere Termosonikasyonun Etkisi

Seydi YIKMIŞ^{1*}

Geliş / Received: 30/04/2019

Revize / Revised: 12/11/2019

Kabul / Accepted: 12/11/2019

ÖZ

Bu çalışmada, ılımlı ısı ile bir ultrasound işlemi olan termosonikasyonun sarı karpuz suyuna uygulanması ve proses koşullarının yüzey yanıt metodu kullanılarak optimizasyonu hedeflenmiştir. Bu amaçla, sarı karpuz suyu üretilmiş ve örnekler 26 kHz frekansta, farklı sıcaklıklarda (30, 35, 40, 45 ve 50 ° C), farklı zamanlarda (2, 4, 6, 8 ve 10 dakika) ve farklı genliklerde (%40, %45, %50, %55 ve %60) termosonikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Toplam fenolik madde (TPC), toplam flavonoid madde (TFC), toplam antioksidan kapasite (1,1-difenil -2- pikrilhidrazil (DPPH), kuprik iyon indirgeme antioksidan kapasite (CUPRAC)) ve renk değerleri (L^* , a^* ve b^*) proses koşullarının optimizasyonu için değerlendirilmiştir. Aynı zamanda, pastörize sarı karpuz suyu (PW) ile işlenmemiş sarı karpuz suyu (C) arasındaki farklar incelenmiştir. Optimizasyonun sonunda, sarı karpuz suyu örneklerinin mikrobiyal güvenliği ve duyusal özellikleri değerlendirildi. Çalışma sonucunda, sarı karpuz suyu için termosonikasyon uygulanmış maksimum optimizasyon değerleri 38,3 ° C, 5,6 dakika ve 50,5 amplitüde olmuştur. Optimizasyonun sonunda, CUPRAC (0,214 mg TEAC/mL), DPPH (0,123 mg TEAC/mL), toplam flavonoid madde (41,28 mg CE/L) ve toplam fenolik madde (104,30 mg GAE/L) olarak belirlendi. Termosonikasyonla işlem görmüş sarı karpuz suyunun mikrobiyal değerler açısından güvenli olduğu bulundu ve panelistler tarafından en çok tercih edildiği tespit edildi. Sonuç olarak, sarı karpuz suyu üretiminde termosonikasyon teknolojisi başarıyla kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler- Sarı Karpuz Suyu, Termosonikasyon, Toplam Fenolik Madde, Toplam Flavonoid Madde, Tepki Yüzeyi Metodolojisi

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: syikmis@nku.edu.tr, (<https://orcid.org/0000-0001-8694-0658>)
Department of Nutrition and Dietetics, Tekirdağ Namık Kemal University, Tekirdağ, Turkey

Effect of Thermosonication on Some Bioactive, Sensory Analysis and Microbiological Properties of Yellow Watermelon Juice Using Response Surface Methodology

ABSTRACT

In this study, the application of thermosonication, which is a moderate ultrasound process, on yellow watermelon juice and targeted optimization of the process conditions was completed using the surface response method. For this purpose, yellow watermelon juice was produced and thermosonication at different temperatures (30, 35, 40, 45 and 50 °C), different times (2, 4, 6, 8 and 10 min) and different amplitudes (40%, 45%, 50%, 55% and 60%) at 26 kHz frequency was applied to the samples. Total phenolic content (TPC), total flavonoid content (TFC), total antioxidant capacity (1,1-diphenyl- 2-picrylhydrazyl (DPPH), cupric reducing antioxidant capacity (CUPRAC)), and color values (L^* , a^* and b^*) were evaluated for optimization of process conditions. At the same time, the differences between pasteurized yellow watermelon juice (PW) and a control (C) of untreated yellow watermelon juice were investigated. At the end of the optimization, microbial safety and sensory properties of the yellow watermelon juice samples were evaluated. As a result of the study, the maximum optimization values for the yellow watermelon juice, with thermosonication applied, were 38.3 °C, 5.6 minutes and 50.5 amplitude. At the end of optimization, CUPRAC (0.214 mg TEAC/mL), DPPH (0.123 mg TEAC/mL), total flavonoid content (41.28 mg CE/L), and total phenolic content (104.30 mg GAE/L) were determined. Thermosonication-treated yellow watermelon juice was found to be safe in terms of microbial values and was most preferred by panelists. As a result, thermosonication technology was successfully used for yellow watermelon juice production.

Keywords- *Yellow Watermelon Juice, Thermosonication, Total Phenolic Content, Total Flavonoid Content, Response Surface Methodology*

I. INTRODUCTION

In epidemiological studies, it is thought that the consumption of fruits and vegetables reduces the risk of many diseases due to bioactive substances [1]. Watermelon (*Citrullus lanatus*) has intense red color, sweet taste and excellent nutritional and functional properties. Some phenolic compounds include antioxidants, lycopene, B vitamins, phosphorus, potassium, magnesium, calcium and iron, citrulline and arginine. [2-4]. Therefore, watermelon and its products have large commercial volume as a functional food. About 93% of the total weight of watermelon is water. For this reason, fruit juice is one of the most suitable products for processing watermelon. However, watermelon is a heat-sensitive fruit because its quality and taste are affected by heat or long-time exposure to the atmosphere. The typical disturbing odor seen after heating watermelon juice is an industrial problem. High temperature sterilization in fruit juice processing can affect the aroma of watermelon juice [5, 6]. However, thermal processes are effective in preventing microbial load. Heat treatment also causes biochemical changes, nutritional losses, undesirable reactions, changes in product quality and high energy consumption. Today, consumer demand for functional foods is increasing. These products are expected to have excellent sensory and nutritive properties produced by alternative technologies to thermal processing [7, 8].

Ultrasonication was defined as a potential technology to meet the 5 log reduction requirements of the US Food and Drug Administration (FDA) related to microorganisms in fruit juices [9]. Research showed that it is a good alternative to thermal methods and has minimal impact on the quality of fruit juices [10, 11]. In ultrasound treatment, the effects of enzymes and microorganism inactivation are explained mainly in two cases. In terms of physical events, acoustic cavitation is the result of micro-jets and shock waves. In terms of chemical events, the formation of free radicals from the sonolysis of water vapor is a result of the collapse resulting from cavitation [12, 13]. However, antimicrobial agents are used in combination with applications such as pressure and temperature to increase the efficiency of ultrasound therapy. One of these applications is the thermosonication (TS) process which is used with moderate temperatures. It is a useful technology to increase microbial and enzymatic inactivation rates and also to increase product shelf life and to preserve nutrient content [8]. Many researchers have found that jamun [14], apple [15], grapefruit [16], carrot [17], orange [18] and mosambi [19] have least loss of quality and nutritional value of fruit juices.

Response surface methodology (RSM) is a mathematical and statistical procedure that is commonly applied for optimization studies and especially in food processing. The main purpose is optimization with the response surface method; meaningful results can be obtained by combining the interactions of many independent variables with one or more target data [20-22].

Limited information about thermosonication was found in the literature about the effects on watermelon juice and bioactive compounds [2]. However, no study of the effect of thermosonication treatment on the color and bioactive components of yellow watermelon juice, its sensory properties, and microbial safety was found in the literature. The aim of this study is to optimize the total phenolic content, total flavonoid content, total antioxidant and color values of yellow watermelon juice, which is thought to be higher in terms of bioactive components, using the surface response method. At the same time, sensory properties and microbial safety of pasteurized yellow watermelon juice and untreated yellow watermelon juice were compared.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Juice sample preparation

Fresh yellow watermelon was collected from a local producer (Tekirdag, Turkey) and kept at 4 °C until experiments were carried out. Shells, stalks, seeds and ripened parts were discarded. A crushing process blender (Waring Commercial Blender Model HGB2WTS3, USA) was used to remove the juice which was then filtered through a sterilized double layer muslin cloth. Freshly extracted fruit juice was mixed with a vortex and selected as control (C) and sterilized and filled into 100 ml airtight bottles. A bottle was pasteurized at 90 °C in a water bath (Wisd-Model WUC-D06H, Daihan, Wonju, Korea) for 10 seconds and cooled to 20 °C, and selected as pasteurized yellow watermelon juice (PW). Other samples were treated with ultrasound. In the study, the UP200St ultrasound device from Hielscher Ultrasonics (Berlin, Germany) was used. Samples were stored at -20 °C until analysis. Tests were performed three times.

B. Ultrasound treatments

Sonication treatments were performed directly after fresh juice was extracted. Yellow watermelon juice was treated at 26 kHz frequency, for different times (2, 4, 6, 8 and 10 minutes), different temperatures (30, 35, 40, 45 and 50 °C) and amplitudes (40%, 45%, 50%, 55% and 60%). The sonication was performed at 26 kHz frequency with a 200 W ultrasonic processor (Model UP200St, Hielscher Ultrasonics, Teltow, Germany). All the sonication treatments were carried out in the dark to avoid any possible interference of light. Juice samples (sonicated) were kept in sterilized and air tight media bottles, and were stored at -20 °C until further analysis.

C. Experimental design

Juice was analyzed by using Minitab Statistical Analysis Software (Minitab 18.1.1) to optimize the effect of ultrasound on quality parameters. The Response Surface Method (RSM) was used. Central Composite Design (CCD) was chosen as the experimental design and a five-level, three-factor experimental design was created. There are 20 test points for optimization (Table 1 and Table 2). Model competence, R^2 and corrected- R^2 coefficients, lack-of-fit tests and ANOVA results were evaluated. Arguments were determined as temperature (X_1), time (X_2) and amplitude (X_3). Dependent variables were determined as total phenolic content (TFC), total flavonoid content (TFC), antioxidants (1,1-diphenyl- 2-picrylhydrazyl (DPPH), cupric reducing antioxidant capacity (CUPRAC)) and color values (L^* , a^* , b^*). The second order-polynomial equation, shown in the equation below, was used to create the model.

Equation (1):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^3 \sum_{j=1}^3 \beta_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

where quality Y is the dependent variable, β_0 is the intersection term, β_i is first order (linear) equation coefficient, β_{ii} is quadratic coefficient, β_{ij} is two-factor cross-correlation coefficient, and X_i and X_j are independent variables.

Table 1. Independent variables and their levels in RSM

Independent variable	Factor levels				
	Lowest (-1.68)	Low (-1)	Center 0	High (+1)	Highest (+1.68)
Temperature (Factor 1, X_1) (° C)	30	35	40	45	50
Time (Factor 2, X_2) (min.)	2	4	6	8	10
Amplitude (Factor 3, X_3) (%)	40	45	50	55	60

D. DPPH free radical method

A 100 μ L sample was placed into the tube or 2 ml of 0.1 mM DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) (Sigma-Aldrich, USA) was added to the standard. Pure water sample of 100 μ L was used as a control sample. Absorbance versus pure water at 517 nm was read by stirring with vortex and incubation at room temperature for 30 minutes [23, 24]. A spectrophotometer (SP-UV/VIS-300SRB, Spectrum Instruments, Melbourne, Australia) was used for absorbance measurements. Results are expressed in mg Trolox equivalent (TEAC)/L.

E. CUPRAC (cupric ion reducing antioxidant capacity) assay

Samples of 100 μ L were placed in the tube, then 1 ml 10 mM $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, USA) solution, 1 ml 7.5 mM Neocuproine (Sigma-Aldrich, USA) solution and 1 ml 1 M ammonium acetate (pH = 7)

was added. Finally, 1 ml of water was added to the final volume of 4.1 ml and measured after 30 minutes at 450 nm on a spectrophotometer (SP-UV / VIS-300SRB, Spectrum Instruments, Melbourne, Australia) [25]. Results are expressed in mg Trolox equivalent (TEAC)/L.

F. Determination of total phenolic content

The total phenolic content was measured spectrophotometrically with the the Folin-Ciocalteu method [26]. Juice sample of 0.1 ml, 0.90 ml of distilled water and 5 mL of 0.2 N Folin Ciocalteu (Merck, Germany) solution were mixed with 4 mL of 7.5% Na₂CO₃ (Merck, Germany) solution. This was incubated for 2 hours in the dark at room temperature. The absorbance changes were determined with a spectrophotometer (SP-UV/VIS-300SRB, Spectrum Instruments, Melbourne, Australia) at 765 nm. Gallic acid (Sigma Aldrich, Germany) was used as a reference standard and the results are expressed as mg gallic acid equivalent per liter of juice (mg GAE/L).

G. Determination of total flavonoid content

The total flavonoid content was modified by the aluminum chloride colorimetric analysis method [27]. An aliquot (1.0 mL) of juice sample was placed in different test tubes containing 4 mL of distilled water, then 0.3 mL of 5% NaNO₂ (Sigma-Aldrich, USA) was added and allowed to stand for 5 min. Later, 0.3 mL of aluminum trichloride 10% AlCl₃.6H₂O (Sigma-Aldrich, USA) was added and incubated for 5 min, followed by the addition of 2 mL of 1 M NaOH (Merck, Germany), and the total volume was made up to 10 mL with distilled water. Samples were allowed to incubate in the dark for 30 minutes. The absorbance changes were determined with a spectrophotometer (SP-UV/VIS-300SRB, Spectrum Instruments, Melbourne, Australia) at 510 nm. TFC is expressed as mg catechin equivalent (CE) per liter.

H. Color analysis

Color analysis of the samples was completed using the Color Measuring Device PCE-CSM 5 (Color Measuring Device PCE-CSM-5, Spectrum Instruments, Meschede, Germany) and a liquid container. Colors are expressed in terms of *L** (darkness-lightness), *a** (greenery-redness), and *b** (blue-yellowish) color parameters. Color *L**, *a**, and *b** color parameters are expressed [28].

I. Microbiological analysis

Serial dilutions of yellow watermelon juice were prepared in peptone water solution for the microbial count. Colony forming units (CFU) were determined by standard spreading and pouring plate methodologies. PCA (Plate Count Agar- Merck, Germany) was used for total aerobic plate count. Samples were incubated at 30 °C for 48 h. For yeast and mold count, PDA (Potato Dextrose Agar- Merck, Germany) was used. Samples were incubated at 24 °C for 3-5 days. Total *Enterobacteriaceae* count was determined in VRBG (Violet Red Bile Glucose Agar- Merck, Germany) incubated at 37 °C for 24 h. The pink-red ring and red precipitation colonies were evaluated. Results are given as log colony forming units (CFU) per milliliter of yellow watermelon juice.

J. Sensory analysis

Thermosonication treated and pasteurized yellow watermelon juice was evaluated using a 5-point hedonic scale (1 = "extremely disliked"; 5 = "extremely liked") by a total of 10 panelists for approval, color, texture (viscosity), taste and aroma (5 female, 5 male). Prior to sensory evaluation, the fruit juice samples were cooled, randomly coded with three-digit numbers, and the order of presentation was completely randomized for each panelist. The evaluation was carried out in the Department of Dietetics, Nutrition Branch of Tekirdağ Namık Kemal University (Tekirdağ, Turkey). The results of sensory evaluation were assessed using analysis of variance (ANOVA) and Tukey's pairwise comparison test ($p < 0.05$)

K. Statistical Analysis

RSM (Minitab 18.1, Minitab, Inc, State College, Pensilvanya, United States) was used for the optimization of yellow watermelon juice processing. Significant differences between mean values of yellow watermelon juice

samples were determined by analysis of variance (one-way ANOVA) using Tukey's HSD (Honestly Significant Difference) test at a significance level of $p < 0.05$. Statistical analysis was conducted using SPSS 22.0 software ((SPSS Inc., Chicago, IL, United States)). 3D graphs of the obtained models were created using SigmaPlot 12.0 Statistical Analysis Software (Systat Software, Inc., San Jose, CA, United States). All values were obtained in triplicate.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Determination of Total Phenolic Content and Total Flavonoid Content

Due to numerous useful properties (such as strong antioxidant, cancer and disease prevention properties), research has intensified to find residues of fruit, vegetable, plant, agricultural and agricultural industry which can be used as sources of bioactive phenolic compounds [29, 30]. Experimental design results for TPC are shown in Table 2. The equilibrium of the polynomial model indicating the effect of temperature, time and amplitude factors on the total phenolic content of yellow watermelon juice samples is shown in Table 4. Table 3 shows the results of the analysis of variance of TPC (mg GAE / L) of the yellow watermelon juice samples with different levels of temperature, time and amplitude factors applied.

It was observed that the model used in the study ($R^2 = 0.9923$) adapts to the level (Table 3). The linear effects of the temperature applied to the yellow watermelon juice samples on the TPC values were found to be statistically significant ($P < 0.001$) and the effect of time was not statistically significant ($p > 0.05$). The linear effects of ampicillin on TPC values were found to be statistically significant ($P < 0.05$). Cross-effects on TPC values were found to be statistically significant ($p < 0.001$). In the 2-way interaction, the effects of the factors on the TPC values were found to be statistically significant ($P < 0.001$).

Table 2 Measured responses used in experimental design for RSM.

Sample	Encoded Independent Variables			Dependent Variables						
	Temperature (X ₁)	Time (X ₂)	Amplitude (X ₃)	Response 1 Total Phenolic Content (mg GAE/L)	Response 2 Total Flavonoid Content (mg CE/L)	Response 3 DPPH (mg TEAC/mL)	Response 4 CUPRAC (mg TEAC/mL)	Response 5 I*	Response 6 a*	Response 7 b*
PW				84.16	30.13	0.092	0.183	26.54	10.26	13.14
C				95.19	38.25	0.113	0.195	27.62	10.74	13.85
1	1.68 (50)	0 (6)	0 (50)	87.76	34.102	0.113	0.197	27.44	10.31	11.26
2	1 (45)	-1 (4)	1 (55)	88.27	33.150	0.118	0.202	28.62	11.54	12.10
3	-1 (35)	1 (8)	1 (55)	96.71	42.373	0.115	0.201	28.12	11.42	14.57
4	-1 (35)	-1 (4)	-1 (45)	109.65	43.160	0.120	0.214	27.34	11.57	12.75
5	1 (45)	1 (8)	-1 (45)	86.32	37.170	0.104	0.210	26.36	10.76	13.78
6	1 (45)	1 (8)	1 (55)	103.96	41.180	0.119	0.208	27.78	10.61	12.37
7	1 (45)	-1 (4)	-1 (45)	91.74	38.405	0.124	0.195	28.06	10.82	14.21
8	0 (40)	0 (6)	0 (50)	102.78	40.468	0.123	0.215	29.35	11.10	14.59
9	-1 (35)	1 (8)	-1 (45)	92.03	35.529	0.104	0.214	28.04	11.27	13.35
10	-1 (35)	-1 (4)	1 (55)	94.25	39.179	0.109	0.211	26.43	12.54	13.49
11	0 (40)	0 (6)	0 (50)	103.16	41.260	0.124	0.212	29.24	11.23	14.76
12	0 (40)	0 (6)	0 (50)	103.74	41.230	0.124	0.214	28.98	11.32	14.65
13	0 (40)	0 (6)	0 (50)	104.13	41.118	0.124	0.214	29.41	11.13	14.72
14	0 (40)	0 (6)	-1.68 (40)	97.11	39.120	0.113	0.209	27.14	10.84	13.93
15	0 (40)	-1.68 (2)	0 (50)	84.35	37.630	0.112	0.203	27.05	12.36	13.78

Table 2 Measured responses used in experimental design for RSM.

16	0 (40)	0 (6)	1.68 (60)	102.54	40.780	0.120	0.205	27.85	11.85	13.01
17	-1.68 (30)	0 (6)	0 (50)	97.47	38.620	0.107	0.211	26.91	11.58	12.01
18	0 (40)	0 (6)	0 (50)	104.24	41.029	0.123	0.213	29.16	11.24	14.65
19	0 (40)	0 (6)	0 (50)	104.65	40.842	0.123	0.213	29.14	11.17	14.68
20	0 (40)	1.68 (10)	0 (50)	84.94	38.140	0.099	0.207	27.06	11.04	14.48

C: untreated yellow watermelon juice; PW: Pasteurized yellow watermelon juice; GAE: Gallic acid equivalent; DDPH: radical scavenging activity; CUPRAC: Cupric Reducing Antioxidant Capacity; *L**: represents luminance value *a**: represents red and green; *b**: represents yellow and blue

The 3D variation of the TPC according to temperature, time and amplitude is shown in Figure 1 (A). When the model of TPC is examined, a linear increase and decrease in TPC values was observed as temperature, time and amplitude amount increased. In the fifteenth experiment, the lowest TPC value was found with 40 °C, 2 minutes and 45%; the highest TPC value was found in the fourth experiment treated with 35 °C and 45% for 4 minutes (Table 2). The application of the thermosonication process to the yellow watermelon juice has positive effects on TPC values. At the end of the optimization, TPC was found to be 104.30 mg GAE/L for 38.3 °C, 5.6 minutes and 50.5 amplitude thermosonication (Table 6). Yellow watermelon juice treated with thermosonication was found to cause an increase of 8.7% compared to sample C. When the C (95.19 mg GAE / L) and PW (84.16 mg GAE / L) samples are compared, it was found that TPC decreased by 11.03 mg GAE/L.

Flavonoids are compounds that show strong antioxidant properties against free radicals in the body and have protective effects against diseases that adversely affect human health [31]. Experimental design results for TPC are shown in Table 2. According to the experimental design, the equilibrium of the polynomial model indicating the effect of temperature, time and amplitude factors on TFC of yellow watermelon juice samples are shown in Table 4. Table 3 shows the results of variance analysis of TFC values (mg CE / L) for yellow watermelon juice samples with different levels of temperature, time and amplitude factors applied.

Table 3 shows the results of variance analysis of total flavonoid content values (mg CE/L) of yellow watermelon juice samples with different levels of temperature, time and amplitude factors applied. According to the optimization, the predicted performance of the model for TFC ($R^2 = 0.9916$) was found to be successful (Table 3). The linear effects of temperature applied to yellow watermelon juice samples on TFC values were statistically significant ($P < 0.001$). The time and amplitude effects were statistically significant for yellow watermelon juice ($p < 0.05$). In the thermosonication process, temperature and time factors were found to be statistically significant for TFC values ($P < 0.001$).

Cross-interaction of amplitude was also found to be statistically significant ($P < 0.05$). In the 2-way interaction, the linear effects of temperature and amplitude interaction on TFC values were found to be statistically significant ($P < 0.05$). The temperature, time and amplitude effect of the thermosonication process on yellow watermelon juice is shown in Figure 1 (B). While increasing the temperature, time and amplitude, increased TFC values up to a certain point; afterward reduction and changes are observed. The lowest TFC value was obtained at 45 °C, 4 minutes, and 55% in the second experiment; the highest TFC was detected in the fifteenth experiment treated with 35 °C and 45% for 4 minutes (Table 2). When the thermosonication process was applied to yellow watermelon juice, it was determined that it increased the TFC values. At the end of the optimization, TFC of 41.28 mg CE / L was determined as a result of thermosonication at 38.3 °C, 5.6 minutes and 50.5 amplitude (Table 6). Yellow watermelon juice treated with thermosonication was found to have an increase in TFC values of 7.3% compared to sample C. When C (38.25 mg CE/L) samples and PW samples (30.13 mg CE/L) were compared, it was found that TFC decreased by 8.12 mg CE/L. Similar results were found for total phenolic content and total flavonoid content of Kasturi lime juice [32], purple cactus pear juice [33], mango juice [34], apple juice [35] and blueberry juice [36]. The addition of hydroxyl radicals to the aromatic ring of phenolic compounds and the breakdown of the cell walls with the effect of cavitation may lead to an increase in TPC [32]. Furthermore, the removal of trapped active oxygen in the juice by sonication can contribute to the development of phenolic compounds [33]. However, some experimental data (1, 2, 5, 7, 9, 10 and 20) showed reductions in the amount of TPC compared to the C sample. The reduction of TPC can be caused by the formation of OH- radicals during cavitation, by opening of rings of hydroxyl radicals and by the formation of calcone, and by the effect of anthocyanins on the breakdown of bioactive compounds [34, 35].

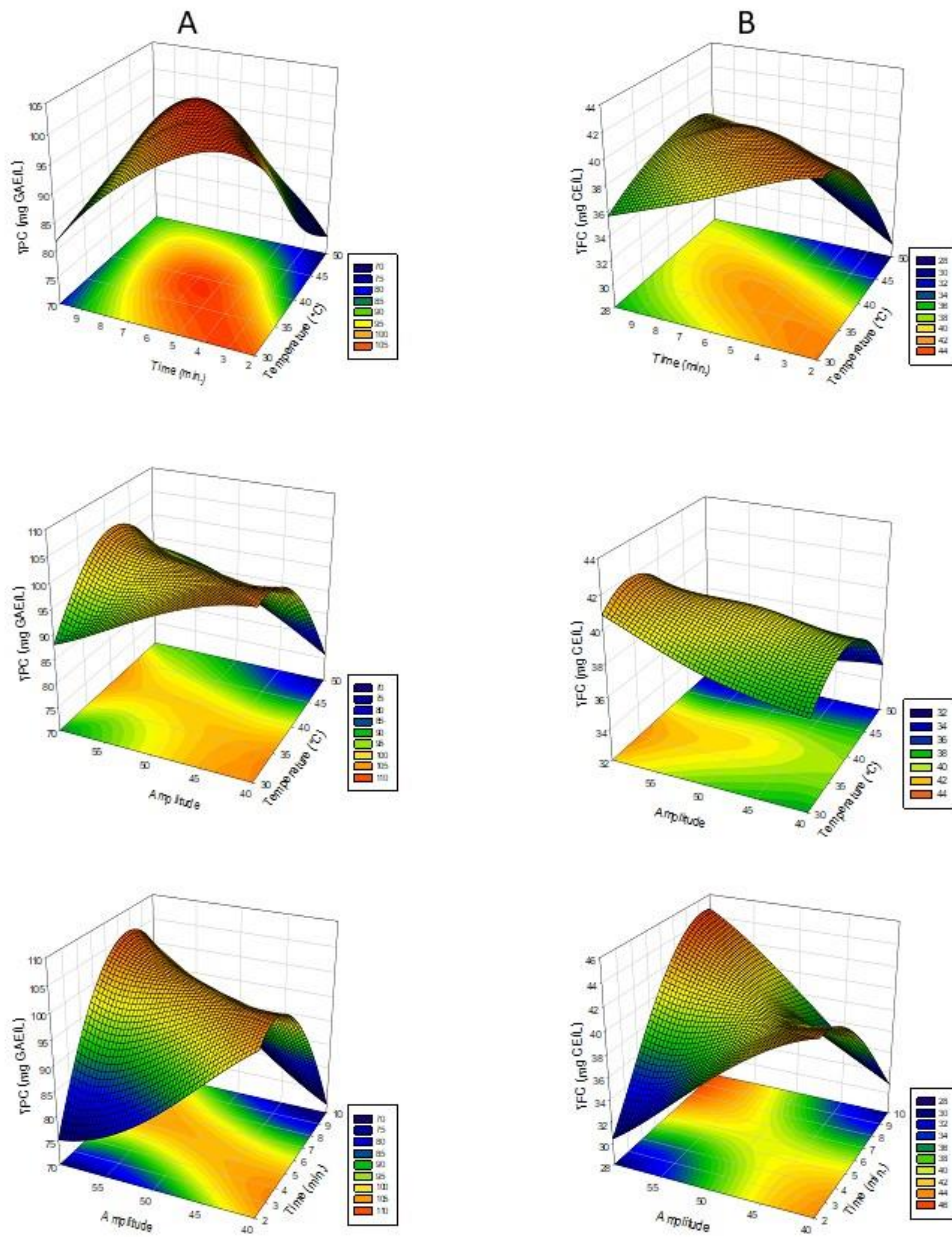


Figure 1. Response surface plots (3D) of TPC (A) and TFC (B) analysis as a function of significant interaction factors.

Table 3. Analysis of variance (ANOVA) of responses for total phenolic content, total flavonoid content, 1,1-diphenyl- 2-picrylhydrazyl (DPPH) and cupric reducing antioxidant capacity (CUPRAC) experiments

Source	DF	Total Phenolic Content (mg GAE/L)		Total Flavonoid Content (mg CE/L)		DPPH (mg TEAC/mL)		CUPRAC (mg TEAC/mL)	
		F-Value	P-Value	F-Value	P-Value	F-Value	P-Value	F-Value	P-Value
Model	9	142.46	0.000	130.99	0.000	352.08	0.0000	88.11	0.000
Linear	3	45.61	0.000	74.54	0.000	253.02	0.0000	83.04	0.000
X ₁	1	121.61	0.000	204.14	0.000	132.28	0.0000	197.96	0.000
X ₂	1	0.96	0.351	6.21	0.032	527.02	0.0000	26.25	0.000
X ₃	1	14.27	0.004	13.27	0.005	99.75	0.0000	24.92	0.001
Square	3	244.14	0.000	120.19	0.000	584.36	0.0000	94.42	0.000
X ₁ *X ₁	1	216.38	0.000	294.53	0.000	739.22	0.0000	176.52	0.000
X ₂ *X ₂	1	637.96	0.000	132.85	0.000	1350.41	0.0000	138.6	0.000
X ₃ *X ₃	1	26.7	0.000	15.12	0.003	212.26	0.0000	82.06	0.000
2-Way Interaction	3	137.62	0.000	198.23	0.000	218.85	0.0000	86.87	0.000
X ₁ *X ₂	1	90.06	0.000	137.26	0.000	25.86	0.0000	146.55	0.000
X ₁ *X ₃	1	86.33	0.000	18.36	0.002	24.12	0.0010	64.62	0.000
X ₂ *X ₃	1	236.48	0.000	439.09	0.000	606.58	0.0000	49.45	0.000
Error	10								
Lack-of-Fit	5	2.62	0.157	1.6	0.310	1.67	0.294	0.44	0.809
Pure Error	5								
Total	19								
R²		0.9923		0.9916		0.9969		0.9875	
Adj R²		0.9853		0.9840		0.9940		0.9763	
Pred R²		0.9502		0.9554		0.9820		0.9570	

DF: degree of freedom, *: multiplication. The term is significant at $p \leq 0.05$. The term is significant at $p \leq 0.01$. The term is significant at $p \leq 0.001$.

B. Determination of DPPH and CUPRAC

Antioxidants are compounds that inhibit the initiation or progression of oxidation reactions by preventing oxygen in the environment. At the same time, in the body they have antibacterial, anticarcinogen and cardiovascular disease-reducing effects [36]. Experimental design results for total antioxidants (DPPH and CUPRAC) are shown in Table 2. The equilibrium of the polynomial model indicating the effect of temperature, time and amplitude factors on the DPPH antioxidant capacity value according to the experimental design is shown in Table 4. Table 3 shows the results of variance analysis of DPPH (mg TEAC / mL) for yellow watermelon juice samples with different levels of temperature, time and amplitude factors applied during thermosonication. The model used in the study ($R^2 = 0.9969$) was found to be compatible with the level (Table 3). The linear effects of all the factors applied to yellow watermelon juice samples on DPPH values were statistically significant ($P < 0.001$). Cross-interactions were found to be statistically significant for DPPH values ($P < 0.001$). In the 2-way interaction, the effects of the factors on the DPPH values were found to be statistically significant ($P < 0.001$).

Table 4. Predicted mathematical models for TPC, TFC, DPPH, CUPRAC, L^* , a^* , b^* values after ultrasound treatment

Dependent Variables	Polynomial
Total Phenolic Content (mg GAE/L)	$277.8 + 0.239 X_1 - 24.26 X_2 - 3.985 X_3 - 0.11114 X_1^2 - 1.1927 X_2^2 - 0.03904 X_3^2 + 0.3178 X_1X_2 + 0.1245 X_1X_3 + 0.5149 X_2X_3$
Total Flavonoid Content (mg CE/L)	$7.4 + 3.655 X_1 - 15.729 X_2 + 0.428 X_3 - 0.04641 X_1^2 - 0.1948 X_2^2 - 0.01052 X_3^2 + 0.1404 X_1X_2 - 0.02054 X_1X_3 + 0.2511 X_2X_3$
DPPH (mg TEAC/mL)	$-0,1042 + 0,009373 X_1 - 0,01040 X_2 + 0,002485 X_3 - 0,000131 X_1^2 - 0,001106 X_2^2 - 0,000070 X_3^2 - 0,000108 X_1*X_2 + 0,000042 X_1*X_3$
CUPRAC (mg TEAC/mL)	$0,1404 - 0,000441 X_1 + 0,00277 X_2 + 0,003622 X_3 - 0,000098 X_1^2 - 0,000542 X_2^2 - 0,000067 X_3^2 + 0,000395 X_1*X_2 + 0,000105 X_1*X_3$
L^*	$-35,67 + 1,361 X_1 + 2,959 X_2 + 1,099 X_3 - 0,02088 X_1^2 - 0,13811 X_2^2 - 0,01770 X_3^2 - 0,06166 X_1*X_2 + 0,01408 X_1*X_3 + 0,02321 X_2*X_3$
a^*	$3,08 + 0,2324 X_1 + 0,305 X_2 + 0,1306 X_3 - 0,002456 X_1^2 + 0,03181 X_2^2 + 0,001534 X_3^2 + 0,00534 X_1*X_2 - 0,00276 X_1*X_3 - 0,02116 X_2*X_3$
b^*	$-120,51 + 3,945 X_1 + 0,720 X_2 + 2,227 X_3 - 0,030967 X_1^2 - 0,03761 X_2^2 - 0,012617 X_3^2 - 0,02286 X_1*X_2 - 0,02741 X_1*X_3 + 0,01476 X_2*X_3$

X_1 = temperature (°C), X_2 = time (min.), and X_3 = amplitude. GAE: Gallic acid equivalent; DPPH: radical scavenging activity; CUPRAC: Cupric Reducing Antioxidant Capacity; L^* : represents luminance value a^* : represents red and green; b^* : represents yellow and blue

The lowest DPPH value was found with 40 °C, 10 minutes and 50% treatment in the twentieth application; the highest value was found to be 0.124 mg TEAC/mL in applications 7, 11, 12 and 13 (Table 2). The application of the thermosonication process to yellow watermelon juice showed positive effects on DPPH values compared to C and PW samples. At the end of the optimization, DPPH was determined to be 0.123 mg TEAC/mL with 38.3 °C, 5.6 min and 50% amplitude treatment as a result of thermosonication (Table 6). As a result of the optimization, it was found that the yellow watermelon juice treated with thermosonication caused an increase in the amount of antioxidants by 8.1% compared to the C sample.

The equilibrium of the polynomial model indicating the effect of temperature, time and amplitude factors on the CUPRAC antioxidant capacity value is shown in Table 4. Table 3 shows the results of CUPRAC (mg TEAC/mL) variance analysis of yellow watermelon juice samples with different levels of temperature, time and amplitude factors applied.

The model used in the study ($R^2 = 0.9875$) was found to fit the level (Table 3). All factors applied to yellow watermelon juice samples were found to be statistically significant on CUPRAC values ($P < 0.001$). Cross-interactions of CUPRAC were found to be statistically significant ($P < 0.001$). The effects of factors on CUPRAC values were found to be statistically significant in 2-way interaction ($P < 0.001$). The change in antioxidant values according to temperature, time and amplitude is shown in Figure 2 (B). When the models of CUPRAC values are examined, a linear increase and decrease in antioxidant amounts was observed as temperature, time and amplitude amount increased. The lowest CUPRAC value was obtained with 45 °C, 4 minutes, and 45% treatment. The highest value was 0.215 mg TEAC/mL in the eighth application (Table 2). The CUPRAC values after application of the thermosonication process to the yellow watermelon juice were compared to the C and PW samples. At the end of the optimization, 38.3 °C, 5.6 minutes and 50% amplitude treatment caused CUPRAC of 0.214 mg TEAC/mL (Table 6).

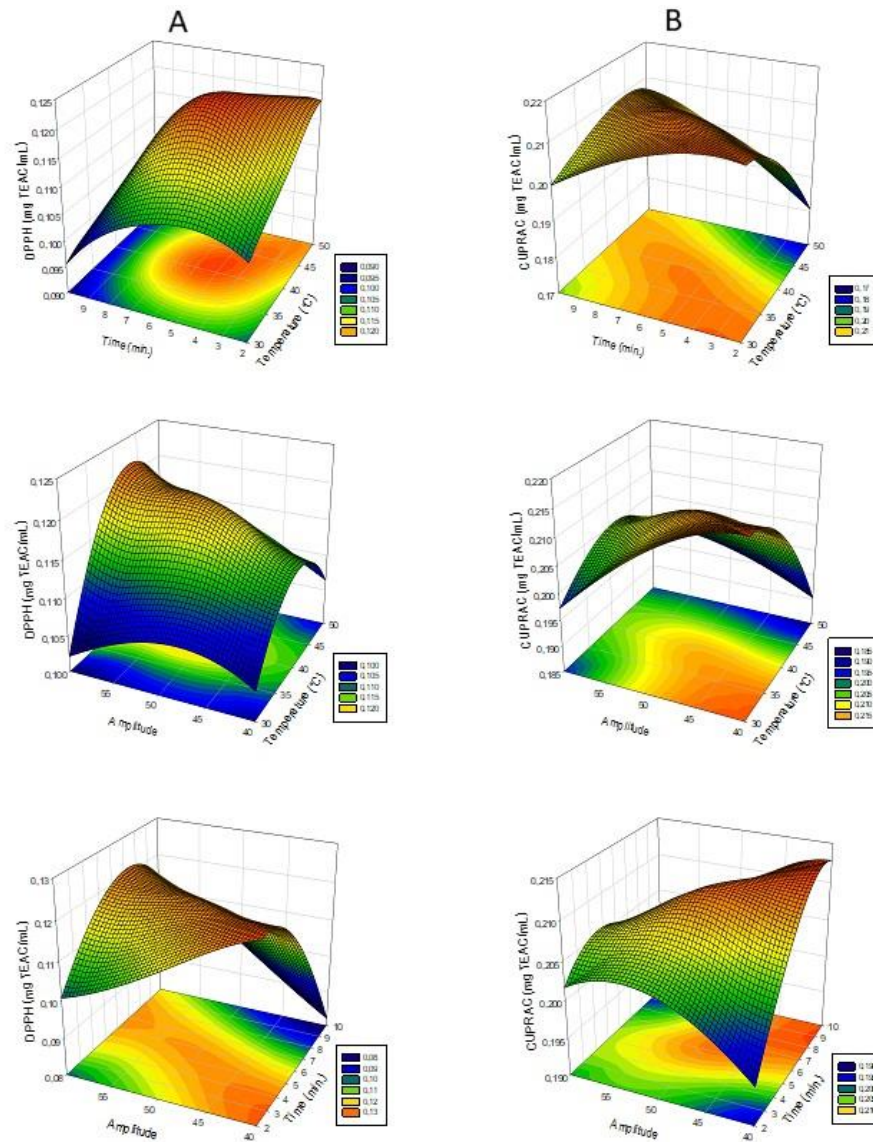


Figure 2. Response surface plots (3D) of DPPH (A) and CUPRAC (B) analysis as a function of significant interaction factors.

As a result of the optimization, yellow watermelon juice treated with thermosonication was found to cause an increase in the amount of antioxidants by 8.9% compared to the C sample. It was reported that ultrasound-treated purple cactus pear, apple juice, Kasturi lime, carrot-grape and grapefruit juices had increases in total antioxidant capacity in studies [32], [37-40]. The increase in clearance activity of the radicals was attributed to the increase in polyphenolic compounds and anthocyanins in blueberry juice during sonication [41]. The increase in the amount of phenolic compounds due to cavitation caused by the cutting force generated by sonication can be considered to have direct proportion to the total antioxidant capacity [32]. At the same time, by increasing the ultrasound time, Maillard reported that the cleaning of the reaction products also increased for oxygen radicals [42].

C. Determination of Color

Color is an important parameter affecting the quality of fruit juice during processing and storage. It also plays an important role in consumer satisfaction [32]. The equilibrium of the polynomial model indicating the

effect of temperature, time and amplitude factors on the L^* , a^* and b^* values as a result of surface analysis according to the experimental design is shown in Table 4.

Table 5. Analysis of variance (ANOVA) of responses in L^* , a^* , and b^* experiments.

Source	DF	L^*		a^*		b^*	
		F-Value	P-Value	F-Value	P-Value	F-Value	P-Value
Model	9	95.81	0.000	95.89	0.000	184.24	0.000
Linear	3	9.94	0.002	232.42	0.000	47.64	0.000
X_1	1	10.9	0.008	309.66	0.000	47.78	0.000
X_2	1	0.04	0.839	250.69	0.000	40.85	0.000
X_3	1	18.87	0.001	136.92	0.000	54.3	0.000
Square	3	209.33	0.000	33.25	0.000	395.57	0.000
$X_1 \times X_1$	1	313.96	0.000	14.92	0.003	1138.58	0.000
$X_2 \times X_2$	1	351.56	0.000	64.07	0.000	42.98	0.000
$X_3 \times X_3$	1	225.5	0.000	5.82	0.037	189	0.000
2-Way Interaction	3	68.18	0.000	21.99	0.000	109.5	0.000
$X_1 \times X_2$	1	139.36	0.000	3.59	0.087	31.59	0.000
$X_1 \times X_3$	1	45.44	0.000	6	0.034	283.73	0.000
$X_2 \times X_3$	1	19.75	0.001	56.38	0.000	13.17	0.005
Error	10						
Lack-of-Fit	5	0.81	0.590	0.89	0.547	6.11	0.034
Pure Error	5						
Total	19						
R²		0.9885		0.9885		0.9940	
Adj R²		0.9782		0.9782		0.9886	
Pred R²		0.9506		0.9463		0.9583	

DF: degree of freedom; *: multiplication. The term is significant at $p \leq 0.05$. The term is significant at $p \leq 0.01$. The term is significant at $p \leq 0.001$.

The model used in the study was found to be compatible with L^* , a^* and b^* color values ($R^2 = 0.9885$) ($R^2 = 0.9885$) ($R^2 = 0.9940$) (Table 5). All factors applied to yellow watermelon juice samples were found to be statistically significant ($P < 0.001$). The time of thermosonication was not statistically significant ($P > 0.05$). However, thermosonication temperature and amplitude were statistically significant for the L^* value ($P < 0.05$). Cross-interaction of L^* and b^* color values was found to be statistically significant for the 3 factors applied ($P < 0.001$). In the thermosonication process, the cross interaction of the amplitude with the color value a^* was not statistically significant ($P > 0.05$). The 3D graphs of the color values according to the temperature, time and amplitude are shown in Figure 3 (A, B, C). When the models of color values are examined, a^* linear increase and decrease in antioxidant amounts was observed as temperature, time and amplitude amount increased. In the 2-way interaction, the effects of temperature-time interaction factors on color values were not statistically significant ($P < 0.05$).

In the ultrasound study applied to grape juice, L^* color values were reported to increase compared to the control sample [28]. Ultrasound applied to tomato juice was reported to cause higher L^* , a^* and b^* values than found in untreated samples [46]. Some treatments applied to the yellow watermelon juice showed parallels. At the same time, it was reported that the increase in L^* value may be due to the increase in the cloud value of the juice [47]. At the end of the optimization, with 38.3 °C, 5.6 minutes and 50.5 amplitude treatment, L^* , a^* and b^* color values were 29.01, 11.43, and 14.55, respectively (Table 6). An increase in L^* , a^* and b^* values was detected compared to the control sample (Table 2).

Table 6. Maximum optimization values, according to the response surface method.

Variable	Setting			
Temperature (X1) (° C)	38.3			
Time (X1) (min.)	5.6			
Amplitude (X3) (%)	50.5			
Response	Fit	SE Fit	95% CI	95% PI
<i>b</i> *	14.5537	0.0454	(14.4526; 14.6549)	(14.2782; 14.8293)
<i>a</i> *	11.4262	0.0315	(11.3561; 11.4963)	(11.2353; 11.6171)
<i>L</i> *	29.0058	0.0583	(28.8758; 29.1357)	(28.6519; 29.3597)
CUPRAC (mg TEAC/mL)	0.214003	0.000365	(0.213191; 0.214816)	(0.211791; 0.216216)
DPPH (mg TEAC/mL)	0.122965	0.000238	(0.122434; 0.123496)	(0.121519; 0.124410)
Total Flavonoid Content (mg CE/L)	41.277	0.134	(40.979; 41.575)	(40.465; 42.089)
Total Phenolic Content (mg GAE/L)	104.295	0.374	(103.462; 105.128)	(102.026; 106.564)

GAE: Gallic acid equivalent; DPPH: radical scavenging activity; CUPRAC: Cupric Reducing Antioxidant Capacity; *L**: represents luminance value *a**: represents red and greenery; *b**: represents yellow and blue

D. Microbiological analysis

In this study, general microbiological analyses were found to be successful for yellow watermelon juice samples after optimization treatment (Table 7). Thermosonication is a new and applicable process used to replace conventional heat treatments. Ultrasonication was reported to be generally more effective when combined with mild heat. This combined process improves enzymatic and microbial inactivation by combined heat and cavitation. It does not produce an effect on the depolymerization of bacterial membranes and macromolecules without causing changes to fruit juice quality [8].

Table 7. Microbiological results for yellow watermelon juice with different processes applied

Sample	Microbiology		
	Total <i>Enterobacteriaceae</i> count (log CFU/ml)	Total aerobic plate count (log CFU/ml)	Yeast and mold count (log CFU/ml)
C	ND	2.14 ± 0.01 ^a	<1
PW	ND	ND	ND
UW	ND	ND	ND

ND: not detected, log CFU/mL, C: untreated yellow watermelon juice, PW: Pasteurized yellow watermelon juice, UW: thermosonication-treated yellow watermelon juice. All data are means ± SD, n = 3, Means within rows with differing subscripts are significantly different at least $p < 0.05$.

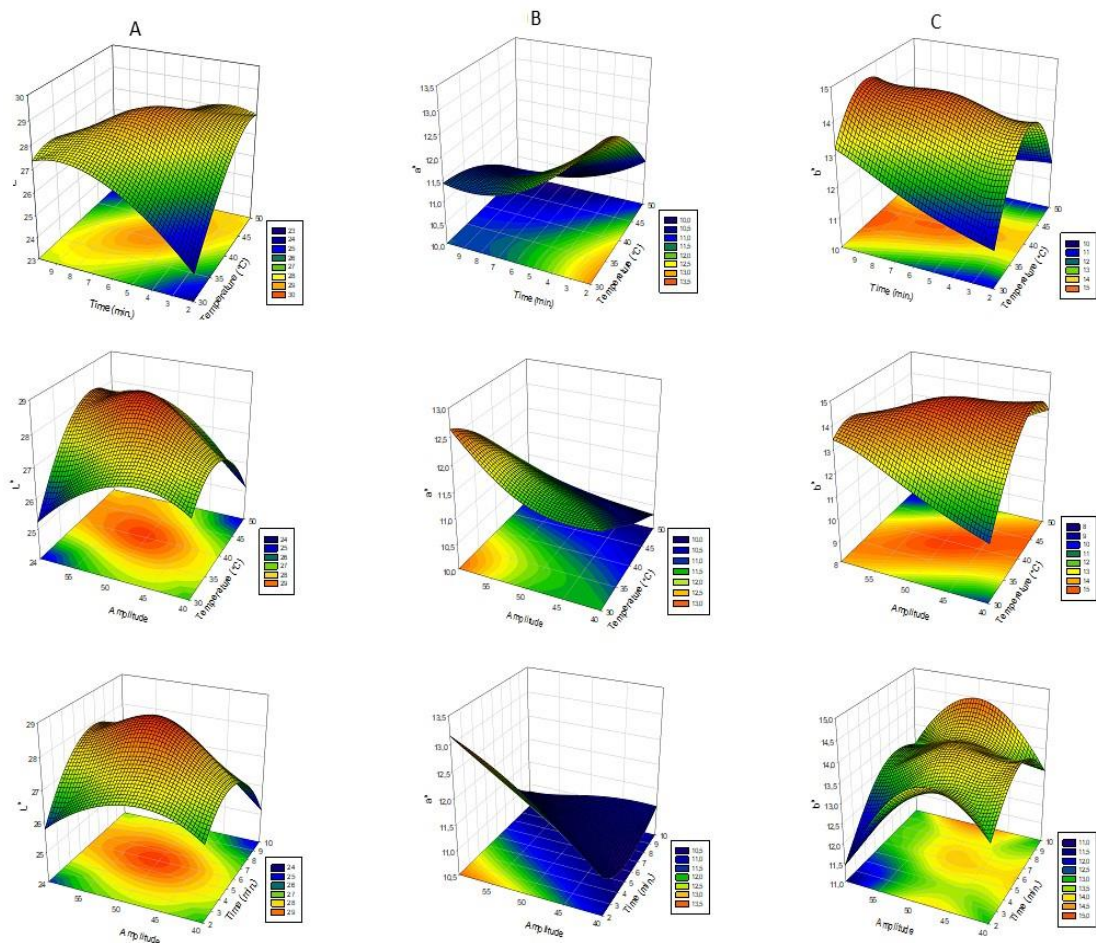


Figure 3. Response surface plots (3D) of L^* values (A), a^* values (B) and b^* values (C) as a function of significant interaction factors

E. Sensory analysis

Sensory analysis is a scientific discipline that is used to measure, analyze and interpret important properties of foods and materials through the senses of vision, smell, taste, touch and hearing [43]. As a result of surface response optimization for sensory analysis, yellow watermelon juice (40 °C, 6 minutes and 50 amplitude) and C and PW samples were compared. As shown in Table 7 and Figure 4, there was no significant change in thermosonication-treated yellow watermelon juice. The overall acceptability of the UW sample was found to be 4.20, and no statistically significant difference was found with the other samples ($P>0.05$). In the evaluation made by the panelists, the UW sample was found to be more successful than the C and PW samples. Researchers reported apple, carrot-grape, orange juice and cranberry juice with ultrasound operations applied generally had acceptable levels of sensory parameters compared to other samples [38], [44-46]. It was stated that the cavitation caused by the ultrasound application contributes to the improvement of the sensory parameters by causing oxygen removal from fruit juice [46]. This study was found to be in parallel with the literature and the sensory properties were not affected by the thermosonication process.

Table 7. Results of sensory analysis values for treated yellow watermelon juice

Sample	Sensory feature				
	Texture (viscosity)	Taste	Aroma	Color	Overall acceptability
C	4.10±0.57 ^a	3.90±0.32 ^a	4.10±0.57 ^{ab}	4.20±0.42 ^a	4.00±0.67 ^a
PW	4.00±0.47 ^a	3.80±0.63 ^a	3.6±0.52 ^b	4.00±0.47 ^a	3.80±0.63 ^a
UW	4.40±0.52 ^a	4.20±0.42 ^a	4.20±0.42 ^a	4.50±0.53 ^a	4.30±0.48 ^a

All data are means ± SD, Means within rows with differing subscripts are significantly different at least $p < 0.05$. C: untreated yellow watermelon juice, PW: Pasteurized yellow watermelon juice, UW: thermosonication-treated yellow watermelon juice.

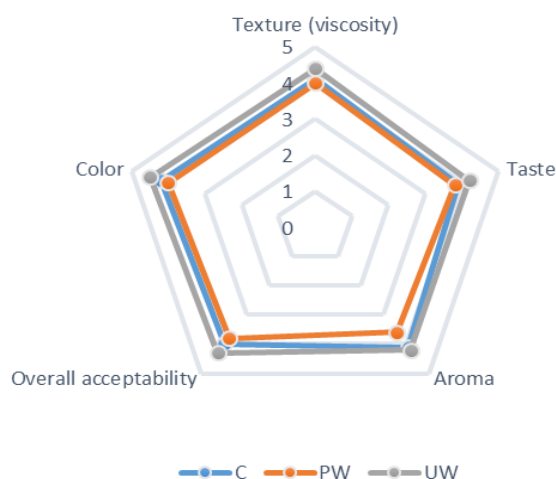


Figure 4. Results of the sensory analysis values chart for treated yellow watermelon juice

IV. CONCLUSIONS

In this study, the bioactive and color values of thermosonication applied to yellow watermelon juice and the effects were optimized with the surface response method. At the same time, the differences between the microbial safety and sensory properties of fresh pasteurized watermelon juice and fresh yellow watermelon juice were investigated. The results of the analysis showed that yellow watermelon juice treated with thermosonication had curative effects on bioactive properties compared to other samples. At the same time, it was microbially safe and it was most appreciated by the panelists in terms of sensory properties. According to these results, total phenolic substance, total flavonoid matter and total antioxidant substance (DPPH and CUPRAC) dependent variables were optimized. As a result of the thermosonication, the independent values for time and amplitude are 38.3 °C, 7.4 minutes and 50.5 amplitude, respectively. As a result, thermosonication technology was found to be successful for the production of yellow watermelon juice. Pilot scale studies are recommended for industrial production of the product.

REFERENCES

- [1] M. S. Coelho, S. S. Fernandes, and M. de las M. Salas-Mellado, "Association Between Diet, Health, and the Presence of Bioactive Compounds in Foods," *Bioact. Compd.*, pp. 159–183, Jan. 2019.
- [2] A. Rawson *et al.*, "Effect of thermosonication on bioactive compounds in watermelon juice," *Food Res.*

- Int.*, vol. 44, no. 5, pp. 1168–1173, 2011.
- [3] T. Shahzad, I. Ahmad, S. Choudhry, M. K. Saeed, and M. N. Khan, “DPPH free radical scavenging activity of tomato, cherry tomato and watermelon: lycopene extraction, purification and quantification | Request PDF,” *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 6, pp. 223–228, 2014.
- [4] I. Aguiló-Aguayo, R. Soliva-Fortuny, and O. Martín-Belloso, “Color and viscosity of watermelon juice treated by high-intensity pulsed electric fields or heat,” *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, vol. 11, no. 2, pp. 299–305, Apr. 2010.
- [5] Y. Liu, C. He, and H. Song, “Comparison of fresh watermelon juice aroma characteristics of five varieties based on gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry,” *Food Res. Int.*, vol. 107, pp. 119–129, May 2018.
- [6] J. Shi and M. Le Maguer, “Lycopene in Tomatoes: Chemical and Physical Properties Affected by Food Processing,” *Crit. Rev. Biotechnol.*, vol. 20, no. 4, pp. 293–334, Jan. 2000.
- [7] D. Dehnad, S. M. Jafari, and M. Afrasiabi, “Influence of drying on functional properties of food biopolymers: From traditional to novel dehydration techniques,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 57, pp. 116–131, Nov. 2016.
- [8] L. M. Anaya-Esparza, R. M. Velázquez-Estrada, A. X. Roig, H. S. García-Galindo, S. G. Sayago-Ayerdi, and E. Montalvo-González, “Thermosonication: An alternative processing for fruit and vegetable juices,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 61, pp. 26–37, Mar. 2017.
- [9] S. Z. Salleh-Mack and J. S. Roberts, “Ultrasound pasteurization: The effects of temperature, soluble solids, organic acids and pH on the inactivation of *Escherichia coli* ATCC 25922,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 14, no. 3, pp. 323–329, Mar. 2007.
- [10] T. J. Mason, L. Paniwnyk, and F. Chemat, “Ultrasound as a preservation technology,” in *Food Preservation Techniques*, P. Zeuthen and L. Bøgh-Sørensen, Eds. Woodhead Publishers, 2003, pp. 303–337.
- [11] M. L. Rojas, A. C. Miano, and P. E. D. Augusto, “Ultrasound Processing of Fruit and Vegetable Juices,” *Ultrasound Adv. Food Process. Preserv.*, pp. 181–199, Jan. 2017.
- [12] H. Zoran, J. Anet Režek, L. Vesna, and T. Selma Mededovic, “The Effect of High Intensity Ultrasound Treatment on the Amount of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* in Milk,” *Food Technol. Biotechnol.*, vol. 50, pp. 46–52, 2012.
- [13] S. Gao, G. D. Lewis, M. Ashokkumar, and Y. Hemar, “Inactivation of microorganisms by low-frequency high-power ultrasound: 1. Effect of growth phase and capsule properties of the bacteria,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, no. 1, pp. 446–453, 2014.
- [14] C. A. Shaheer, P. Hafeeda, R. Kumar, T. Kathiravan, D. Kumar, and S. Nadasabapathi, “Effect of thermal and thermosonication on anthocyanin stability in jamun (*Eugenia jambolana*) fruit juice,” *Int. Food Res. J.*, vol. 21, no. 6, pp. 2189–2194, 2014.
- [15] M. Abid *et al.*, “Thermosonication as a potential quality enhancement technique of apple juice,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, no. 3, pp. 984–990, May 2014.
- [16] R. M. Aadil *et al.*, “Thermosonication: a potential technique that influences the quality of grapefruit juice,” *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 50, no. 5, pp. 1275–1282, May 2015.
- [17] S. Jabbar *et al.*, “Exploring the potential of thermosonication in carrot juice processing,” *J. Food Sci. Technol.*, vol. 52, no. 11, pp. 7002–7013, Nov. 2015.

- [18] M. Walkling-Ribeiro, F. Noci, D. A. Cronin, J. G. Lyng, and D. J. Morgan, "Shelf life and sensory evaluation of orange juice after exposure to thermosonication and pulsed electric fields," *Food Bioprod. Process.*, vol. 87, no. 2, pp. 102–107, 2009.
- [19] R. Siwach and M. KumarKumar, "Comparative study of thermosonication and thermal treatments on pectin methyl esterase inactivation in mosambi juice," *J. Dairying, Foods Home Sci.*, vol. 31, pp. 290–296, 2012.
- [20] H.-Z. Li, Z.-J. Zhang, T.-Y. Hou, X.-J. Li, and T. Chen, "Optimization of ultrasound-assisted hexane extraction of perilla oil using response surface methodology," *Ind. Crops Prod.*, vol. 76, pp. 18–24, Dec. 2015.
- [21] A. P. Mestry, A. S. Mujumdar, and B. N. Thorat, "Optimization of Spray Drying of an Innovative Functional Food: Fermented Mixed Juice of Carrot and Watermelon," *Dry. Technol.*, vol. 29, no. 10, pp. 1121–1131, Aug. 2011.
- [22] A. I. Khuri and S. Mukhopadhyay, "Response surface methodology," *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Stat.*, vol. 2, no. 2, pp. 128–149, Mar. 2010.
- [23] A. Kumaran and R. Joel Karunakaran, "Antioxidant and free radical scavenging activity of an aqueous extract of *Coleus aromaticus*," *Food Chem.*, vol. 97, no. 1, pp. 109–114, Jul. 2006.
- [24] S. Rai, A. Wahile, K. Mukherjee, B. P. Saha, and P. K. Mukherjee, "Antioxidant activity of *Nelumbo nucifera* (sacred lotus) seeds," *J. Ethnopharmacol.*, vol. 104, no. 3, pp. 322–327, Apr. 2006.
- [25] R. Apak, K. Güçlü, M. Özyürek, and S. E. Karademir, "Novel Total Antioxidant Capacity Index for Dietary Polyphenols and Vitamins C and E, Using Their Cupric Ion Reducing Capability in the Presence of Neocuproine: CUPRAC Method," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 52, no. 26, pp. 7970–7981, Dec. 2004.
- [26] V. Singleton and A. Rossi, "Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagent," *Am. J. Enol. Vitic.*, vol. 16, no. 3, pp. 144–158, Jan. 1965.
- [27] J. Zhishen, T. Mengcheng, and W. Jianming, "The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals," *Food Chem.*, vol. 64, no. 4, pp. 555–559, Mar. 1999.
- [28] B. K. Tiwari, A. Patras, N. Brunton, P. J. Cullen, and C. P. O'Donnell, "Effect of ultrasound processing on anthocyanins and color of red grape juice," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 17, no. 3, pp. 598–604, Mar. 2010.
- [29] S. Martins, S. I. Mussatto, G. Martínez-Avila, J. Montañez-Saenz, C. N. Aguilar, and J. A. Teixeira, "Bioactive phenolic compounds: Production and extraction by solid-state fermentation. A review," *Biotechnol. Adv.*, vol. 29, no. 3, pp. 365–373, May 2011.
- [30] F. Dranca and M. Oroian, "Optimization of ultrasound-assisted extraction of total monomeric anthocyanin (TMA) and total phenolic content (TPC) from eggplant (*Solanum melongena* L.) peel," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 31, pp. 637–646, Jul. 2016.
- [31] L. H. Yao *et al.*, "Flavonoids in Food and Their Health Benefits," *Plant Foods Hum. Nutr.*, vol. 59, no. 3, pp. 113–122, 2004.
- [32] R. M. Aadil, X.-A. Zeng, Z. Han, and D.-W. Sun, "Effects of ultrasound treatments on quality of grapefruit juice," *Food Chem.*, vol. 141, no. 3, pp. 3201–3206, Dec. 2013.
- [33] N. Masuzawa, E. Ohdaira, and M. Ide, "Effects of Ultrasonic Irradiation on Phenolic Compounds in Wine," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. Part 1, No. 5B, pp. 2978–2979, May 2000.
- [34] E. Sadilova, R. Carle, and F. C. Stintzing, "Thermal degradation of anthocyanins and its impact on color and in vitro antioxidant capacity," *Mol. Nutr. Food Res.*, vol. 51, no. 12, pp. 1461–1471, Dec. 2007.

- [35] J. Wan *et al.*, “Emerging Processing Technologies for Functional Foods,” *Aust. J. Dairy Technol.*, vol. 60, no. 2, pp. 167–169, 2005.
- [36] T. Srdić-Rajić and A. Konić Ristić, “Antioxidants: Role on Health and Prevention,” *Encycl. Food Heal.*, pp. 227–233, Jan. 2016.
- [37] R. Bhat, N. S. B. C. Kamaruddin, L. Min-Tze, and A. A. Karim, “Sonication improves kasturi lime (*Citrus microcarpa*) juice quality,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 18, no. 6, pp. 1295–1300, Nov. 2011.
- [38] M. Nadeem, N. Ubaid, T. M. Qureshi, M. Munir, and A. Mehmood, “Effect of ultrasound and chemical treatment on total phenol, flavonoids and antioxidant properties on carrot-grape juice blend during storage,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 45, pp. 1–6, Jul. 2018.
- [39] Q. Y. Zafra-Rojas, N. Cruz-Cansino, E. Ramírez-Moreno, L. Delgado-Olivares, J. Villanueva-Sánchez, and E. Alanís-García, “Effects of ultrasound treatment in purple cactus pear (*Opuntia ficus-indica*) juice,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 20, no. 5, pp. 1283–1288, Sep. 2013.
- [40] S. Belgheisi and R. EsmailZadeh Kenari, “Improving the qualitative indicators of apple juice by Chitosan and ultrasound,” *Food Sci. Nutr.*, pp. 1–8, Feb. 2019.
- [41] M. Abid *et al.*, “Effect of ultrasound on different quality parameters of apple juice,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 20, no. 5, pp. 1182–1187, Sep. 2013.
- [42] H. Zhang, J. Yang, and Y. Zhao, “High intensity ultrasound assisted heating to improve solubility, antioxidant and antibacterial properties of chitosan-fructose Maillard reaction products,” *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 60, no. 1, pp. 253–262, Jan. 2015.
- [43] J. G. Kapsalis, *Objective methods in food quality assessment*. Florida: CRC Press, 1987.
- [44] A. R. Jambrak, M. Šimunek, M. Petrović, H. Bedić, Z. Herceg, and H. Juretić, “Aromatic profile and sensory characterisation of ultrasound treated cranberry juice and nectar,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 38, pp. 783–793, Sep. 2017.
- [45] P. Khandpur and P. R. Gogate, “Effect of novel ultrasound based processing on the nutrition quality of different fruit and vegetable juices,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 27, pp. 125–136, Nov. 2015.
- [46] B. H. Samani, M. H. Khoshtaghaza, Z. Lorigooini, S. Minaei, and H. Zareiforoush, “Analysis of the combinative effect of ultrasound and microwave power on *Saccharomyces cerevisiae* in orange juice processing,” *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, vol. 32, pp. 110–115, Dec. 2015.

Araştırma Makalesi - Research Article

Marmara Bölgesinde Armut Bitkisinin Sulama Zamanının Planlanması

Funda DÖKMEN^{1*}, Yeşim AHİ², Daniyal Durmuş KÖKSAL³

Geliş / Received: 22/08/2019

Revize / Revised: 20/11/2019

Kabul / Accepted: 25/11/2019

ÖZ

Armut; beslenmeye ve ülke ekonomisine sağladığı katkı bakımından meyvecilikte önemli yere sahip değerli meyve türlerimizden biridir. Armut yetiştiriciliğinde yüksek verim ve kaliteli ürün eldesinde en önemli ihtiyaç sulama ve gübrelemedir. Dolayısıyla, uygun sulama zamanı programlarının geliştirilmesi, uygun sulama yönteminin seçilmesi ve uygulanması gerekmektedir. Sulama yönteminin ve programının seçimine, üretim alanının iklim koşulları, toprak, topoğrafya ve su kaynağının özellikleri ile ekonomik durum etki etmektedir. Çalışmanın hedefi, ülkemizde aynı iklime sahip alanlarda kurulu armut bahçelerinin tarımsal üretiminin daha iyi koşullara ulaştırılmasında, uygun planlama ve projelendirme ilkeleriyle doğru sulama yöntemi ve sulama programlarının seçilmesidir. Bu amaçla, Kocaeli ili Gölcük İlçesi Hisareyn Beldesi meyveciliğinde Armut bahçelerinde uygulanan sulama yöntemleri, toprak ve su kaynağı özellikleri incelenerek, mevcut koşullara uygun yeni sulama yöntemi ve programları seçilmiş, çiftçilere örnek bahçeler oluşturulmuştur. Ayrıca, örnek teşkil etmesi bakımından 1 da büyüklüğe sahip bir armut bahçesinde damla sulama yöntemi projelendirilmiş, uygulaması yapılmış ve işletmeye açılmıştır. Toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile Cropwat ve Irsis yazılımları kullanılarak bitki su tüketimleri belirlenmiş ve sulama zamanı planlamaları gerçekleştirilmiştir. Bu bölgede hesaplanan toplam bitki su tüketimi (ET) ve toplam sulama suyu miktarı (I), sırasıyla, yaklaşık 730 mm ve 570 mm bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler- Damla Sulama, Sulama Projesi, Sulama Zamanı Planlaması, Verimlilik

¹ f_dokmen@hotmail.com & funda.dokmen@kocaeli.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-0615-2887>)

The Vocational School of Food & Agricultural, Kocaeli University, Campus of Arslanbey, Kartepe-Kocaeli, Turkey

² ysmahi@ankara.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-4426-4094>)

Institute of Water Management, Ankara University, Campus of Gümüşdere, Ankara, Turkey

³ danyalkoksal@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0001-8199-9044>)

Institute of Water Management, Ankara University, Campus of Gümüşdere, Ankara, Turkey

Irrigation Scheduling for Pear Orchards in Marmara Region of Turkey

ABSTRACT

Pear is the most important kind of fruit species which has an important place in fruit production in terms of its contribution to nutrition and the economy of the country. The most significant need in the Pear cultivation is irrigation and fertilization for high yield and quality. Therefore, it should be selected and applied the best irrigation scheduling and method. The choosing of irrigation method and scheduling is influenced by the climate conditions, soil, topography and water source characteristics and economic situation of the region. The aim of the study is to select the accurate irrigation method and scheduling with appropriate planning and project principles in order to achieve better conditions of agricultural production of pear orchards. For this reason, irrigation methods applied in pear orchards, soil and water source properties in Hisareyn town of Gölcük district of Kocaeli province were examined and new irrigation methods and programs were selected in accordance with the current conditions and sample gardens were created for farmers. Besides, a project for a pear orchard of 1 da to be drip irrigated was prepared and put into operation. The seasonal evapotranspiration and irrigation scheduling were determined using Cropwat and Irsis softwares. The calculated seasonal evapotranspiration and total irrigation level were found to be approximately 730 mm and 570 mm, respectively.

Keywords- *Drip Irrigation, Irrigation Project, Irrigation Scheduling, Productivity*

I. INTRODUCTION

Pear is a type of fruit which is being cultivated in Europe and Asia for ages. The practice of pear agriculture has been around for over 3000 years. There are more than 20 types of pear in Europe and Asia [1]. Approximately 3 million hectares of fields are available for growing fruits in Turkey, whose ecological conditions allow the performing of orcharding all across the country. Our country offers the opportunity of growing 75 out of 138 types of fruit that are grown globally. Pear can be easily grown anywhere on the world that is favourable for apple cultivation. Due to its high resistance level to heat and drought, pear can be economically grown in hot climate regions as well. China, Italy and the United States of America rank the highest in pear cultivation in the world. Turkey ranks fourth in the amount of cultivated lands and sixth in production potential. The production capacity of our country is around 520.000 tons in 26.400 hectares area [2].

Although pear cultivation is generally performed in the form of enclosed orchards, dispersed cultivation is also performed. Despite the fact that our country is among the homelands of the pear fruit and rich in variety, various problems are faced in terms of healthy growth of trees and sufficient and quality product yield due to insufficient care.

It has been determined that pear trees have a short term resistance to winter colds of -20°C and -25°C in the resting period. Especially in regions with a risk of winter colds, it is necessary that carefully planned fertilization and irrigation programs be implemented. Researchers have carried out various studies on the necessary climate and soil requirements for good yield in pear cultivation [3, 4]. In order to be able to regularly blossom, pear trees definitely need winter resting and a heat total of 1000-1500 hours below 7.2°C . Therefore orchards should be set up on deep-set areas where the cold air descends. It is of importance that the orchards be set up in warm climate regions for high-quality cultivation. Orchards can be set up in many soil types ranging from sandy soil to clayey soil. In order to attain a yield of quality and sufficiency, soils that are pervious, deep, warm and that contain high amounts of organic matter with a pH rate of 6-7 should be preferred. Soils that are too sandy or too dry cause a decline in fruit quality.

Irrigation projects consist of facilities where water is applied to the soil in a controlled manner for agricultural production. And irrigation method is defined as the manner in which water is applied to the soil, more specifically to the root part of the plant. This study which is a drip irrigation system model project, has been carried out in orchards where Pear (the town of Hisareyn) cultivation is performed. Parameters that are of importance in terms of irrigation on the field were determined prior to the project design. The irrigation project was realized and applied to the field.

II. MATERIAL AND METHOD

A. Study area

The study was conducted in pear orchards located in the town of Hisareyn in the Gölcük district of the Kocaeli city. All of the orchards where pear cultivation was performed were set up based on the personal knowledge and experience of the growers. Most of the orchards were located on the plain whereas others were set up on high sloping lands, approximately 300-500 meters above sea level. The distance from the research area is 13 km to the city of Kocaeli and 7 km to the district of Gölcük. The research area is situated in a Black Sea climatic region. The averages of annual temperature, relative humidity, wind speed, sunshine duration and total precipitation are 15.3°C , 75.5%, 1.3 m s^{-1} , 3.3 h and 525 mm, respectively. Additionally, the climatic factors for experimental periods recorded by weather station are given in Table 1.

Orchards area in this research is given in Figure 1. The types of pear grown in the research area are Akça, Ankara, Musta Bey, Green, Demirci and Deveci pears as the indigenous types and Wilder, Santa Maris and Williams as foreign types. Generally, it is preferred the foreign types in the region due to the fact that they provide high yield, thin skin, post-harvest endurance and high income. The size of the selected project area is about 1 da with 78 pear fruit trees. Row and interrow spacing between trees is $4.0 \times 4.0\text{ m}$. The water resource was groundwater for irrigation.

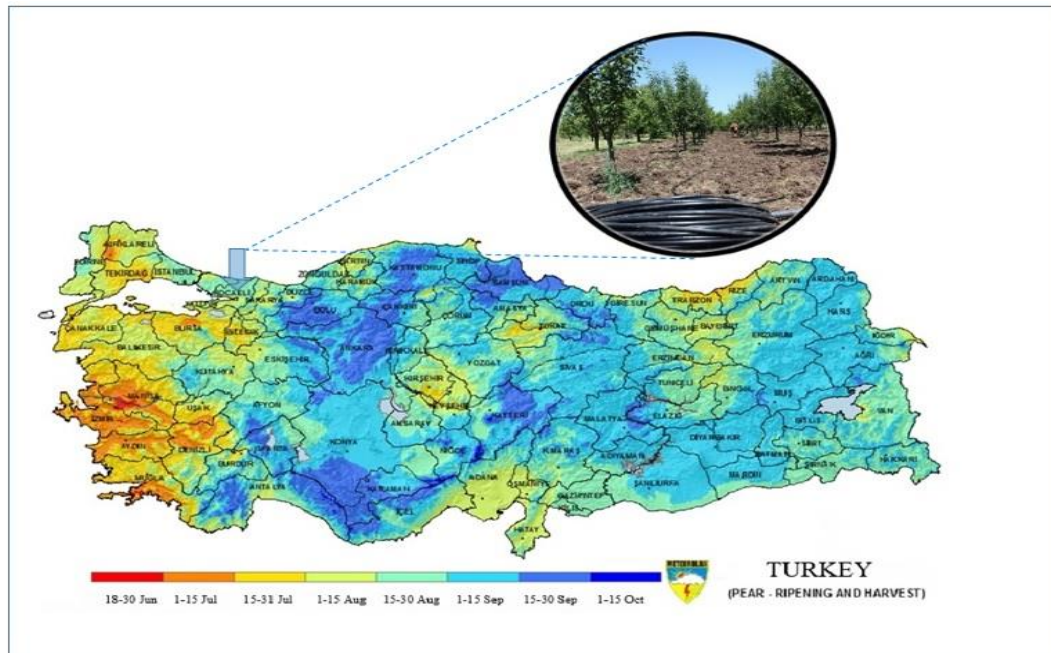


Figure 1. Research area

Table 1. Weather Parameters during 2016 year compare to long term means, [5]

	T ^a (°C)		RH (%)		W (m/s)		n (h)		E _p (mm)		R (mm)	
	2016	Long Term	2016	Long Term	2016	Long Term	2016	Long Term	2016	Long Term	2016	Long Term
January	5.9	6.8	84.0	79.7	2.1	1.3	2.4	1.1	0.0	31.1	240.8	91.8
February	10.7	7.2	81.4	78.0	2.0	1.5	3.8	1.5	-	35.0	-	51.2
March	10.9	9.0	76.5	76.9	2.3	1.5	3.9	1.6	-	35.5	84.6	60.5
April	16.2	13.1	69.7	74.3	2.2	1.4	8.2	2.8	109.0	86.5	3.6	28.9
May	18.0	17.8	76.9	75.4	2.1	1.3	6.6	3.4	108.2	118.9	88.1	43.9
June	23.8	22.2	71.3	71.8	2.1	1.2	9.4	5.3	168.9	151.4	46.9	31.3
July	25.7	24.6	69.8	68.8	2.2	1.2	9.4	6.3	184.7	166.5	7.6	15.1
August	26.1	24.6	76.3	69.8	2.1	1.2	8.2	6.7	133.8	148.4	53.5	24.6
September	21.6	20.8	73.9	73.7	2.0	1.1	6.9	3.6	103.9	103.1	57.0	36.9
October	16.0	16.4	81.9	78.8	1.8	1.1	4.0	3.2	48.8	58.7	46.0	21.5
November	11.2	12.0	80.3	79.6	1.9	1.1	3.5	1.9	0.5	33.8	85.0	51.0
December	4.4	8.7	84.6	79.3	2.2	1.2	2.8	1.8	0.0	25.6	234.2	67.9
Average		15.30		75.50		1.30		3.30		82.79		43.72

T^a: Average temperature; RH: Average Relative Humidity; W: Average wind speed at 2m; n: Sunshine duration; E_p: Class A pan evaporation; R: Rainfall.

B. Method

Drip irrigation method is selected for the pear cultivation in the research area with respect to high productivity and no water stress. The cultivators fail to achieve the level of efficiency they desire with the irrigation system due to lack of knowledge and experience on technical project design. That's why, in the pear orchard where the study was conducted, preliminary efforts were made prior to the preparation of the drip irrigation project, taking into account the existing water source, soil, topography, plants, climate and all other factors. All information needed for planning the irrigation system, sizing the system elements, setting up and operating the system were obtained through land surveys. Following these efforts, the drip irrigation project was prepared based on the principles provided in [6] and then system elements were chosen and installed on the orchard.

Irrigation system consists of water source, pumping unit, control unit, pipelines and drippers respectively. The irrigation water needed for the irrigation of research plots was transferred to the system by an electric motor driven centrifugal pump from a nearby well. Irrigation water was filtered within the control unit in order not to clog the drippers, and it was then mixed with nutrients and distributed to the study plots under pressure and flow rate supervision. Control unit was composed of fertilizer tank, mesh filter and manometers for the purpose of measuring pressure.

Soil samples taken from the research plot were analyzed according to [7, 8]. Soil structure was determined through measurements made by a hydrometer according to [9].

In addition, samples were taken from the water well (groundwater source and artesian) used in irrigation and water quality analyses for determining irrigation water quality were performed in the laboratory according to [10]. The actual water intake (infiltration) rate value needed for the preparation and projection of the irrigation system was determined by using a twin-cylinder infiltrometer [11] and determined as 8 mm h^{-1} .

The CROPWAT 8.0 and IRSIS softwares were used to determine actual evapotranspiration and irrigation water requirements based on climatic, topographic, soil and crop parameters of area.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Project Results

Project area contained 78 pear fruit trees with $4.0 \times 4.0 \text{ m}$ spacing. The area was irrigated by drip irrigation. Irrigation was taken by a pump from a water well near the experimental site. The control unit consisted of screen filter with 10 L s^{-1} capacity, a pressure regulator to control, a fertilizer tank to nitrogen applications and regulate the pressure in the system and manometers mounted on the inlet and outlet of each unit. Polyethylene (PE) tube was used for 50 mm main and 16 mm manifolds of the irrigation system. The diameters of the laterals were 16 mm PE and two lateral irrigated each plant rows. Pressure compensating drippers were used to supply uniform water distribution. Dripper discharge rate was 4 L h^{-1} above 10 m operating pressure. Dripper spacing was chosen as 0.75 m depending on the soil characteristics. Thus, the percentage of the wetted area (P) that relates dripper spacing to lateral spacing was determined as 45% by the methods described by [12]. The Autocad program was used for drawing the project details which are demonstrated in Figure 2.

B. Physical and Chemical Analysis Results of Project Plot Soils

Some physical and chemical properties of the soils taken from the research area as two different profiles are given in Table 2 and 3. According to the results in Table 2, textural classification of research area soils in each layer is generally loam (0-30 cm) and sandy loam (30-60 cm). Soil bulk density values for each layer are 1.44 and 1.43 g cm^{-3} respectively and the available water capacity at 0-60 cm is 99.06 mm. Water samples were taken and analysed with the purpose of determining the properties of the irrigation water used in the research (Table 4).

A fertilization program to be suggested in soil preparation and plant growth periods was designated based on the soil analysis results provided in Table 3 and taking into account the fertilizer amounts

recommended for fruit cultivation in the Hisareyn area of the Gölcük district in the city of Kocaeli. The pear tree requires a high amount of organic matter in the soil, therefore, soils that are low in organic matter should be enriched by adding organic matter. Generally, cultivators mostly use 70-100 kg da⁻¹ of mineral fertilizer in the soil. Such a high amount increase the amount of salt in the soil year by year and causes orchards to become arid, resulting in low yields. Applying 10-15 L da⁻¹ of liquid fertilizer in pear orchards will avoid infertilization of the soil. The application of fertilizers containing macro and micro nutrients in molten form and in varying rates will be possible through the use of fertigation technique with the drip irrigation system set up on the project plot. Nitrogen, phosphorus and potassium are the most important elements for the pear plant with 250-500 g of pure nitrogenous manure application per tree in the months of February and March every year. In general, 11 kg of N (nitrogen), 7 kg of P₂O₅ (phosphorus) and 12 kg of K₂O (potassium) are recommended for a pear orchard with a yield of two tons per decare. Phosphorous fertilizers with 3-4 tons of barnyard manure and 15 kg of superphosphate per decare should be applied to the soil every three years in autumn.

Based on the principles provided in Ayyıldız [10], water quality class was determined as T₂S₁ (Moderately Salty-Low-Sodium). Electrical conductivity rate was determined as 525 micromhos cm⁻¹, pH value is 7.95 which can be deemed neutral. This type of irrigation water can be used in the irrigation of all plants other than those that are very sensitive to salt. Irrigation water quality is as important as the water quantity for fruit growth and sufficient yield especially in pear trees.

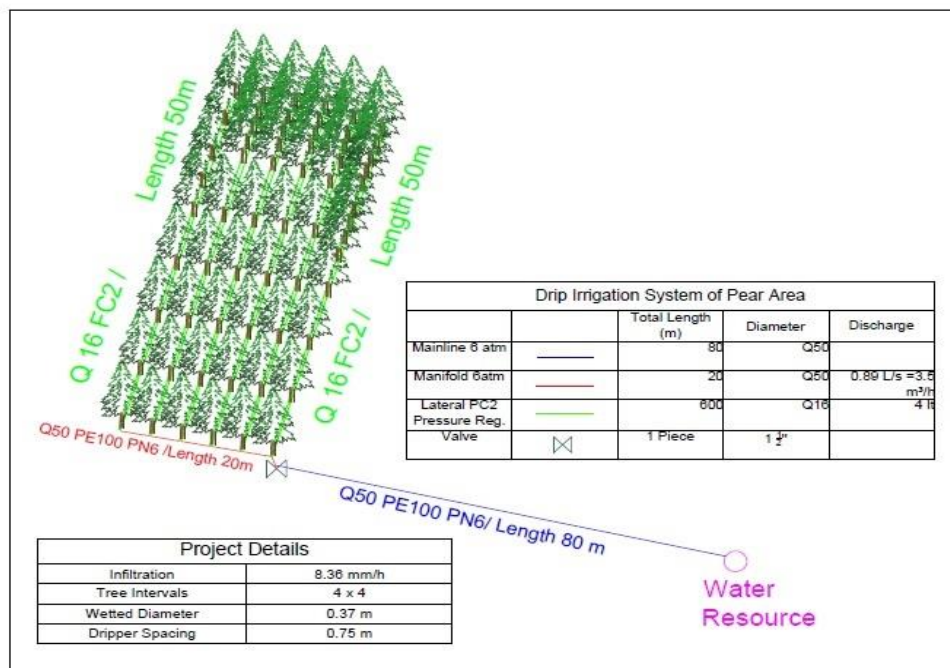


Figure 2. Details based on drip irrigation project

Table 2. Physical characteristics of soil in the research area

Profile depth (cm)	Soil Texture	Field capacity		Wilting point		Bulk density (g cm ⁻³)	Available water holding capacity (mm)
		%	mm	%	mm		
0-30	Loamy soil	39.00	168.48	26.00	112.32	1.44	67.20
30-60	Sandy clay	36.00	154.44	26.00	111.54	1.43	46.70
0-60			322.92		223.86		99.06

Table 3 Chemical characteristics of soil in the research area (pear orchard)

Profile depth (cm)	Saturation percentage of water (%)	Total salinity (%)	pH	Lime CaCO ₃ (%)	Phosphorus P ₂ O ₅ (kg da ⁻¹)	Potassium K ₂ O (kg da ⁻¹)	Organic Matter (%)
0-30	68.0	0.110	6.95	-	2.28	28.68	0.96
30-60	66.0	0.080	7.15	3.50	12.94	33.27	0.46
0-20	55.0	0.073	7.40	2.38	14.10	77.30	1.16
20-40	57.0	0.080	7.40	2.86	10.95	59.20	0.89

Table 4. Chemical characteristics of irrigation water in the research area

CO ₃ (mg L ⁻¹)	Conductivity (EC) (µs cm ⁻¹)	Ca (mgL ⁻¹)	Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	pH	Na (mgL ⁻¹)	SO ₄ (mg L ⁻¹)	CaCO ₃ (mg L ⁻¹)
137.0	525.0	90.0	6.9	7.95	28.55	2.0	227.0

C. Irrigation program 2

The irrigation scheduling results realized by Cropwat and Irsis software for the pear irrigated with drip irrigation are summarized in Table 5 and Figure 3.

The meteorological parameters, crop, soil and topography characteristics of the project area are given as input to the program. In programs, The length of the plant growing period were selected between the last frost date (March 12) and the first frost date (October 20) of the region as 223 days. Crop coefficients (kc) depending on growing periods for pear were taken from the guide of plant water consumption in Turkey [13] has been taken. In addition, some planning scenarios have been created such that the critical level (P) is 30, 40, 50%. In general, there are little differences along the softwares with respect to irrigation interval, irrigation amount and irrigation duration while there were significant differences in the irrigation components among irrigation regimes (P). The all irrigation components for 50% critical level was found to be higher than that of the 30, 40% levels.

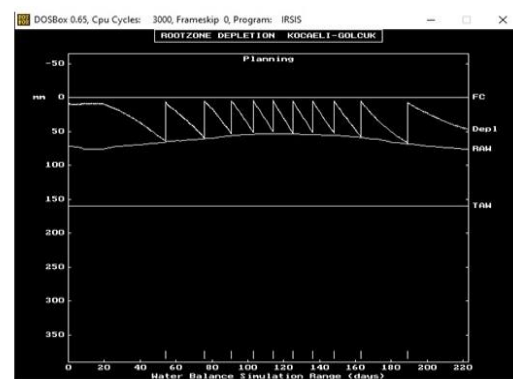
As a result of scheduling, seasonal evapotranspiration (ET_c) was found as 768.2 mm for Cropwat and also as 690.3 mm for Irsis. The total irrigation amounts, irrigation intervals, irrigation duration per one depending on critical levels were calculated by the softwares (Table 5).

In addition, literatures of the world were evaluated and compared to these results in Table 6. Earlier studies have shown that drip irrigation is the most suitable method for pear and it is possible to increase yield, yield quality and water use efficiency (WUE) by well scheduled irrigation programs, such as regulated deficit irrigation (RDI) strategies based on ET_c and soil water [14, 15], plant monitoring depending on midday stem water potential [16], soil water potential monitoring with watermark sensors [17], deficit irrigation strategies using three treatments of 100%, and 25% of water requirement (ET_c) and no irrigation in Colombia [18]. The suggested treatments in these literatures are in line with the results obtained in this manuscript. It should be recommended that critical level should be chosen as 30, 40 or 50% according to water resource condition, climatic conditions and economic power of farmers. But, highly suggested one is 40% in this experimental area for good yield and quality. The evapotranspiration components for suggested critical level was shown in Figure 4.

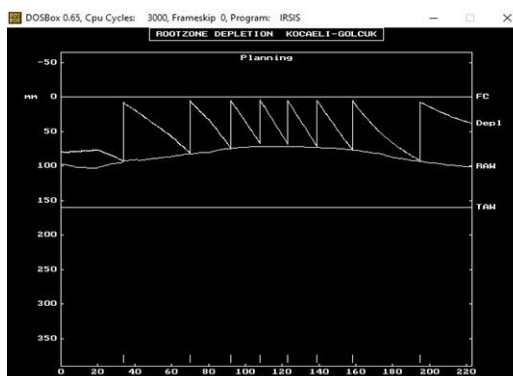
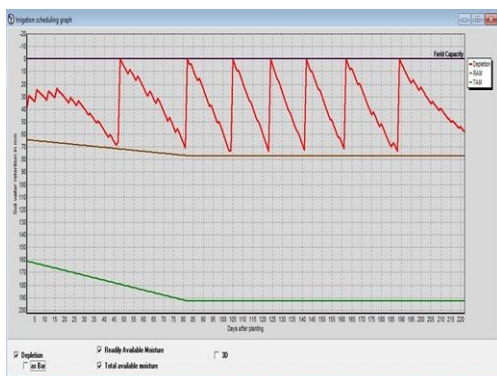
According to all results, the critical level 30 can be recommended in the spring period, also 200 kg ha⁻¹ N application can be recommended in the autumn cultivation period.

Table 5. Irrigation scheduling of pear via Irsis and Cropwat softwares

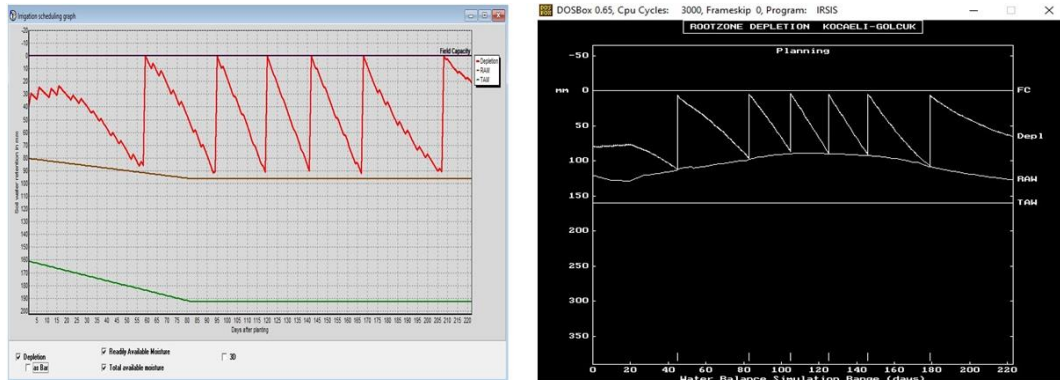
P-Factor	IRSIS				CROPWAT			
	Total irrigation level	Irrigation level	Irrigation duration	Irrigation Interval	Total irrigation level	Irrigation level	Irrigation duration	Irrigation Interval
	(I, mm/season)	(mm/irrigation)	(h)	(day)	(I, mm/season)	(mm/irrigation)	(h)	(day)
30%	573.9	50.0	3.6	10	583.0	58	4.0	15
40%	578.0	70.0	4.8	15	547.0	78	5.5	18
50%	550.8	90.0	6.3	25	579.7	97	6.7	25



a. $R_y=0.30$



b. $R_y=0.40$



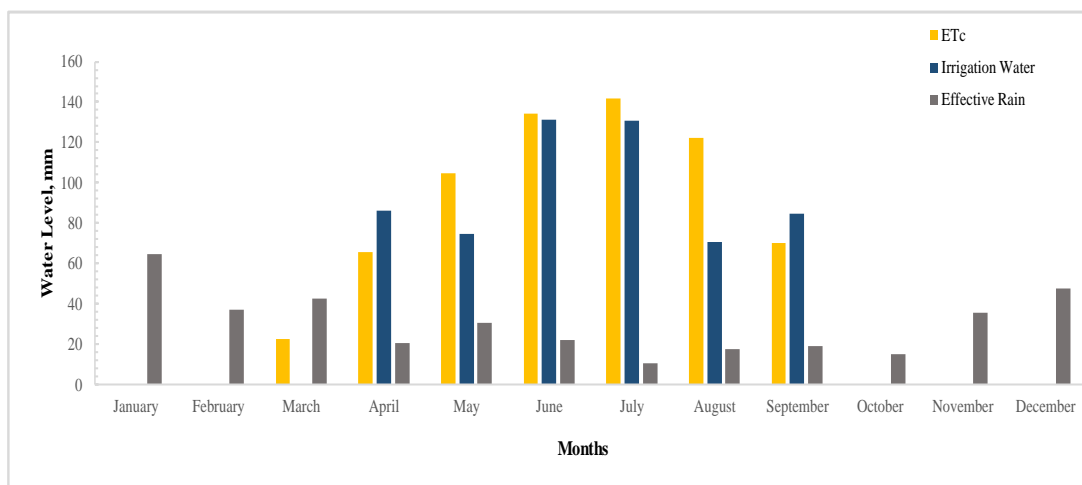
a. $R_y = 0.50$

b. Figure 3. View of Cropwat and Irsis scheduling graphs

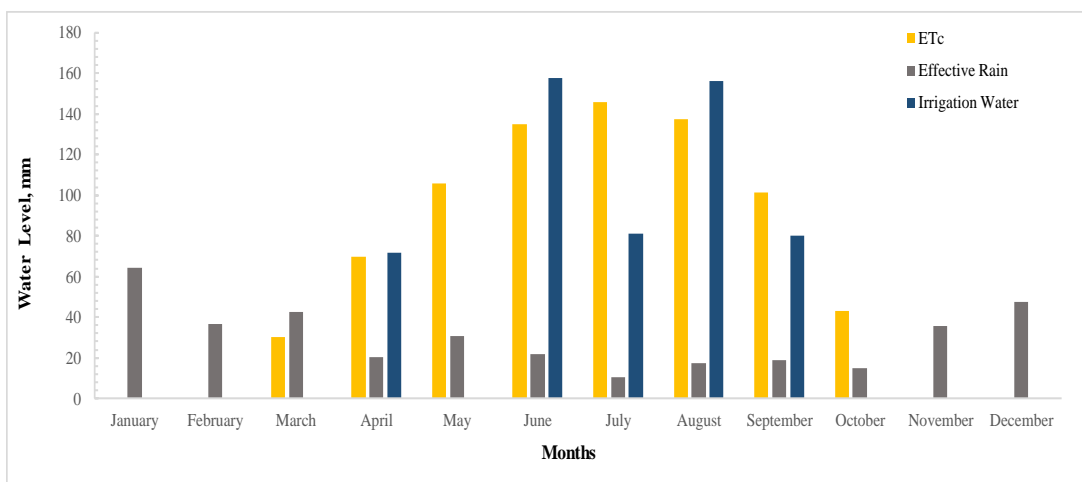
Table 6. Suggested results based on relevant literatures

References	Irrigation method	Irrigation interval (day)	Total irrigation (I, mm/season)	Total rainfall (mm/season)	Total ET (mm/season)
Yang et al., [19], China	Drip	7	70	671	1233
Anconelli and Mannini, [20], Italy	Drip	13	111	323	549
Marsal et al., [15], Spain	Drip	7	560	333	933
Asi'n et al., [21], Spain	Drip	12	463	46	-
Oron et al., [22], Israel	Drip	4/7	900	102	-
Wang et al., [23], Denmark	Drip	7/10	585	-	-

c. ET: Evapotranspiration



a. Irsis



b. Cropwatt

Figure 4. Evapotranspiration components for the critical level of 40% based on Irsis and Cropwat softwares

IV. CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS

In the pear orchards within the research area, irrigation as well as fertilization is of great importance for high-quality and sufficient production. In the region, pear orchards are generally irrigated by flood irrigation covering the whole garden, with the help of furrows opened at certain intervals. But irrigation performed in such settings will cause the fertile soil on the surface to be carried down if the land is sloped. They will also cause the upper tree roots to get lower, the lower tree roots to bulge and the root crown to remain under the ground. Another possible problem is a high rate of water loss due to evaporation and the failure to provide an even water distribution. This increases irrigation costs. Yet another important inconvenience is that it brings the salinization in the soil base up to the surface. Among other important inconveniences are the forming of a duff layer on the soil surface and the resulting increase in the amount of weed due the fact that the pear orchard cannot be entered for a certain while after flood irrigation. Because of these reasons, it is recommended that pear orchard cultivators use drip irrigation. Also, application of organic liquid fertilizer with fertigation technique under drip irrigation allows considerable savings in fuel and labour.

Pear trees require a sufficient level of water and moisture in the soil, especially in the summertime. Although it may vary depending on the specific climate and soil conditions, it can be said that irrigation should be applied during the period from May until the end of September. When winter precipitation is insufficient, irrigation should be applied in winter months as well in order to compensate for the water and moisture deficiency. Number of irrigation numbers should be increased in hot and dry seasons.

According to data obtained from this research, it is recommended to start irrigation when the critical soil moisture level drops to 40% and the irrigation interval should be 15 days. The seasonal evapotranspiration was calculated as 730 mm, so irrigation water amount would be about 570 mm for pear in the Hisareyn area of the Gölcük district in the city of Kocaeli. With suggested irrigation conditions, it may be acquired in highly acceptable pear yield and quality under drip irrigation.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study is supported by Scientific Research Projects Unit (BAP, Scientific Research Projects Unit-2015/013) of Kocaeli University and Vision 2023 of Gölcük Municipality.

REFERENCES

- [1] Kauri, K., & Arya, V. (2012). Ethnomedicinal and Phytochemical Perspectives of *Pyrus communis* Linn. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, Vol. 1 (2), p.14.
- [2] <http://www.tarim.gov.tr> (2018). T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı (Republic of Turkey Ministry of Food, Agriculture and Livestock), Ankara, Türkiye.
- [3] Watkins, R. (1976). Cherry, plum, peach, apricot and almond. In: Simmonds, N.W. (Eds.). *Evolution of Crop Plants*. Longman, London, 242–247.
- [4] Bell, R.L. (1990). Pears (*Pyrus*). In: Moore, JN and Ballington, JR Jr. (Eds.). *Genetic 216 Resources of Temperate Fruit and Nut Crops-I*. International Society for Horticultural Science, Wageningen, The Netherlands, 655-697.
- [5] Anonymous (2017). T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Meteoroloji Genel Müdürlüğü Kayıtları, Ankara.
- [6] Yıldırım, O. (2008). Sulama Sistemlerinin Tasarımı. A.Ü. Ziraat Fak. Yayınları, Yayın no.1565, 366s.
- [7] Blake, G.R. (1965). Bulk density methods of soil analysis, *Am. Soc. Agron.* 9, 374-377, Winconsin, USA.
- [8] Benami, A. & Diskin, M.H. (1965). Design of sprinkler irrigation, Lowdermilk Faculty of Agricultural Engineering. Institute of Technology, Haifa, Israel.
- [9] Bouyoucos, G.J. (1962). Hydrometer method improved for making particle-size analysis of soils. *Agron. J.* 53: 464 – 465.
- [10] Ayyıldız, A. (1990). Sulama suyu kalitesi ve tuzluluk problemleri, Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Ders Kitabı, 344, Ankara.
- [11] Criddle, W.D., Davis, S., Pair, C.H., & Shockley, D.G. (1956). *Methods for Evaluation of irrigation system*, USDF Agricultural Handbook, 82 pp., Washington D.C.
- [12] Keller, J. & R.D., Bliesner (1990). *Sprinkler and Trickle Irrigation*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- [13] Anonymous, 2016. Türkiye’ de Sulanan Bitkilerin Bitki Su Tüketimi Rehberi. TAGEM ve DSİ, Ankara.
- [14] Lopez, G., C., Larrigaudiere, J., Girona, M.H., Behboudian & J. Marsal (2011). Fruit thinning in ‘Conference’ pear grown under deficit irrigation: Implications for fruit quality at harvest and after cold storage. *Scientia Horticulturae* 129: 64-70.
- [15] Marsal, J., M., Mata, A., Arbones, J., Rufat & J. Girona (2002). Regulated deficit irrigation and rectification of irrigation scheduling in young pear trees: an evaluation based on vegetative and productive response. *European J. Agronomy*, 17: 111-122.
- [16] Marsal, J., M., Mata, A., Arbones, J., Del Campo, J., Girona & G., Lopez (2008). Factors involved in alleviating water stress by partial crop removal in pear trees. *Tree Physiology*, 28: 1375-1382.
- [17] Janssens, P., J., Diels, J., Vanderborght, F., Elsen, A., Elsen, T., Deckers & H. Vandendriessche (2015). Numerical calculation of soil water potential in an irrigated ‘conference’ pear orchard. *Agric. Water Manage.* 148: 113- 122.
- [18] Moreno-Hernández, A.C., J.E., Velez-Sanchez & D.S. Intrigliolo (2017). Effect of defficit irrigation on yield and quality of pear (*Pyrus communis* cv. Triumph of Vienna). *Agronomio Colombiana* 35(3): 350-356.

- [19] Yang, Q., F., Zhang, F., Li & X., Liu (2013). Hydraulic conductivity and water-use efficiency of young pear tree under alternate drip irrigation. *Agric. Water Manage* 119: 80-88.
- [20] Anconelli, S. & P., Mannini (2002). Effects of Regulated Deficit Irrigation on the Performance of Pear in an Italian Sub-Humid Area. *Acta Hort.* 596: 687-690.
- [21] Asın, L., S., Alegre & R., Montserrat (2007). Effect of paclobutrazol, prohexadione-Ca, deficit irrigation, summer pruning and root pruning on shoot growth, yield, and return bloom, in a 'Blanquilla' pear orchard. *Scientia Horticulturae* 113: 142-148.
- [22] Oron, G., Y., DeMalach, L., Gillerman, I., David & S. Lurie (2002). Effect of water salinity and irrigation technology on yield and quality of pears. *Biosystems Engin.* 81(2): 237-247.
- [23] Wang, Y., S., Travers, M.G., Bertelsen, K., Thorup-Kristensen, K.K., Petersen & F., Liu (2014). Effect of root pruning and irrigation regimes on pear tree: growth, yield and yield components. *Hort. Sci.* 41: 34-43.

Derleme Makalesi - Review Article

Eser Element Zenginleştirilmesinde Kullanılmak Üzere Baskılama Tekniği ile Yeni Katı Fazların Hazırlanması

Kübra TURAN¹, Rukiye SAYGILI CANLIDİNÇ², Orhan Murat KALFA^{3*}

Geliş / Received: 11/10/2019

Revize / Revised: 13/11/2019

Kabul / Accepted: 19/11/2019

ÖZ

Bu derleme makalede, zenginleştirme yöntemlerinden biri olan katı faz özütleme yöntemi kullanılarak, sulu çözeltilerdeki eser metallerin tayininde kullanılmak üzere baskılama tekniği ile farklı adsorbanların sentezi ve uygulama çalışmaları araştırılmıştır. Son yıllarda baskılama tekniği kullanılarak elde edilen katı fazlar kendilerine özgü özellikleri nedeniyle çok fazla ilgi görmektedir. Bu amaçla, adsorpsiyon kapasitesi, etkinliği, seçiciliği artırılmış ve zenginleştirme faktörü yüksek, tekrar tekrar kullanılabilen, analitik performansının iyi ve sonuçları tekrarlanabilir olan adsorbanlar elde edilebilmektedir. Bu yöntem ile yüzey baskılanmış, moleküler veya iyon baskılanmış ve sahte moleküler baskılanmış çok çeşitli katı fazlar sentezlenmiş ve literatüre bu alanda yeni çalışmalar kazandırılmıştır. Bu doğrultuda, yaygın olarak kullanılan baskılanmış adsorbanların literatür araştırmaları özetlenmiştir.

Anahtar Kelimeler- *Baskılama Yöntemleri, Katı Faz Özütleme, Zenginleştirme.*

^{3*}Sorumlu yazar iletişim: orhanmurat.kalfa@dpu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-7049-0605>)

Kimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Evliya Çelebi Yerleşkesi, Kütahya

¹İletişim: kubraturan17@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0001-9661-3394>)

Kimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Evliya Çelebi Yerleşkesi, Kütahya

²İletişim: rukiye.saygili@dpu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-3942-3196>)

Kimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Evliya Çelebi Yerleşkesi, Kütahya

Preparation of New Solid Phases by Imprinting Technique for Trace Element Preconcentration

ABSTRACT

In this review article, the synthesis and application studies of different adsorbents by the imprinting technique were investigated for the determination of trace metals in aqueous solutions by using solid phase extraction method, which is one of the preconcentration methods. In recent years, solid phases obtained by using imprinting technique have received much attention due to their unique properties. For this purpose, adsorbents can be obtained with high adsorption capacity, good analytical performance, efficiently, selectivity, high preconcentration factor and for reproducible results. With this method, a wide variety of solid phases are synthesized by surface-imprinted, molecular-imprinted, ion-imprinted and dummy-molecular imprinted and new studies redounded to literature. In this respect, literature studies of commonly used imprinted adsorbents are summarized.

Keywords- Imprinting Methods, Solid Phase Extraction, Preconcentration.

I. GİRİŞ

Su, toprak ve havanın metal iyonları ile kirlenmesi evrensel bir çevre problemidir. Sanayi faaliyetleri, fosil yakıtların yanması, tarımsal faaliyetler, madencilik faaliyetleri, atmosferik emisyonlar, toprak ve kayaçlar gibi çeşitli kaynaklar çevreye sürekli eser metallere salınımına neden olmaktadır. Sanayi alanındaki gelişmelerin artmasıyla çevreye verilmekte olan toksik ve kirletici maddelerin ve aynı zamanda meydana gelen kirliliğin boyutları hızla artmaktadır. Çevreye yayılan bu kirlilikler zamanla doğada birikirler. Canlılar için önemli olan bir element, çevre kirliliğinin artmasıyla ekosistem döngüsünde miktarı artacağı için canlıların besin zincirine girerek organizma üzerinde zehirli etkiye neden olmaktadır. Metallerin bazılarında canlı organizmalarda çeşitli fonksiyonların düzenli olarak yürütülebilmesi için çok az miktarda da olsa ihtiyaç duyulmaktadır. Fakat bazı metaller de Dünya Sağlık Örgütü ve Sağlık Bakanlığı gibi kuruluşlarca belirlenen sınır değerlerini aşması durumunda ve zehirli bileşenlerine dönüşmesi nedeniyle zararlı olabilmektedirler [1].

Su insan yaşamı için vazgeçilmez temel taşlardan birisidir. Su kalitesini, dolayısıyla yaşam kalitesini bozan bu kirlilikler eser miktarda ya da büyük miktarlarda olabilir. Büyük miktardaki kirlilikleri gidermek genellikle kolaydır. Ancak eser düzeydeki metallere tayin edilmesindeki zorluklar bu metallere giderimini de zorlaştırmaktadır. Bu yüzden ağır metal ya da organik veya inorganik kirliliği gidermeden önce kirliliğe neden olan bileşenlerin miktarını bilmek önemlidir. Bu nedenle de düşük derişimdeki (1 µg/L-100 mg/L) eser metallere kantitatif tayini çok önemlidir. Bu nedenle, çevresel örneklerdeki eser metallere tayini için hızlı, kesin, doğru, duyarlı ve seçici analitik yöntemlerin gelişimine ihtiyaç duyulmaktadır [2-4].

Son yıllarda, su, toprak, gıda örneklerindeki, elektronikte ve birçok alanda kullanılan malzemelerde karşılaşılan eser metaller kolaylıkla tayin edilebilmektedir. Bu amaçla, alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) [5-11], grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometrisi (GF-AAS) [12, 13], yüksek çözünürlüklü sürekli kaynak atomik absorpsiyon spektrometrisi (HR-CS-AAS) [14, 15], indüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) [16-18] ve indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) [19,20] gibi enstrümental yöntemler kullanılabilir. Fakat ortam girişimlerinin üstesinden gelmek ve yöntemin duyarlılık ve seçiciliğini artırmak için analitik tayin tekniklerinin gelişmesine rağmen, eser metallere tayininden önce hala bir ön işlem gerekebilmektedir [21]. Örneklerdeki eser metallere doğru ve kesin olarak tayin etmek için, muhtemel ortam girişimleri ve eser metallere düşük derişimleri nedeniyle genellikle bir ayırma ve zenginleştirme tekniği gerekmektedir. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde katı faz özütleme (SPE), [1, 5, 6, 22-32] sıvı-sıvı özütleme (LLE) [33, 34], bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) [35], birlikte çöktürme [36], flotasyon [37, 38], iyon değiştirme [39, 40] gibi birçok teknik kullanılmaktadır. Ucuz, basit, hızlı olması, daha yüksek zenginleştirme faktörü ve daha tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmesi nedeniyle katı faz özütleme tekniği en yaygın kullanılan teknikler arasındadır.

Katı faz özütleme alanındaki yeni çalışmalar, asit ve bazlara dayanıklılık, analite karşı seçicilik, geniş yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi iyi performanslı yeni adsorban materyallerin sentezlenmesiyle ilgilidir. Bu amaçla sayısız miktarda madde ticari olarak satın alınabilir, sentezlenebilir ve katı faz özütleyici olarak kullanılabilir [11]. Son yıllarda katı faz özütleyici olarak baskılama tekniği ile elde edilen adsorbanlar bilimsel çevreler tarafından daha fazla ilgi çekmektedir. Bu yüzden, bu yöntem ile sentezlenmiş, yüzey baskılanmış katı fazlar [22, 25, 31, 41-54], moleküler veya iyon baskılanmış katı fazlar [10, 14, 15, 17, 18, 23, 55-63] ve sahte moleküler baskılanmış katı fazlar [64-69] kendilerine özgü özellikleri nedeniyle giderek artan bir önem kazanmaktadır.

II. BASKILAMA YÖNTEMLERİ

Baskılama tekniği; belirli bir moleküle ya da iyonla özgü, özel seçici bağlanma yerlerine sahip boşluklar oluşturmak için kullanılan bir tekniktir. Baskılama teknolojisi hedef molekül ya da iyon için, kalıp molekül ya da kalıp iyon kullanılarak oluşturulan, özel bağlanma yerleri bulunduran sentetik adsorbanlar hazırlamaya imkân verir. Hazırlanan baskılanmış adsorbanlar kalıp molekül veya iyonu anahtar-kilit tipi bir etkileşimle yeniden bağlama yeteneğine sahiptir. Hedef molekül olarak molekül, iyon ya da sahte molekül kullanılabilir. Baskı kalıbı olarak iyon kullanıldığında yöntem iyon baskılama olarak adlandırılır [56, 70]. Baskılama yöntemi, kullanılan kalıba göre adlandırılabilir. Kalıp olarak moleküller (aminoasitler, peptitler, şekerler vb.) kullanılıyor ise yöntem moleküler baskılama tekniği (MIT); bu işlemden kullanılan polimerlere de moleküler baskılanmış polimerler (MIP) denir. Benzer şekilde kalıp olarak iyonlar kullanılıyor ise yöntem iyon baskılama tekniği (IIT); polimerler de

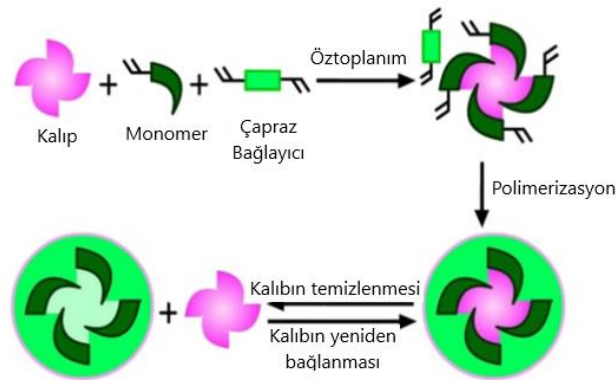
iyon baskılanmış polimer (IIP) adını alır. Ayrıca yüzeye yapılan baskılama tekniği de, yüzey baskılama tekniği (SIT) olarak tanımlanabilir.

A. Moleküler Baskılama Yöntemi

Moleküler baskılama tekniği (MIT), farklı ortamlardan hedef moleküllerin yüksek seçicilikte uzaklaştırılması için dayanıklı ve akıllı malzemeler elde edilmesi ve çeşitli uygulamalar için bir malzeme geliştirme yöntemidir. Moleküler baskılama, sentetik polimerlere dayanan belirli bir hedef molekül için yapay reseptörlerin sentezine izin veren bir işlemdir. Temel olarak, hedef molekülü seçici olarak tanıma kabiliyetine sahip, polimer üzerine moleküler bir “bellek” baskılanır. Bu nedenle moleküler olarak baskılanmış polimerlerin (MIP'ler) en önemli özelliği biyolojik antikörlerin spesifik moleküllerini tanımasıdır. Böylece, bağışıklık tahlilleri, afinite ayrımı, biyosensörler ve yönlendirilmiş sentez ve kataliz gibi seçici bağlanma olaylarının önemli olduğu uygulamalarda kullanılabilirler. MIP'lerin sentezi, 3 aşamada gerçekleştirilir. Kompleks oluşumu; fonksiyonel monomerlerin, kalıp moleküllerin etrafına konumlandırılmasıyla başlar. Monomerler, kalıp ile kovalent veya kovalent olmayan etkileşimler yoluyla etkileşime girer. Polimerleşme; oluşturulan kompleks uygun bir çapraz bağlayıcı kullanılarak polimerleştirilir. Hedef molekülün uzaklaştırılması; yapıda hedef molekülün yerini alacak boşlukların oluşturulması amacıyla, kalıp molekül polimerden uygun bir çözeltili kullanılarak uzaklaştırılır. 1970'lerde başladığından bu yana, moleküler baskılama tekniği, son on yıl boyunca hem materyal açısından hem de uygulama açısından oldukça çeşitlenmiştir [42, 71, 72]. Şekil 1'de moleküler baskılama prensibi şematik olarak verilmiştir.

Moleküler baskılanmış malzemeler; yüksek sıcaklık ve basınçta, asit, baz ve organik çözücülerin bulunduğu farklı kimyasal ortamlarda kararlı olması, mekanik olarak dayanıklılığı, düşük maliyeti, bozulma olmadan daha uzun süre tekrar tekrar kullanılabilmesi gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedirler [55]. Moleküler baskılama tekniği bugün, antikörler ve biyolojik reseptörler gibi doğal varlıkları tanıma, taklit edebilme ve sağlam yapılu moleküler tanıma malzemeleri tasarlamak için uygun bir sentetik bir yaklaşımdır [73-75]. Aminoasitler [76], proteinler [77], nükleotid türevleri [78], kirleticiler [79], ilaçlar ve yiyecek-içecekler [80] dahil olmak üzere hem biyolojik hem de kimyasal molekülleri tanyabilen çok yönlü ve gelecek vaat eden teknik olarak kabul edilir.

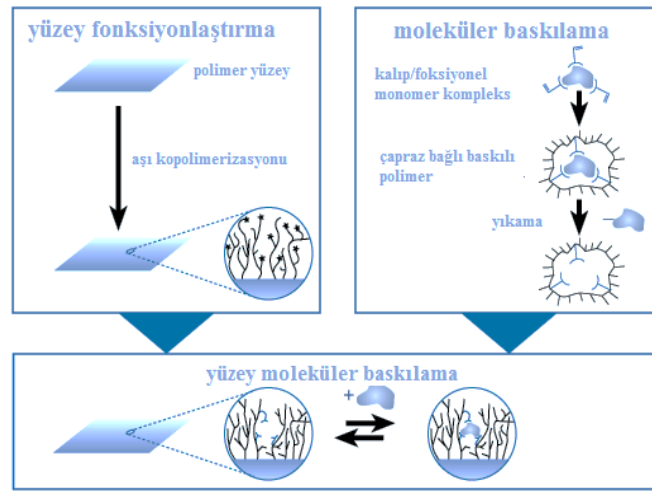
Molekül baskılanmış malzemelerin uygulama alanları katı faz özütleme ve diğer zenginleştirme yöntemleri, adsorpsiyon, ayırma bilimleri ve saflaştırma, sıvı kromatografisi, kapiler elektroforez, kapiler elektrokromatografi, sensörlerin geliştirilmesini [58, 81-83], kataliz [57], ilaç türevleri [59, 84-86] ve biyolojik antikörler [87, 88] ve reseptör sistemlerini [89-91] kapsar.



Şekil 1. Moleküler baskılama prensibinin şematik gösterimi [92]

B. Yüzey Baskılama Yöntemi

Yüzey baskılama yönteminde, yüzeye yüksek erişilebilirlik olduğu için bağlanma bölgeleri hemen hemen lokalizedir. Polimer tabakasının yüzeyine yakın bölgelerde, hedef molekülün bağlanma bölgeleri bulunur. Bu yüzden, boşlukların hedef molekülden ayrılması ve kütle transferi daha kolay olur. Yüzey baskılanmış malzemeler, kalıpların giderilmesi ve yeniden birleştirilmesi için çok uygundur [25, 93]. Birçok madde yüzey baskı malzemesi olarak kullanılabilir. Silika nanopartiküller [93], Fe₃O₄ manyetik nanopartiküller [63], nanoteller, nanotüpler [15, 51, 94], aktif karbon [14, 18], silika [48], silika jel [22, 25, 45], polimerler, kil mineralleri [31] vb., malzemeler örnek olarak verilebilir. Ayrıca, birçok molekül çeşidi, iyon, protein, aminoasit gibi yapılar da boşluk oluşturmak amacıyla kalıp olarak kullanılabilir. Şekil 2’de yüzey moleküler baskılama prensibi şematik olarak verilmiştir. Yüzey iyon baskılama işlemi de; moleküler baskılama yerine iyon baskılama işleminin yapılmasıyla gerçekleştirilmektedir.



Şekil 2. Yüzey baskılama tekniği şematik gösterimi [95]

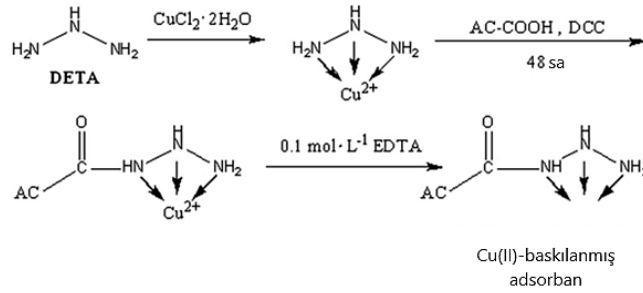
Geleneksel yöntemlerle hazırlanan (bulk polimerizasyon, süspansiyon polimerizasyon ve çökeltme polimerizasyonu vb.) iyon baskılı polimerler (IIP), hedef iyonla sınırlı erişim, düşük yeniden bağlama kapasitesi, yavaş kütle transfer oranı ve kalıpların çıkarılması işleminin tamamlanamaması gibi bazı dezavantajlar sergilemektedir. Son zamanlarda, geleneksel moleküler baskı tekniği ile ilgili zayıf noktaları ortadan kaldırmak için, yeni bir teknik yüzey baskılama tekniği (SIT) geliştirilmiştir. Yüzey iyon baskılama işlemi, belirli kimyasal türlerin tanınması için temel bir yöntem olarak kullanılabilir. Bu teknikle, adsorbanlar, yüksek seçicilik, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, düşük kütle transfer direnci, hızlı adsorpsiyon kinetiği, hazırlanma ve hedef iyonların kalıptan çıkarılması gibi olağanüstü özellikler kazanır [14, 31, 54]. Yüzey baskılama tekniğini kullanarak kalıp iyonlarının tamamen çıkarılması, hızlı adsorpsiyon kinetiği, iyi seçicilik, erişilebilirlik ve hızlı kütle transferi gibi geleneksel tekniklere göre birçok avantaja sahiptir [44, 96-98].

C. İyon Baskılama Yöntemi

Geçiş metal iyonları, metal ligant etkileşimlerinde koordine bağların termodinamik olarak dayanıklı ve aynı zamanda hızlı reaksiyon kinetiğine sahip olmaları nedeniyle baskılama tekniğine oldukça uygundur [5]. İyon baskılama moleküler baskılamaya benzerdir ve hedef olarak metal iyon kullanılmaktadır. İyon baskılama tekniği, hedef metal iyonun seçici giderimi ve tanımlanması için etkili bir tekniktir. İyon baskılı katı fazlar, hedef iyonların ayrılması/zenginleştirilmesi veya uzaklaştırılması için yüksek seçicilik ve afiniteye (çekim gücüne) sahiptir [14].

Moleküler baskılama tabanında geliştirilen iyon baskılama tekniği, kalıp olarak kullanılan metallerin tanınması ve seçici olarak uzaklaştırılması için geliştirilmiş etkili bir tekniktir [96]. Bir iyon baskılı polimer (IIP), uygun monomer ile kalıp iyonlarının kopolimerizasyonu ile sentezlenir. Ya da polimer kullanmadan da aynı işlem metal ligant kompleksi ile yapılabilir [14, 15, 18]. Daha sonra, kalıp iyonları çıkartılır ve baskılı boşluk oluşturulur. Oluşan boşluklara çıkarılan kalıp iyonları yeniden bağlanabilir. Kalıp metal iyonunun uygun çözücü kullanılarak polimer matriksten ayrılmasıyla oluşan boşluk, kalıp metal iyonunun yarıçapına, koordinasyon sayısına ve koordinasyon geometrisine uygundur. Bu yüzden, kalıp metal iyonunun da içinde olduğu bir karışımda kalıp iyonuna karşı yüksek oranda seçici davranır. Kısaca, iyon baskılı malzeme, baskı iyonlarına karşı seçici ve etkili bir adsorbandır. Ancak, çoğu geleneksel iyon baskılanmış malzeme yüksek bir seçicilik gösterir fakat fonksiyonel gruplar ve kalıp iyonları tamamen polimer ağının içinde gömülü olduğu için, hedef iyonları boşluklara erişilebilirliği kolay değildir ve kütle transferi zordur. İyon baskılanmış polimerlerin (IIP) kullanımı, kinetik adsorpsiyon ve desorpsiyon sürecinde de sıkıntı oluşturur [5, 22, 54].

Yüzey iyon baskılama tekniği, iyon baskılı malzeme için önemli sentez yöntemlerinden biridir, basit ve kolay hazırlanma, yüksek seçicilik vb. gibi üstün avantajlara sahiptir. Yüzey baskılama tekniği, iyon baskılama tekniğinin mevcut sorunlarına çözüm getirebilir. Yüzey iyon baskılama tekniği, yüzeyde ya da polimer yüzeyinin yakınında bulunan tanıma boşluklarına sahiptir, kalıpların tamamen çıkarılmasını, hedef türe erişilebilirliğin iyi olmasını ve düşük kütle transferi direnci sağlar [43, 45, 99]. Bu yüzden, yüzey iyon baskılama yöntemi ile elde edilen adsorbanlar daha sağlıklıdır ve zenginleştirme amacıyla rahatlıkla kullanılabilir. Seçicilik özelliğinden dolayı iyon baskılanmış malzemeler katı faz özütleme [5, 17, 18, 63, 47] ve absorpsiyonda [60-62] yaygın şekilde kullanılmaktadır. Şekil 3'de, Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada kullandıkları aktif karbon yüzeyine Cu(II) iyonunun baskılama işlemi şematik olarak verilmiştir [18].



Şekil 3. Yüzey iyon baskılama tekniği şematik gösterimi [18]

D. Sahte Moleküler Baskılama Yöntemi

MIP'ler seçiciliği, tanımlanması, duyarlılığı ve yeniden kullanılabilirliği nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bununla birlikte, MIP'lerin ayrıntılı olarak yıkanmasından sonra bile kalıp molekülün tamamen temizlenmediği durumlar ortaya çıkabilmektedir. Bu durum, eser seviyesi tespiti için nicel doğruluk ve güvenilirlik üzerinde ciddi etkiye neden olmaktadır. Bu yüzden SPE işleminde kullanımı sınırlı kalmıştır. Bu sorun belirli bir dereceye kadar yüzey baskılama veya nano-baskılama tekniği kullanılarak çözülebilir, çünkü yüzeyin üzerinde veya yakınında yer alan kalıp moleküllerin yıkanması daha kolaydır. Ek olarak, bu problemin açık ve spesifik çözüm yolu, polimerizasyon reaksiyonu sırasında analitin kendisini kullanmak yerine bir analog (yapay kalıp) kullanmaktır. Sahte kalıplar kullanıldığında herhangi bir kalıntı analitlerden farklı olacaktır. Sahte baskılama yöntemiyle elde edilen polimerler, sahte moleküler baskılanmış polimerler (Dummy molecularly imprinted polymers: DMIP) olarak adlandırılır [65-68].

III. BASKILANMIŞ KATI FAZLARLA YAPILAN ZENGİNLEŞTİRME ÇALIŞMALARI

Eser miktardaki elementleri zenginleştirmenin amacı, tayin edilemeyecek eser düzeydeki analitleri, yüksek örnek hacmini mümkün olduğunca küçük elüsyon hacmi ve yüksek bir zenginleştirme faktörü ile elde etmektir [1]. Bu amaçla, ayırma/zenginleştirme yöntemleri arasında, katı faz özütleme (SPE) eser metal analizleri için en sık kullanılan tekniktir. Son yıllarda, metal iyonlarının ayrılması/zenginleştirilme için daha seçici yöntemlere duyulan ihtiyaç, yeni katı fazların sentezi ile ilgili çalışmaların sayısını arttırmıştır. Katı fazların hazırlanması için yeni geliştirilen tekniklerden biri, eser metallerin seçici olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanılabilir iyon seçici baskılama tekniğidir.

Birçok çalışmada IIP'lerin birçok iyon için seçici ayırma/zenginleştirme işlemlerinde kullanıldığı raporlanmıştır. Bu amaçla kullanılan iyonlar; Pd(II) [100], Pt(IV) [101], Er(III) [102], Cu(II) [5, 6, 9, 15, 17, 18, 25, 44], Ni(II) [22], In(III) [103], Cd(II) [32, 104, 105], Nd(III)[106], Cr(III) [31], Rh(III) [107] Th(IV) [108,109], Co(II) [14, 25, 63], Hg(II) [110], Au(III) [13], Ru(III) [111], Pb(II) [27, 112, 113], Ni(II) [114, 115], Fe(III) [116, 117], Ga(III) [94] ve Zn(II) [23, 28] vb. Örneklerden görüldüğü gibi bu yöntemde iyon seçiminde herhangi bir kısıtlama yoktur, bu yüzden çalışmanın amacına uygun istenilen iyon seçilebilmektedir. Tablo 1'de çeşitli iyonlarının zenginleştirilmesinde baskılama tekniği ile farklı katı fazların karşılaştırılması yapılmış ve birkaç çalışma aşağıda özetlenmiştir

İyon baskılanmış polimerler, moleküler baskılanmış polimerlerin tüm özelliklerini taşır, ancak baskılanan hedef tür, iyonlardır. Birçok çalışmada da matriks ortamından farklı analitleri ayırmak için MIP hazırlanarak katı-faz özütlemeye kullanılmıştır. MIP'in SPE'de kullanılma dezavantajlarından biri baskılanan analit molekülünün zor uzaklaştırılmasıdır. Yıkama ve elüsyon basamakları seçiciliğin optimizasyonu için en önemli adımdır.

Yılmaz ve arkadaşları çalışmalarında, yeni bir Cu(II)-baskılanmış adsorban, 5-metil-2-tiazail metakrilamid (MTMAAm) kullanılarak hazırlanmıştır. Cu(II)-MTMAAm'nin monomer kompleksi bulk polimerizasyonu yöntemi ile etilenglikol dimetakrilat çapraz bağlayıcısı varlığında kopolimerize edilmiştir ve sentezlenmiştir. Elde edilen Cu(II)-baskılanmış polimer FT-IR ve SEM ile karakterize edilmiştir. Bakır iyonları 1.0 mol/L HNO₃ ile polimerden ayrılmış ve FAAS ile belirlenmiştir. Baskılanmış polimer baskılanmamış polimere kıyasla daha yüksek seçicilik göstermiştir. Bağlı seçiciliği katsayıları (k') Cu(II)/Zn(II), Cu(II)/Ni(II) ve Cu(II)/Co(II), sırasıyla 9.1; 14.8 ve 26.6 olarak bulunmuştur. Baskılanmış polimer, çeşitli ortamlarda katı faz özütlemeye Cu(II) tayininde kullanılmak amacıyla kolon dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Çözeltide pH etkisi, geri alma çözeltisi ve girişim yapan iyonların etkisi incelenmiştir. Optimum pH değeri 6, elüent hacmi 0.5 mol/L HNO₃ tayin sınırı ise 0.9 mg/L olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu göstermek için iki sertifikalı referans malzeme analizi yapılmıştır. Daha sonra yöntem, su numunelerine, hemodiyaliz konsantrelerine ve multivitamin/multielement takviyelerine uygulanmıştır [9].

Yılmaz ve arkadaşları çalışmalarında, ICP-OES ile belirlenecek Cu(II)'nin on-line zenginleştirilmesi için 2-triazil metakrilamid (TMA) kullanılarak Cu(II)-iyon baskılı polimer sentezlenmiştir. Cu(II)-TMA kompleksini bulk polimerizasyonu yöntemi ile etilenglikol dimetakrilat çapraz bağlayıcısı varlığında kopolimerize edilmiş ve sentezlenmiştir. Elde edilen polimer, Cu(II) iyonlarını ortamdan çıkartmak için % 5 (v/v) HNO₃ ile ve daha sonra pH nötr olana kadar su ile yıkanmıştır. İyon baskılı polimer FT-IR ve SEM ile karakterize edilmiştir. Deneysel koşullar, IIP kullanılarak Cu(II)'nin on-line zenginleştirilmesi için optimize edilmiştir. IIP, NIP ile karşılaştırıldığında Cu(II) için yaklaşık 30 kat daha yüksek bir seçicilik göstermiştir. Cu(II) iyonları, iyon baskılanmış polimer ile Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn ve Pb gibi metal iyonlarının varlığında kayda değer bir seçicilik göstermiştir. pH 5.5; çözelti akış hızı 4.0 mL/min, tayin sınırı 0.4 µg/L olarak bulunmuş, %2'lik (v/v) HNO₃ geri alma çözeltisi olarak kullanılmıştır. Yöntem balık otolitleri (CRM 22), kemik külü (SRM 1400), kıyı deniz suyu ve nehir ağızındaki su örneklerinden Cu(II) tayininde başarılı bir şekilde uygulanmıştır [17].

Li ve arkadaşları çalışmalarında, Cu(II)'nin ICP-AES ile tayininden önce seçici katı faz özütlemesi için yeni bir adsorban olarak yüzey baskılama tekniği ile Cu(II) baskılanmış amin-fonksiyonlu aktif karbon hazırlanmıştır. Cu(II)'nin adsorpsiyonunu etkileyen deneysel koşullar optimize edilmiştir. Baskılanmamış adsorbanla karşılaştırıldığında, iyon baskılanmış adsorbanın Cu(II) için adsorpsiyon kapasitesinin ve seçiciliğinin yüksek olduğu görülmüştür. Adsorbanın Cu(II) için iyon baskılanmış ve baskılanmamış adsorbanın

maksimum statik adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 26.71 ve 6.86 mg/g olarak bulunmuştur. Geri alma işlemi 2 mL 0.1 mol/L EDTA çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Cu(II)/Zn(II), Cu(II)/Ni(II), Cu(II)/Co(II) ve Cu(II)/Pb(II) için bağıl seçicilik faktör değerleri (α) sırasıyla, 166.16, 50.77, 72.26 ve 175.77 olarak hesaplanmıştır. Kolonun en az 9 özütleme-geri alma çevrimine kadar geri kazanımlarda düşme olmaksızın kararlı kaldığı gözlenmiştir [18].

Khoddami ve Shemirani çalışmalarında, çevresel ve biyolojik numunelerde Co(II) iyonlarının seçici tayini için manyetik bir iyon baskılı polimer ($Fe_3O_4@TiO_2@SiO_2$ -IIP) -NH grubu ile modifiye edilmiştir. Bu adsorban, fonksiyonel ligant olarak 3-(2-aminoetilamino) propiltrimetoksisilan (AAPTSS), çapraz-bağlama ajanı olarak tetraetil ortosilikat ve kalıp olarak Co(II) iyonu kullanılarak sol-jel işlemi ile yüzey baskılama tekniğinin kombine edilmesiyle sentezlenmiştir. Hazırlanmış manyetik iyon baskılı polimer kızıl FT-IR, SEM, DLS ve XRD ile karakterize edilmiştir. $Fe_3O_4@TiO_2@SiO_2$ -IIP, $Fe_3O_4@TiO_2@SiO_2$ -NIP daha yüksek kapasite ve seçicilik gösterdi. pH, eluent derişim ve hacmi, temas süresi, adsorban miktarı gibi kazanımı etkileyen önemli parametreler de incelenmiştir. LOD 0.15 mg/L, maksimum kapasite $Fe_3O_4@TiO_2@SiO_2$ -IIP için 35.21 mg/g ve $Fe_3O_4@TiO_2@SiO_2$ -NIP için 10.34 mg/g hesaplanmıştır. Buna ek olarak, harcanan manyetik iyon baskılı polimer, sadece sulu bir HNO_3 solüsyonu ile yıkanarak temizlenir ve yedi döngüye kadar adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir azalma olmadan kullanılmıştır [63].

Jiang ve arkadaşlarının çalışmasında, katı faz ekstraksiyonu (SPE) ile nikel(II) tayini için yüksek seçiciliği olan yeni bir Ni(II)-amino-silika jel adsorbanı, yüzey baskılama tekniği ile hazırlanmıştır. Ni(II) için, IIP'lerin daha yüksek seçiciliğe ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Ni(II) iyon ile baskılanmış ve baskılanmamış adsorbanın maksimum statik adsorpsiyon kapasitesi, sırasıyla 12.61 ve 4.25 mg/g bulunmuştur. Ni(II)/Cu(II), Ni(II)/Co(II), Ni(II)/Zn(II) ve Ni(II)/Pd(II) için sırasıyla bağıl seçicilik faktörleri 45.99; 32.83; 43.79 ve 28.36 olarak hesaplanmıştır. Tayin sınırı (3σ), 0.16 ng/mL bulunmuştur. İki sertifikalı referans materyali (GBW 08618 ve GBW 08402) analiz edilerek yöntem doğrulanmıştır. Geliştirilen yöntem ayrıca, bitkilerde ve su örneklerinde başarıyla uygulanmıştır [22].

Tablo 1. Çeşitli iyonlarının zenginleştirilmesinde farklı katı fazların karşılaştırılması.

Metal	Kapasite mg/g	Örnek Hacmi mL	Akış hızı mL/min	ZF*	Teknik	LOD µg/L	Seçicilik	Referans
Cu(II)	II: 270.3 NI: 14.3	200	6	40	HR-CS- AAS	0.068	Ni(II) _{0.5} 5.42; Ni(II) _{1.0} 32.5 Zn(II) _{0.1} 8.51; Zn(II) _{0.5} 16.9 Zn(II) _{1.0} 5.64	[15]
Cd(II)	202.02	-	0.5	-	ICP-AES	0.5	Cu(II) 7.64; Ni(II) 7.58 Pb (II) 7.59	[105]
In(III)	II:60.62 NI:25.30	900	0.5	90	ICP-AES	-	Cu(II) 41.0; Pb(II) 212.0 Zn(II) 37.0; Fe(II) 69.0	[103]
Ni(II)	II: 12.61 NI: 4.25	200	1.5	100	ICP-AES	0.16	Cu(II) 45.99; Co(II) 32.83 Zn(II) 43.79; Pd(II) 28.36	[22]
Pd(II)	-	75	1	25	ETAAS	0.012	Pt(IV) 3.1; Ni(II) 7.5 Cu(II) 15.0	[101]
Cu(II)	II: 26.71 NI: 6.86	250	3	125	ICP-OES	0.19	Zn(II) 166.2; Ni(II) 50.8 Co(II)72.3; Pb(II)175.8	[18]
Co(II)	II: 833.3 NI:188.7	150	4	30	HR-CS AAS	0.066	Ni(II) _{0.1} 6.67; Ni(II) _{0.5} 13.7 Ni(II) _{1.0} 1.18; Mn(II) _{0.1} 3.39 Mn(II) _{0.5} 12.01; Mn(II) _{1.0} 4.98 Cu(II) _{0.1} 4.01; Cu(II) _{0.5} 17.73 Cu(II) _{1.0} 9.54	[14]
Co(II)	II: 35.21 NI:10.34	-	3	-	FAAS	0.15	Pb(II) 1.88; Ni(II) 3.07 Cd(II) 1.65	[63]
Au(III)	II:475.0 NI:62.0	-	-	-	GFAAS	0.01	Pt(IV) 72.5 Pd(II) 35.8 Ru(III) 16.2	[13]
Fe(III)	II: 25.21 NI: 5.10	150	1	75	ICP-AES	0.34	Cr(III) ₁ 49.9 Cr(III) ₂ 42.4	[116]
Ru(III)	II:36.6 µg/g NI: 25.1 µg/g	2	0.4	40	ETAAS	0.21	Pt(IV) 5.6; Pd(II) 9.5 Rh(III) 5.8; Fe(III) 2.2 Co(II) 6.9; Ni(II) 4.3	[111]

Metal	Kapasite mg/g	Örnek Hacmi mL	Akış hızı mL/min	ZF*	Teknik	LOD µg/L	Seçicilik	Referans
Cr(III)	II: 69.75 NI: 21.06	250	1.5	125	ICP-AES	0.25	Pb(II) 55.4; Cu(II) 49.52 Ni(II) 44.53; Sb(III) 49.24 As(III) 41.77; Fe(III) 26.63	[31]
Zn(II)	II: 68.6 NI: 8	1100	-	-	FAAS	0.15	-	[28]
Zn(II)	3.9	-	-	37.8	FAAS	0.65	Cu(II) 53.1 Co(II) 18.2 Ni(II) 14.2	[23]
Th(IV)	64.8	20	4	20.2	UV-VIS	0.43	U(VI) 72.9; Ce(III) 89.6 La(III) 93.8; Zr(IV) 137.2	[108]
Pb(II)	2.01	100	-	-	FAAS	50.2	Ni(II) 71 Cd(II) 117 Cu(II) 192	[112]

IV. SONUÇLAR

Yapılan literatür çalışmalarına bakıldığında, baskılama işlemi metale özgü olduğu için seçicilik faktörleri yüksektir. Farklı metallerin bulunduğu bir ortamda bile analit iyonu rahatlıkla boşluğa yerleşebilir ve zenginleştirilebilir. Farklı metal iyonlarının zenginleştirme şartlarının araştırılması kapsamında; sentezi gerçekleştirilen katı fazlar için en uygun zenginleştirme koşulları (pH, geri alma çözeltisi, örnek hacmi, akış hızı vb.) araştırılır ve geliştirilen yöntemler için gözlenebilir sınırları (LOD) ve tayin sınırları (LOQ) belirlenir. Yöntemlerin doğruluğu sertifikalı referans maddelerin ve gerçek numunelerin analiz edilmesiyle kontrol edilir. Zenginleştirme çalışmalarında elementlerin geri kazanma verimini etkileyecek en önemli etkenlerden birisi, zenginleştirilecek elementleri içeren çözeltinin pH'sıdır. Daha iyi bir % geri kazanım elde edebilmek için tutunma şartlarını belirlemek kadar geri alma şartlarını belirlemek de önemlidir. Bu yüzden geri alma çözeltisi cinsi ve derişimi dikkat edilmesi gereken önemli bir parametredir. Bir diğer parametre akış hızı olup, yüksek akış hızı deney süresini kısaltmakta ve avantaj sağlamaktadır. Çok seyreltik çözeltilerin büyük hacimlerinin kolondan geçirilmesiyle zenginleştirmenin yapılıp yapılmayacağını araştırabilmek için örnek hacminin geri kazanma verimine etkisi de incelenir. Kapasite, bir adsorbanın kalitesini belirleyecek önemli bir parametredir. Çözeltinin derişimi arttıkça, adsorban üzerinde toplanan metallerin kütlesi, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi değerine ulaşana kadar doğru orantılı bir şekilde artar ve bir noktada kararlı bir seviyeye ulaşır. Kapasite çalışması baskılanmış ve baskılanmamış adsorbanlar için ayrı ayrı yapılmalıdır. Bu şekilde hem adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri hem de baskılamanın kapasite üzerine etkisi gözlenir ve baskılanmanın açık bir şekilde kapasiteyi artırması beklenir. Kolon çevrimi, adsorbanın tekrar kullanılabilirliği ve kararlılığını belirlemektedir. Sentezlenen adsorbanlar iyonlara özel boşluklara sahip olduğu için seçicilik katsayılarının yüksek olması beklenmektedir. Seçicilik katsayılarını belirleyebilmek için seçicilik çalışmaları yapılarak baskılanmış adsorbanların daha seçici olduğu görülmüştür. Baskılanmış adsorbanların sahip olduğu spesifik boşluklar, hedef iyonların seçici adsorpsiyonuna yardım etmektedir. Sonuç olarak; baskılama teknolojisinin kullanılmasıyla hazırlanan katı fazlar, yüksek seçicilik, verim ve kapasite ile hedef iyonların ayrılması/zenginleştirilmesinde başarılı bir şekilde kullanılabilir.

Yukarıda verilen literatür çalışmalarından da görüldüğü gibi, bu yöntem ile atık sularında bulunan ağır metallerin baskılanmış katı fazlar kullanılarak tayin edilebildiği açıktır. Örneğin; önemli bir sorun olan arsenik cıva gibi birçok ağır ve zehirli metaller için bu yöntem uygulanıp çevre kirliliği ve halk sağlığı sorunlarından birine çözüm getirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Türker. A. R. (2012). Separation. Preconcentration and Speciation of Metal Ions by Solid Phase Extraction . Separation & Purification Reviews 41. 169–206.
- [2] Council Directive 98/83/EC (1998). *Quality of water intended for human consumption*. Official Journal of the European Communities. L 330/32.
- [3] TS (Turkish Standard) 266 (2005). *Water intended for human consumption (in Turkish)*. Ankara.
- [4] WHO (2008). *WHO Guidelines for Drinking Water Quality*. Volume 1. Recommendation. World Health Organization. Geneva.
- [5] Say. R., Birlik. E., Ersöz. A., Yılmaz. F., Gedikbey. T., Denizli. A. (2003). Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads. *Analytica Chimica Acta* 480(2). 251-258.
- [6] Dakova. I., Karadjova. I., Ivanov. I., Georgieva. V., Evtimova. B., Georgiev. G. (2007). Solid phase selective separation and preconcentration of Cu(II) by Cu(II)-imprinted polymethacrylic microbeads. *Anal Chim Acta* 584(1). 196-203.
- [7] Walas. S., Tobiasz. A., Gawin. M., Trzewik. B., Strojny. M., Mrowiec. H. (2008). Application of a metal ion-imprinted polymer based on salen-Cu complex to flow injection preconcentration and FAAS determination of copper. *Talanta* 76(1). 96-101.
- [8] Tobiasz. A., Walas. S., Trzewik. B., Grzybek. P., Zaitz. M. M., Gawin. M., Mrowiec. H. (2009). Cu(II)-imprinted styrene-divinylbenzene beads as a new sorbent for flow injection-flame atomic absorption determination of copper. *Microchemical Journal* 93(1). 87-92.
- [9] Yılmaz. V., Hazer. O., Kartal. Ş. (2013). Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer for selective solid phase extraction of copper(II) ions from high salt matrices prior to its determination by FAAS. *Talanta* 116. 322-329.
- [10] Luo. X., Huang. Y., Deng. F., Luo. S., Zhan. Y., Shu. H., Tu. X. (2012). A magnetic copper(II)-imprinted polymer for the selective enrichment of trace copper(II) ions in environmental water. *Microchimica Acta* 179 (3-4). 283-289.
- [11] Saygılı Canlidinç. R., Kalfa. O. M., Üstündağ. Z., Erdoğan. Y. (2017). Graphene oxide modified expanded perlite as a new sorbent for Cu(II) and Pb(II) prior to determination by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. *Separation Science and Technology*. 52:13. 2069-2078. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1328443>.
- [12] Dobrowolski. R.; Otto. M. (2012). Determination of nickel and cobalt in reference plant materials by carbon slurry sampling GFAAS technique after their simultaneous preconcentration onto modified activated carbon. *Journal of Food Composition and Analysis*. 26 (1–2): 58–65.
- [13] Dobrzyńska. J., Dąbrowska. M., Olchowski. R., Dobrowolski. R. (2018). An ion-imprinted thiocyanato-functionalized mesoporous silica for preconcentration of gold(III) prior to its quantitation by slurry sampling graphite furnace AAS. *Microchimica Acta*. 185: 564 <https://doi.org/10.1007/s00604-018-3106-x>.

- [14] Turan. K., Saygılı Canlıdınç. R. Kalfa. O. M. (2017). Determination of trace amounts of Co(II) after preconcentration with surface ion imprinted sorbent based on activated carbon. *Separation Science and Technology* 53(5). 707-716.
- [15] Turan. K., Saygılı Canlıdınç. R. Kalfa. O. M. (2018). Selective Preconcentration of Trace Amounts of Cu(II) With Surface-Imprinted Multiwalled Carbon Nanotubes. *CLEAN - Soil. Air. Water* 46(1). 1700580.
- [16] Mikula. B., Puzio. B. (2007). Determination of trace metals by ICP-OES in plant materials after preconcentration of 1.10-phenanthroline complexes on activated carbon. *Talanta* 71(1). 136-140.
- [17] Yılmaz. V., Arslan. Z., Hazer. O., Yılmaz. H. (2014). Selective solid phase extraction of copper using a new Cu(II)-imprinted polymer and determination by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). *Microchem J* 114. 66-72.
- [18] Li. Z., Li. J., Wang. Y., Wei. Y. (2014). Synthesis and application of surface-imprinted activated carbon sorbent for solid-phase extraction and determination of copper (II). *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 117. 422-427.
- [19] Zhang. N., Suleiman. J.S., He. M., Hu. B. (2008). Chromium(III)-imprinted silica gel for speciation analysis of chromium in environmental water samples with ICP-MS detection. *Talanta* 75. 2. 536-543. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.11.059>.
- [20] Tsoi. Y-K., Ho. Y-M., Leung. K. S-Y. (2012). Selective recognition of arsenic by tailoring ion-imprinted polymer for ICP-MS quantification. *Talanta*. 89. 30. 162-168. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.12.007>
- [21] Türker. A. R. (2007). New sorbents for solid-phase extraction for metal enrichment. *Clean-Soil. Air. Water*. 35. 548-557.
- [22] Jiang. N., Chang. X., Zheng. H., He. Q., Hu. Z. (2006). Selective solid-phase extraction of nickel(II) using a surface-imprinted silica gel sorbent. *Analytica Chimica Acta*. 577. 2. 225-231.
- [23] Zhao. J., Han. B., Zhang. Y., Wang. D. (2007). Synthesis of Zn(II) ion-imprinted solid-phase extraction material and its analytical application. *Anal Chim Acta* 603(1). s.87-92.
- [24] Kalfa. O.M.; Yalcinkaya. O.; Turker. A.R. (2009). Synthesis of nano B₂O₃/TiO₂ composite material as a new solid phase extractor and its application to preconcentration and separation of cadmium. *Journal of Hazardous Materials*. 166 (1): 455-461.
- [25] Guo. J-J., Su. Q-D., Gan. W-E. (2009). On-line Selective Solid-Phase Extraction of Copper with a Surface Ion Imprinted Silica Gel Sorbent. *Journal of the Chinese Chemical Society* 56. 763-770.
- [26] Li. C.; Pan. J.; Zou. X.; Gao. J.; Xie. J.; Yongsheng. Y. (2011). Synthesis and applications of novel attapulgite- supported Co(II)-imprinted polymers for selective solid-phase extraction of cobalt(II) from aqueous solutions. *International Journal Environment Analysis Chemical*. 91 (11): 1035-1049.
- [27] Behbahani. M., Hassanlou. P.G., Amini. M.M., Moazami. H.R., Abandansari. H.S., Bagheri. A., Zadeh. S.H. (2014). Selective solid-phase extraction and trace monitoring of lead ions in food and water samples using new lead-imprinted polymer nanoparticles. *Food Analysis Methods*. 8 (3): 558-568.
- [28] Behbahani. M., Salarian. M., Bagheri. A., Tabani. H., Omidi. F., Fakhari. A. (2014). Synthesis, characterization and analytical application of Zn(II)-imprinted polymer as an efficient solid-phase extraction technique for trace determination of zinc ions in food samples. *Journal of Food Composition and Analysis*. 34 (1): 81-89.

- [29] Miranda. L.F.; Domingues. D.S.; Queiroz. M.E. (2016). Selective solid-phase extraction using molecularly imprinted polymers for analysis of venlafaxine, O-desmethylvenlafaxine, and N-desmethylvenlafaxine in plasma samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1458: 46–53.
- [30] Kakavandi. M.G.; Behbahani. M.; Omid. F.; Hesam. G. (2017). Application of ultrasonic assisted-dispersive solid phase extraction based on ion-imprinted polymer nanoparticles for pre-concentration and trace determination of lead ions in food and water samples. *Food Analysis Methods*. 10 (7): 2454–2466.
- [31] Li. Z.; Kou. W.; Wu. S.; Wu. L. (2017). Solid-phase extraction of chromium(III) with an ion-imprinted functionalized attapulgite sorbent prepared by a surface imprinting technique. *Analysis Methods*. doi:10.1039/c7ay00346c
- [32] Fang. G. Z., Tan. J., Yan X. P. (2005). An ionimprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique combined with a sol-gel process for selective solid-phase extraction of cadmium(II). *Analytical Chemistry* 77. 1734–1739.
- [33] Pena-Pereira. F.; Lavilla. I.; Bendicho. C. (2009). Miniaturized pre-concentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review. *Spectrochimica Acta Part B*. 64 (1): 1–15.
- [34] Anthemidis. A. N. ve Ioannou. K. I. (2009). Recent developments in homogeneous and dispersive liquid-liquid extraction for inorganic elements determination. A review. *Talanta* 80(2). 413-421.
- [35] Citak. D.; Tuzen. M. (2010). A novel pre-concentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry. *Food and Chemical Toxicology*. 48 (5): 1399–1404.
- [36] Tuzen. M. ve Soylak. M. (2009). Multi-element coprecipitation for separation and enrichment of heavy metal ions for their flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials*. 162(2-3). 724–729. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.087>.
- [37] Abdellah. A. M., Kabil. M. A., Akl. M. A. and Ismael. D. S. (2004). Simultaneous pre-concentration flotation - separation and spectrophotometric determination of thorium, lanthanum, and yttrium in some geological and environmental samples. *J. Iran. Chem. Soc.* 1(1): 79–87.
- [38] Shamsipur. M., Reza Hashemi. O. ve Salavati Niasari. M. (2007). Selective Flotation Separation and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Determination of Ultra Trace Amounts of Silver Ion Using Bis(2-mercaptoanil)acetylacetone. *Separation Science and Technology*. 42(3). 567–578. <https://doi.org/10.1080/01496390601069895>
- [39] Owens. G. S., Southard. G. E., Houten. K. A. V., & Murray. G. M. (2005). Molecularly Imprinted Ion-Exchange Resin for Fe³⁺ Separation. *Separation Science and Technology*. 40(11). 2205–2211. <https://doi.org/10.1080/01496390500201177>.
- [40] Zarejousheghani. M., Schrader. S., Möder. M., Lorenz. P., & Borsdorf. H. (2015). Ion-exchange molecularly imprinted polymer for the extraction of negatively charged acesulfame from wastewater samples. *Journal of Chromatography A*. 1411. 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.07.107>.
- [41] Zheng. H., De. Z., Wang. W.Y., Fan. Y.Q., Li. J., Han. H.P. (2007). Highly selective determination of palladium(II) after pre-concentration using Pd(II)-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique. *Microchimica Acta* 157(1-2). 7-11.
- [42] Karabörk. M., Ersoz. A., Birlik. E., Say. R. (2007). Pre-concentration of Fe(III) Using Fe(III)-Ion Imprinted Polymeric Traps and Its Analytical Performance for FAAS. *Hacettepe J. Biol. & Chem.* 2007. 35 (2). 135-142.

- [43] Milja.T.E., Prathish. K.P., Rao. T.P. (2010). Synthesis of surface imprinted nanospheres for selective removal of uranium from simulants of Sambhar salt lake and ground water. *J Hazard Mater* 188. 384–390.
- [44] Luo. X., Luo. S., Zhan. Y., Shu. H., Huang. Y., Tu. X. (2011). Novel Cu (II)magnetic ion imprinted materials prepared by surface imprinted technique combined with a sol–gel process. *J. Hazard. Mater.* 192 949–955.
- [45] Fan. H.-T., Li. J., Li. Z.-C., Sun. T. (2012). An ion-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent prepared by hydrothermal assisted surface imprinting technique for selective removal of cadmium (II) from aqueous solution. *Applied Surface Science* 258(8). 3815-3822.
- [46] Lv. Y., Tan. T., Svec. F. (2013). Molecular imprinting of proteins in polymers attached to the surface of nanomaterials for selective recognition of biomacromolecules. *Biotechnol. Adv.* 31. 8. 1172-1186.
- [47] Li. Z., Li. J., Wang. Y., Wei.Y. (2014). Synthesis and application of surface-imprinted activated carbon sorbent for solid-phase extraction and determination of copper (II). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 117. 422–427.
- [48] Zou. T., Zhou. Z., Dai. J., Gao. L., Wei. X., Li. C., Guan. W., Yan. Y. (2014). Preparation of silica-based surface-imprinted core–shell nanoadsorbents for the selective recognition of sulfamethazine via reverse atom transfer radical precipitation polymerization. *Journal of Polymer Research* 21(8). 520-525.
- [49] Ding. X., Heiden. P.A. (2014). Recent Developments in Molecularly Imprinted Nanoparticles by Surface Imprinting Techniques. *Macromolecular Materials and Engineering* 299. 38. 268-282.
- [50] Li. M., Feng. C., Li. M., Zeng. Q., Gan. Q. (2015). Synthesis and application of a surface-grafted In (III) ion-imprinted polymer for selective separation and pre-concentration of indium (III) ion from aqueous solution. *Hydrometallurgy* 154. 63-71.
- [51] Hao. Y., Gao. R., Liu. D., Tang. Y., Guo. Z. (2015). Selective extraction of gallic acid in pomegranate rind using surface imprinting polymers over magnetic carbon nanotubes. *Anal. Bioanal. Chem.* 407(25). 7681-90.
- [52] Gao. B., Meng. J., Xu. Y., Zhang. Y. (2015). Preparation of Fe(III) ion surface-imprinted material for removing Fe(III) impurity from lanthanide ion solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 24. 351-358.
- [53] Bashir. K., Guo. P., Chen. G., Li. Y., Ge. Y., Shu. H., & Fu. Q. (2019). Synthesis, characterization, and application of griseofulvin surface molecularly imprinted polymers as the selective solid phase extraction sorbent in rat plasma samples. *Arabian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.06.007>.
- [54] Yu. T., Qiao. X., Lu. X., Fan. X. (2015). Selective adsorption of Zn²⁺ on surface ion-imprinted polymer. *Desalination and Water Treatment*. s.1-12. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1074115>.
- [55] Haupt. K., ve Mosbach. K., (2000). Molecularly Imprinted Polymers and Their Use in Biomimetic Sensors. *Chem. Rev.* 100(7). 2495-2504.
- [56] Batra. D., Shea. K.J. (2003). Combinatorial Methods in Molecular Imprinting. *Current Opinion in Chemical Biology* 7. 1-9.
- [57] Li. W. ve Li. S. (2007). Molecular imprinting: A versatile tool for separation, sensors and catalysis. *Adv. Polym. Sci.* 206. 191-210.
- [58] Alizadeh. T., Ganjali. M.R., Norouzi. P., Zare. M., Zeraatkar. A. (2009). A novel high selective ve sensitive para-nitrophenol voltammetric sensor, based on a molecularly imprinted polymer-carbon paste electrode. *Talanta* 79. 1197-1203.

- [59] Cirillo, G., Parisi, O.I., Curcio, M., Puoci, F., Iemma, F., Spizzirri, U.G., Picci, N. (2010). Molecularly imprinted polymers as drug delivery systems for the sustained release of glycyrrhizic acid. *J. Pharm. Pharmacol.* 62: 577-582.
- [60] Chen, J. H., Lin, H., Luo, Z. H., He, Y. S., Li, G. P. (2011). Cu(II)-imprinted porous film adsorbent Cu-PVA-SA has high uptake capacity for removal of Cu(II) ions from aqueous solution. *Desalination* 277(1-3). 265-273.
- [61] Guo, W., Chen, R., Liu, Y., Meng, M., Meng, X., Hu, Z., Song, Z. (2013). Preparation of ion-imprinted mesoporous silica SBA-15 functionalized with triglycine for selective adsorption of Co(II). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 436. s.693-703.
- [62] Peng, W., Xie, Z., Cheng, G., Shi, L., Zhang, Y. (2015). Amino-functionalized adsorbent prepared by means of Cu(II) imprinted method and its selective removal of copper from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 294. 9-16.
- [63] Khoddami, N., Shemirani, F. (2016). A new magnetic ion-imprinted polymer as a highly selective sorbent for determination of cobalt in biological and environmental samples. *Talanta* 146. 244-252.
- [64] Zhao, M., Shao, H., He, Y., Li, H., Yan, M., Wang, J., Abd El-Aty, A.M., Hacımüftüoğlu, A., Yan, F., Wang, Y., She, Y. (2019). The determination of patulin from food samples using dual-dummy molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with LC-MS/MS. *Journal of Chromatography B* 1125. 121714. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2019.121714>.
- [65] Sun, X., Wang, M., Yang, L., Wen, H., Wang, L., Li, T., Tang, C., Yang, J. (2018). Preparation and evaluation of dummy-template molecularly imprinted polymer as a potential sorbent for solid phase extraction of imidazole fungicides from river water. *Journal of Chromatography A*. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.11.077>
- [66] Sun, X., Wang, M., Peng, J., Yang, L., Wang, X., Wang, F., Zhang, X., Wu, Q., Chen, R. and Chen, J. (2019). Dummy molecularly imprinted solid phase extraction of climbazole from environmental water samples. *Talanta*. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.12.017>.
- [67] Tan, S., Yu, H., He, Y., Wang, M., Liu, G., Hong, S., Yan, F., Wang, Y., Wang, M.Q., Li, T., Wang, J., EI-Atyd, A.M., A., Hacımüftüoğlu, A., Shea, Y. (2019). A dummy molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry for selective determination of four pyridine carboxylic acid herbicides in milk. *Journal of Chromatography B* 1108. 65-72 <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2019.01.008>.
- [68] Huang, Z., He, J., Li, Y., Wu, C., You, L., Wei, H., Zhang, S. (2019). Preparation of dummy molecularly imprinted polymers for extraction of Zearalenone in grain samples. *Journal of Chromatography A*. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.05.022>.
- [69] Bagheri, A. R., Arabi, M., Ghaedi, M., Ostovan, A., Wang, X., Li, J., & Chen, L. (2018). Dummy molecularly imprinted polymers based on a green synthesis strategy for magnetic solid-phase extraction of acrylamide in food samples. *Talanta*. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.065>.
- [70] Vallano, P.T. ve Remcho, V.T. (2000). Highly Selective Separations by Capillary Electrochromatography: Molecular Imprint Polymer Sorbents. *J. Chromatography A* 887. 125-135.
- [71] Sarafraz-Yazdi, A. ve Razavi, N. (2015). Application of molecularly-imprinted polymers in solid-phase microextraction techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 73. 81-90.
- [72] Haupt, K. (2012). *Molecular Imprinting*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-28421-2>

- [73] Yan. S., Fang. Y., Gao. Z. (2007). Quartz crystal microbalance for the determination of daminoazide using molecularly imprinted polymers as recognition element. *Biosens. Bioelectron.* 22. 1087-1091.
- [74] Ye. L. ve Mosbach. K. (2008). Molecular imprinting: Synthetic materials as substitutes for biological antibodies and receptors. *Chem. Mater.* 20. 859-868.
- [75] Poma. A., Turner. A.P.F., Piletsky. S.A. (2010). Advances in the manufacture of MIP nanoparticles. *Trends. Biotechnol.* 28. 629-637.
- [76] Scorrano. S., Mergola. L., Del. S.R., Vasapollo. G. (2011). Synthesis of molecularly imprinted polymers for amino acid derivates by using different functional monomers. *Int. J. Mol. Sci.* 12. 1735-1743.
- [77] Bossi. A., Bonini. F., Turner. A.P.F., Piletsky. S.A. (2007). Molecularly imprinted polymers for the recognition of proteins: The state of the art. *Biosens. Bioelectron.* 22. 1131-1137.
- [78] Longo. L., Vasapollo. G. (2008). Molecularly imprinted polymers as nucleotide receptors. *Mini. Rev.Org. Chem.* 5. 163-170.
- [79] Pichon. V. ve Chapuis-Hugon. F. (2008). Role of molecularly imprinted polymers for selective determination of environmental pollutants: A review. *Anal. Chim. Acta* 622. 48-61.
- [80] Lok. C.M., Son. R. (2009). Application of molecularly imprinted polymers in food sample analysis – a perspective. *International Food Research Journal* 16. s.127-140.
- [81] Chen. X., Yang. Z.P., Si. S.H. (2009). Potentiometric urea biosensor based on immobilization of urease onto molecularly imprinted TiO₂ film. *J. Electroanal. Chem.* 635. 1-6.
- [82] Song. W., Chen. Y., Xu. J.A., Yang. X.R., Tian. D.B. (2010). Dopamine sensor based on molecularly imprinted electrosynthesized polymers. *J. Solid State Electrochem.* 14. 1909-1914.
- [83] Sainz-Gonzalo. F.J., Medina-Castillo. A.L., Fernández-Sánchez. J.F., Fernández- Gutiérrez. A. (2011). Synthesis and characterization of a molecularly imprinted polymer optosensor for TEXs-screening in drinking water. *Biosens.Bioelectron.* 26. 3331-3338.
- [84] Singh. B., Chauhan. N. (2008). Molecular Imprinted Polymers for use as Drug Delivery Devices: Preliminary Evaluation. *J. Macromol. Sci. A* 45. 776-784.
- [85] Yin. J.F., Cui. Y., Yang. G.L., Wang. H.L. (2010). Molecularly imprinted nanotubes for enantioselective drug delivery and controlled release. *Chem. Commun.* 46. 7688-7690.
- [86] Mahkam. M., Poorgholy. N. (2011). Imprinted polymers as drug delivery vehicles for anti-inflammatory drugs. *Nature and Science* 9. 163-168.
- [87] Uzun. L., Say. R., Ünal. S., Denizli. A. (2009). Hepatitis B surface antibody purification with hepatitis B surface antibody imprinted poly(hydroxyethyl methacrylate-N-methacryloyl-l-tyrosine methyl ester) particles. *Chromatogr B* 877. 181-188.
- [88] Lavignac. N., Allender. C.J., Brain. K.R. (2004). Current status of molecularly imprinted polymers as alternatives to antibodies in sorbent assays. *Anal. Chim. Acta* 510. 139-145.
- [89] Piletska. E., Piletsky. S., Karim. K., Terpetschnig. E., Turner. A. (2004). Biotin- specific synthetic receptors prepared using molecular imprinting. *Anal.Chim. Acta* 504. 179-183.
- [90] Martin-Esteban. A. (2004). Molecular imprinting technology: a simple way of synthesizing biomimetic polymeric receptors. *Anal. Bioanal. Chem.* 378. 1875.

- [91] Ye. L. ve Haupt. K. (2004). Molecularly imprinted polymers as antibody and receptor mimics for assays. sensors and drug discovery. *Anal. Bioanal.Chem.* 378. 1887-1897.
- [92] Shen. X.T.. Zhu. L.H.. Wang. N.. ...(2012). Molecular imprinting for removing highly toxic organic pollutants. *Chem Commun* 48(6): 788–79.
- [93] Gao. D.M.. Zhang. Z.P.. Wu. M.H.. Xie. C.G.. Guan. G.J.. Wang.D.P. (2007). A surface functional monomer-directing strategy for highly dense imprinting of TNT at surface of silica nanoparticles. *Jornal of the American Chemical Society* 129. 7859–7866.
- [94] Zhang. Z.. Zhang. H.. Hu. Y.. Yang. X.. & Yao. S. (2010). Novel surface molecularly imprinted material modified multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbent for selective extraction gallium ion from fly ash. *Talanta*. 82(1). 304–311. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.04.038>.
- [95] PolyAn. (2019). *Molecular Imprinting of Surfaces (MSI)*. <https://www.poly-an.de/products/specialties-custom-manufacturing/technology/molecular-surface-imprinting/>.
- [96] Rao. T.P.. Kala. R.. Daniel. S. (2006). Metal ion-imprinted polymers-novel materials for selective recognition of inorganics. *Anal Chim Acta*. 578 (2). s.105-116.
- [97] Zhang. H.-X.; Dou. Q.; Jin. X.-H.; Sun. D.-X.; Wang.-D.-D.; Yang. T.-R. (2015). Magnetic Pb(II) ion-imprinted polymer prepared by surface imprinting technique and its Adsorption Properties. *Separation Science and Technology*. 50(6). 901–910. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.978462>.
- [98] Liu. Y.. Liu. Z.C.. Gao. J.. Dai. J.D.. Han. J.A.. Wang. Y.. Xie. J.M.. Yan. Y.S. (2011). Selective adsorption behavior of Pb(II) by mesoporous silica SBA-15-supported Pb(II)-imprinted polymer based on surface molecularly imprinting technique. *J. Hazard. Mater.* 186. 197–205.
- [99] Shamsipur. M.. Fasihi. J.. Ashtari. K.. (2007). Grafting of ion-imprinted polymers on the surface of silica gel particles through covalently surface-bound initiators: a selective sorbent for uranyl ion. *Anal Chem* 79. 7116–7123.
- [100] Godlewska-Zyłkiewicz. B.. Lesniewska. B.. Wilczewska. A. (2012). Evaluation of ion imprinted polymers for the solid phase extraction and electrothermal atomic absorption spectrometric determination of palladium in environmental samples. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 93. 483–498.
- [101] Lesniewska. B.. Kosinska. M.. Godlewska-Zyłkiewicz. B.. Zambrzycka. E.. Wilczewska. A.Z. (2011). Selective solid phase extraction of platinum on an ion imprinted polymers for its electrothermal atomic absorption spectrometric determination in environmental samples. *Microchim. Acta* 175. 273–282.
- [102] Ramakrishnan. K. ve Prasada Rao. T. (2006). Ion Imprinted Polymer Solid Phase Extraction (IIP - SPE) for Preconcentrative Separation of Erbium(III) From Adjacent Lanthanides and Yttrium. *Separation Science and Technology*. 41(2). 233 – 246. <https://doi.org/10.1080/01496390500446327>.
- [103] Li. M.. Meng. X.. Liang. X.. Yuan. J.. Hu. X.. Wu. Z.. & Yuan. X. (2018). A novel In(III) ion-imprinted polymer (IIP) for selective extraction of In(III) ions from aqueous solutions. *Hydrometallurgy*. 176. 243–252. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.02.006>.
- [104] Zhai. Y.. Liu. Y.. Chang. X.. Chen. S.. & Huang. X. (2007). Selective solid-phase extraction of trace cadmium(II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer. *Analytica Chimica Acta*. 593(1). 123–128. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.04.040>.
- [105] Wang. J. ve Liu. F. (2014). Synthesis and application of ion-imprinted interpenetrating polymer network gel for selective solid phase extraction of Cd²⁺ *Chemical Engineering Journal*. 242. 117–126.

- [106] Moussa. M., Ndiaye. M. M., Pinta. T., Pichon. V., Vercouter. T., & Delaunay. N. (2017). Selective solid phase extraction of lanthanides from tap and river waters with ion imprinted polymers. *Analytica Chimica Acta*. 963. 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.02.012>.
- [107] Yang. B., Zhang. T., Tan. W., Liu. P., Ding. Z., & Cao. Q. (2013). Determination of rhodium by resonance light-scattering technique coupled with solid phase extraction using Rh(III) ion-imprinted polymers as sorbent. *Talanta*. 105. 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.11.076>.
- [108] Lin. C., Wang. H., Wang. Y., & Cheng. Z. (2010). Selective solid-phase extraction of trace thorium(IV) using surface-grafted Th(IV)-imprinted polymers with pyrazole derivative. *Talanta*. 81(1-2). 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.11.032>.
- [109] Lin. C., Wang. H., Wang. Y., Zhou. L., & Liang. J. (2011). Selective preconcentration of trace thorium from aqueous solutions with Th(IV)-imprinted polymers prepared by a surface-grafted technique. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 91(11). 1050–1061. <https://doi.org/10.1080/03067311003629677>.
- [110] Batlokwa. B.S., Chimuka. L., Tshentu. Z., Cukrowska. E., Torto. N. (2012). An ion-imprinted polymer for the selective extraction of mercury(II) ions in aqueous media. *Water SA* 38. 255–260.
- [111] Zambrzycka. E. ve Godlewska-Zytkiewicz. B. (2014). A new ion imprinted polymer based on Ru(III)-thiobarbituric acid complex for solid phase extraction of ruthenium(III) prior to its determination by ETAAS. *Microchim. Acta* 181. 1019–1027.
- [112] Esen. C., Andac. M., Bereli. N., Say. R., Henden. E., & Denizli. A. (2009). Highly selective ion-imprinted particles for solid-phase extraction of Pb²⁺ ions. *Materials Science and Engineering: C*. 29(8). 2464–2470. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.07.012>.
- [113] Ebrahimzadeh. H. ve Behbahani. M. (2017). A novel lead imprinted polymer as the selective solid phase for extraction and trace detection of lead ions by flame atomic absorption spectrophotometry: Synthesis, characterization and analytical application. *Arabian Journal of Chemistry*. 10. S2499–S2508. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.017>.
- [114] Ersöz. A., Say. R., Denizli A., (2004). Nickel(II) Ion Imprinted Solid Phase Extraction and Preconcentration In Aqueous Solutions in Packed-Bed Columns. *Analytica Chimica Acta*. 502. 91-97.
- [115] Saraji. M., & Yousefi. H. (2009). Selective solid-phase extraction of Ni(II) by an ion-imprinted polymer from water samples. *Journal of Hazardous Materials*. 167(1-3). 1152–1157. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.111>.
- [116] Chang. X., Jiang. N., Zheng. H., He. Q., Hu. Z., Zhai. Y., & Cui. Y. (2007). Solid-phase extraction of iron(III) with an ion-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique. *Talanta*. 71(1). 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.03.012>.
- [117] Ara. B., Muhammad. M., Salman. M., Ahmad. R., Islam. N., Haq Zia. T. (2018). Preparation of microspheric Fe(III) ion imprinted polymer for selective solid phase extraction. *Appl Water Sci* 8. 41.

Araştırma Makalesi - Research Article

Nanoparçacık Eklenmesi ile Metakrilat Esaslı Kontak Lenslerin Mikromekanik ve Optik Özelliklerinin Geliştirilmesi

Mine ŞENER¹, Mustafa Oğuzhan ÇAĞLAYAN^{2*}

Geliş / Received: 26/05/2019

Revize / Revised: 28/11/2019

Kabul / Accepted: 03/12/2019

ÖZ

Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ve kuvvet spektroskopisi (FS) malzemenin mekanik özelliklerinin nanoölçekte belirlenmesini sağlayan bir yöntemdir. Bu çalışmada, birinci nesil kontak lens malzemesi olan metakrilat (MA) temelli kopolimerler kullanılarak üretilen lenslerin mekanik ve optik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Farklı içeriklerde ve farklı çapraz bağlanma oranlarında üretilen kontak lenslere in situ polimerizasyon süreci ile nanoparçacık ilave edilmiş ve mekanik testleri AFM kullanılarak gerçekleştirilerek elastik davranışları incelenmiştir. Nanoparçacık ilavesi ile değişen optik özellikler ise elipsometre kullanılarak karakterize edilmiştir. Düşük miktarlarda (kütlece %2'den az) nanoparçacık ilavesi ile elastik deformasyon özelliklerinde 2 kat kadar artış ve özellikle UV bölgede ışık soğurum oranında artış elde edilmiştir. MA neslinden olan (1. Nesil) lenslerin, üretim yönteminde büyük değişiklikler yapılmaksızın daha yüksek dayanım ve olumlu optik özellikler içerecek şekilde üretilmesinin mümkün olduğu kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler- Metakrilat Esaslı Lensler, Hidrojel, Nanoparçacık Katkulama, Mikromekanik Test, Atomik Kuvvet Mikroskopisi, Kuvvet Mikroskopisi, Elipsometri

^{2*}Sorumlu yazar iletişim: oguzhan.caglayan@bilecik.edu.tr, (<https://orcid.org/0000-0002-7265-1094>)

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Biyomühendislik Bölümü, Bilecik, Türkiye

¹İletişim: minesener@gmail.com, (<https://orcid.org/0000-0003-1617-5887>)

Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

Improvement of micromechanical and optical properties of methacrylate based contact lenses by addition of nanoparticles

ABSTRACT

Atomic force microscopy (AFM) and force spectroscopy (FS) is a method of determining the mechanical properties of the material in nanoscale. In this study, it is aimed to improve the mechanical and optical properties of lenses made of methacrylate (MA) based copolymers which are first-generation contact lens material. The nanoparticle was added to the contact lenses produced having different contents and at different crosslinking rates by in situ polymerization process. The optical properties changed by the addition of nanoparticles were characterized by using an ellipsometer. With the addition of low amounts of nanoparticle (less than 2% by mass), an increase in elastic deformation properties by 2 times and an increase in the rate of light absorption in the UV region were obtained. It is proven possible that the MA generation (1st Generation) lenses can be produced with higher mechanical strength and positive optical properties without major changes in the production method.

Keywords- Methacrylate Based Lenses, Hydrogel, Nanoparticle Doping, Micromechanical Testing, Atomic Force Microscopy, Force Microscopy, Ellipsometry

I.GİRİŞ

A. Kontak Lensler ve Üretiminde Kullanılan Materyaller

Halen üretilmekte olan 1. nesil kontak lensler ile göz içi lensler, genelde metakrilat (MA) temelli kopolimerler esas alınarak üretilmektedir. Biyouyumlu polimer türlerinden olan polimetilmetakrilat (pMMA), polihidroksietilmetakrilat (pHEMA) ve polietilenglikoldimetakrilat (pEGDMA) ile bunların çapraz bağlı kopolimerleri, bu tür lens malzemelerinin üretiminde kullanılmaktadır [1]. Işık geçirgen, sert ve kararlı olan pMMA doğrusal yapıda zincir polimeridir ve hidrofobiktir [2]. Kopolimerlerinde HEMA, malzemeye yumuşaklık kazandırdığı için genellikle yumuşak kontak lens yapımında kullanılır. Metil metakrilata metilol (-CH₂OH) grubunun eklenmesi ile 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA) oluşur. Hidrojel formda olan yumuşak kontak lensler, pHEMA'nın EGDMA ile çapraz bağlanması sonucu hazırlanır. Kullanım yerine göre, malzemeye sertlik vermek için yapıya MMA ilave edilir [3]. pMMA sert kontakt lens yapımında kullanılan ilk malzeme olmuştur ve en önemli avantajları, hafifliği, yüksek ıslanabilirliği, şeffaflığı, uzun süre kullanılabilirliği ve çizilmeye karşı dayanıklılığıdır. Floropolimer lensler (2. Nesil) siloksan materyali veya silikon olmayan polimerli florlanmış monomer içermektedirler. florometilmetakrilat ya da florosilikonakrilat monomerlerden elde edilirler. Yeni nesil lens malzemesinin ıslanabilirliği iyidir, ayrıca bükülmeye dayanıklıdır [4].

Hidrofilik monomerlerin polimerizasyonu ya da kopolimerizasyonu ile yumuşak lensler elde edilir. pMMA ve pHEMA su ile şişmediklerinde sert camsı karakterlere sahiptir. Ortama su eklendiğinde malzemenin plastik özelliği artarken aynı zamanda lubrikasyon da artar [5]. Bu kopolimerlerin çapraz bağ sıklığı malzemenin elastik karakterini belirler. Bu çalışmada lens malzemeleri deney numuneleri, farklı oranlarda çapraz bağlı ve film döküm tekniği ile hazırlanmıştır. Ticari kontak lenslerin üretiminde kullanılan yöntemlerden biri döküm kalıplamadır [6]. Kullanım açısından yumuşak ve çok su içeren lens malzemeleri konfor sağlarken, mekanik dayanım bir sorun haline gelmektedir. Bu nedenle, çok su içerikli ve yumuşak lensler tek kullanımlık (günlük) lensler olarak kullanılmaktadır. Bazı lens malzemelerinin elastik modül (E) değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Bazı lens malzemelerinin ve ham maddelerinin elastik modül değerleri [7].

Malzeme	E (MPa)
pMMA	2000
Lotrafilcon A	1.5
Balafilcon A	1.1
Silikon kauçuğu	0.80
Senofilcon A	0.72
Vifilcon A	0.51
pHEMA	0.50
Omafilcon A	0.49

B. Nanoindentasyon ve Kuvvet Spektroskopisi

Malzemenin sertlik ve elastik modülünün ölçülmesinde indentasyon (batırma) tekniği, küçük ölçeklerdeki malzemelerin mekanik özelliklerinin karakterizasyonunda kullanılmaktadır [8]. Yüksek çözünürlüğe sahip test ekipmanları ile mikrometre ve nanometre ölçeklerde mekanik özellikleri ölçmek oldukça kolaydır. Bu nedenle, ince filmlerin ve küçük yapıların mekanik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan bir teknik haline gelmiştir. Filmlerin karakteristik kalınlıkları 1µm civarındadır ve bu teknik kullanılarak mekanik testler gerçekleştirilebilir. Ayrıca nanoindentasyon, birkaç nanometre incelikte filmlerin karşılaştırılmasında ve karakterize edilmesinde de kullanılmaktadır [9]. İndentasyon tekniğinde yüke bağlı olarak daldırma ucundaki yer değiştirme gözlemlenir. Bu yük-derinlik verileri sertlik, elastiklik modülü, akma mukavemeti, sertleşme üsteli, kırılma tokluğu gibi elasto-

plastik özelliklerin belirlenmesini sağlamaktadır. Ancak uygun yöntemler kullanılmadığında, boyut ve yüzey etkisi nedeniyle mikro/nano ölçek altındaki mekanik özellikler makro ölçekteki özelliklerden farklı olabilir [10]. Nanoindentasyon yöntemi, katı maddeler ve ince filmlerde mekanik özellikleri belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yük-derinlik eğrisinden elastik özelliklerin belirlenmesinin yanı sıra, sertlik de ölçülebilmektedir [11].

Kuvvet spektroskopisi (FS) analizi, Atomik Kuvvet Mikroskopunda (AFM) uygulanan bir nanoindentasyon tekniğidir. Bu teknikte AFM probu, μN ile birkaç pN arasında dikey kuvvetler uygulayabilen bir indenter olarak kullanılır. Bu işlem sırasında AFM probu numune yüzeyinden içeriye doğru belirli bir Δz mesafesinde itilir, etkileşim gerçekleştirdikten sonra da AFM probu yeniden başlangıç pozisyonuna getirilir. Bu işlem yüksek bir kuvvet çözünürlüğünde tüm malzemeler için nanomekanik ölçümler sağlar [12]. Numune yüzeyine uygulanan kuvvet (F) arttırdıkça numuneye baskı uygulanır ve numune hem elastik hem de plastik deformasyona uğrayabilir.

Nanoindentasyon cihazı olarak AFM'nin en temel sorunu AFM ucunun gerçek çapının ölçülememesidir [13]. Nanoindentasyon işleminde AFM kullanımının birçok avantajı bulunmaktadır. Örneğin, ölçümler oldukça lokaldir (numune ve prob arasında birkaç pm^2 'lik küçük temas alanı bulunur) ve farklı alanlarda ölçüm gerçekleştirilerek, numuneye ait mekanik özelliklerin ortalamasının alınması sağlanabilir [14]. Ayrıca, bu yöntem derinliğe bağlı bir algılama sağlar ve farklı daldırma derinliklerinde bir malzemenin karakterizasyonunun gerçekleştirilmesine olanak tanır [15]. Son olarak, indentasyon testleri sırasında oluşan baskı izinin görüntülenmesi ve karakterize edilmesi gerekmez ki bu işlem E modülünün hesaplanmasını kolaylaştırır. Nanoindentasyon işleminde birkaç nN'dan pN seviyesine kadar değişen yükler uygulanarak E modülü güvenilir bir şekilde belirlenebilmektedir [16]. Kuvvete karşılık yer değiştirme eğrileri (F-z), bu eğrilerin klasik makro veya mikroindentasyon testlerinden elde edilen eğriler ile benzerlik gösterir. Ölçüm sırasındaki farklar yalnızca ölçek ile ilgilidir. Örneğin, AFM ucu yüzeye yaklaşırken çekim yönündeki van der Waals kuvvetleri su menisküsü veya elektrostatik kuvvetler nedeni ile uç aşağıya doğru bükülür. Ardından numune yüzeyi ile tip yüzeyi arasındaki sert temas nedeniyle AFM ucu yukarı doğru esner ve numune elastik olarak sıkıştırılır. Burada gerçekleşen süreç diğer indentasyon ölçeklerindeki ile aynıdır. Ardından, yükün geri alınması işleminde AFM ucu ile numune arasında adhezyon kuvvetleri diğer yöntemlere oranla daha etkin olur [17]. Sonuç olarak, sert AFM ucu ile gerçekleştirilen indentasyon, yumuşak bir örnek için (Young modülü E , Poisson oranı ν ve yay sabiti, k değerleri bilindiğinde) Hertzian temas mekaniği kullanılarak modellenilebilir [18].

Bu çalışmada, kontak lens ana malzemesi olarak metakrilat esaslı kopolimerlerin mekanik davranışları incelenmiş, bu kopolimerlere farklı oranlarda nanoparçacık ilave edilerek mekanik performansları değerlendirilmiştir. Ayrıca, Ag nanoparçacık kullanılarak, optik performanstaki değişim incelenmiştir.

II.MALZEME VE YÖNTEM

A. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Polimer sentezinde kullanılan HEMA ve MMA monomerleri, çapraz bağlayıcı olarak kullanılan EGDMA monomeri, başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksit (BPO) (Sigma-Aldrich, ABD) satın alma yolu ile temin edilmiş ve ilave saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Titanyum oksit (TiO_2) nanoparçacıkları (TiO_2 , rutil, 165 nm, küresel) ve çinko oksit (ZnO , 35-45 nm, küresel) nanoparçacıkları satın alma yolu ile temin edilmiştir (US Research Nanomaterials, Inc., ABD). Deneylerde kullanılan Ag nanoparçacıklar (ortalama 25 nm, küresel), US Research Nanomaterials, Inc.'den (ABD) satın alınmıştır. Belirtilen kimyasallar (BPO hariç) ve nanoparçacıklar ilave bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan temin edildiği şekli ile kullanılmıştır. BPO, reaksiyon öncesi kurutulmuş olarak kullanılmıştır.

Dispersiyon ve homojenizasyon işlemleri için Jeio-Tech marka US-P (Kore) model ultrasonik banyo kullanılmıştır. Hazırlanan sıvı numunelerin polimerizasyon işlemi Jeio-Tech marka BW-10H model (Kore) sıcaklık kontrollü ısıtmalı su banyosunda tamamlanmıştır. Ayrıca tüm deneyler boyunca yıkama işlemi için deiyonize su kullanılmıştır. Daha sonra yüzeydeki kirlilikleri ve kalan monomer kalıntılarını uzaklaştırmak için etil alkol (% 99 v/v) ile birkaç kez banyo edilmiştir. Polimerlerin kurutma işlemi ise etüv kullanılarak yapılmıştır.

Hazırlanan örneklerin üç boyutlu görüntüleri Park System marka XE 100 model (Kore) Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Elastik modül, indentasyon eğrisindeki doğrusal (elastik deformasyon) bölge kullanılarak Hertzian temas mekaniğine göre hesaplanmıştır [18].

B. Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

İlk olarak çapraz bağlı polimer sentezi için gerekli olan HEMA monomeri ve MMA monomeri farklı hacim oranlarında karıştırılmış ve her bir numune üzerine farklı hacim oranlarında uygun çapraz bağlayıcı olan EGDMA eklenmiştir. Bu işlemin ardından farklı hacim oranlarında monomer içeren sıvı numunelere polimerizasyon için gerekli başlatıcı olan BPO ilave edilmiştir. Numuneler MxCy şeklinde kodlanmıştır. M0, yalnızca HEMA- EGDMA kopolimerini göstermektedir. Mx, kütlece yüzde cinsinden kopolimerdeki MMA miktarını, Cy ise kütlece yüzde cinsinden EGDMA miktarını göstermektedir. Tüm sentezlerde 0.01 g BPO ve 2 mL etanol kullanılmıştır. Başlatıcının homojen olarak çözünmesi için, her bir çözelti 5 dakika ultrasonik banyoda içerisinde bekletilmiştir. Çapraz bağlama işlemi, 80°C'ta 2 saat olarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen çapraz bağlı polimer filmler, monomer ve başlatıcı kalıntılarının uzaklaşması amacı ile etanol içerisinde bekletilmiştir. Bu işlemin sonunda her bir polimer film 40°C sıcaklıkta 1 gün boyunca kurutulmuştur.

C. Nanopartikül İçeren Polimerlerin Sentezi

Nanoparçacıkların mekanik özelliklere etkisi M20C5 (%20 MMA ve %5 EGDMA içeren) kopolimer üzerinde test edilmiştir. Boyutları ve miktarları farklı nanoparçacık olarak TiO₂, Ag ve ZnO kullanılmıştır. Belirlenen monomer oranlarında malzemenin elastik-plastik özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla nanopartikül içeren polimerler, nanoparçacıkların polimerizasyon sırasında yapıya eklenmesi ile (*in situ*) sentezlenmiştir. Nanoparçacık miktarı 0.02, 0.01, 0.002, 0.001 ve 0.0002 g olmak üzere ilave edilmiş ve en yüksek derişim NP5 olacak şekilde NPz şeklinde isimlendirilmiştir. Örneğin T5, 0.02 g (yaklaşık %1 m/m) TiO₂ içeren numunedir.

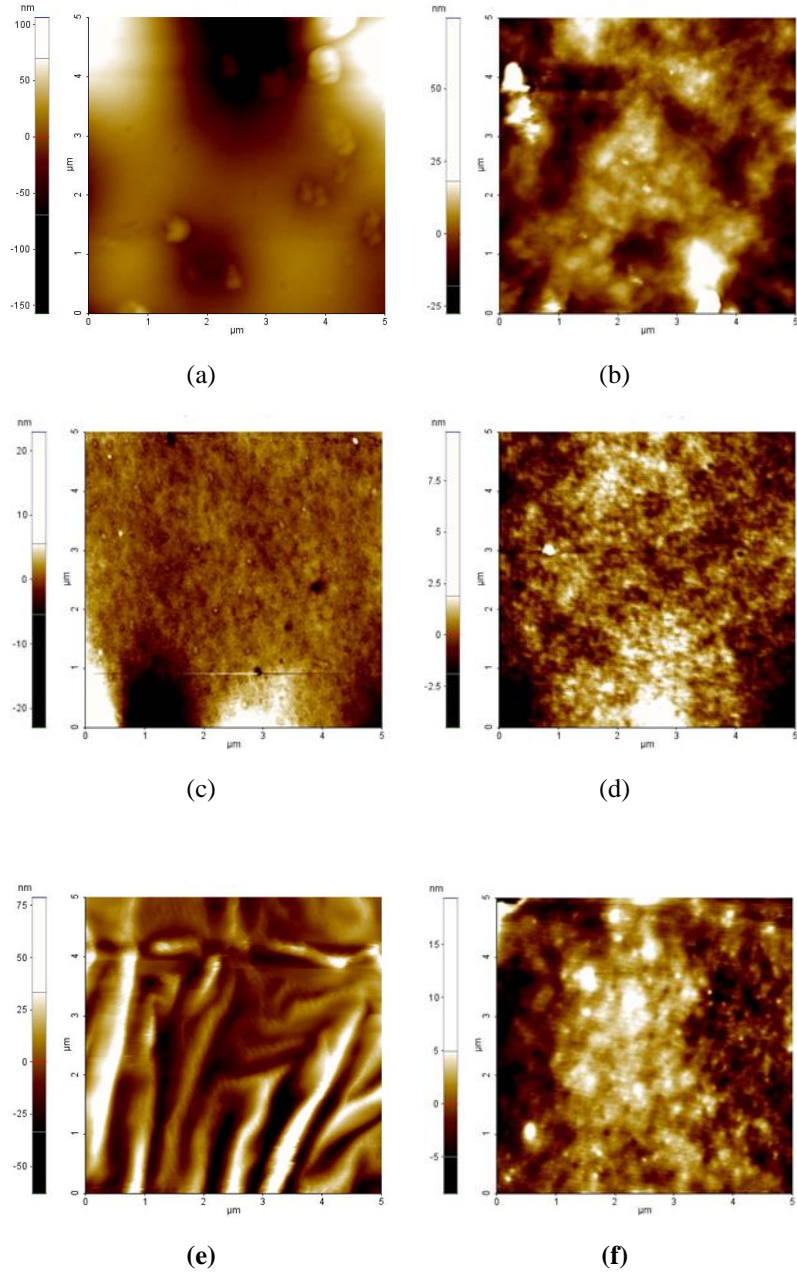
III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. AFM Topografisi ve Yüzey Karakterizasyonu

AFM görüntüleri her bir polimer filmde 5µm × 5µm yüzey alanında elde edilmiştir ve genel olarak kopolimerin yüzey pürüzlülüklerinin yüksek olduğu görülmektedir. Örneğin M0C60 olarak adlandırılan numunede ±95 nm yükseklik farkı elde edilirken, oldukça küçük tanecikli yüzey şekilleri de dikkati çekmektedir. Çapraz bağlı HEMA-MMA kopolimer filmlerine ait AFM görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir. Genel olarak, polimerizasyon sırasında küçük hataların oluştuğu ancak polimerik yapıya uygun bir topografi elde edildiği görülmektedir. Çapraz bağlayıcı oranının artması ile yüzey pürüzlülüğü artmaktadır.

B. Nanoparçacık İçeren Polimerlerin AFM Topografisi

Şekil 2'de TiO₂ ve ZnO nanopartikülleri içeren çapraz bağlı HEMA-MMA kopolimer filmlerine ait AFM görüntülerine örnekler verilmiştir. Film içerisinde dağılımı az olan nanopartiküller yüzeyde birikinti oluşturarak geniş yükseklik dağılımı sergilemiştir. Oysaki düşük derişimlerde, özellikle de T1 olarak adlandırılan numunede yüzey oldukça pürüzsüzdür, yalnızca bir iki bölgede (şekilde parlak bölge) yüzey formasyonu 15-20 nm civarında olmuştur.



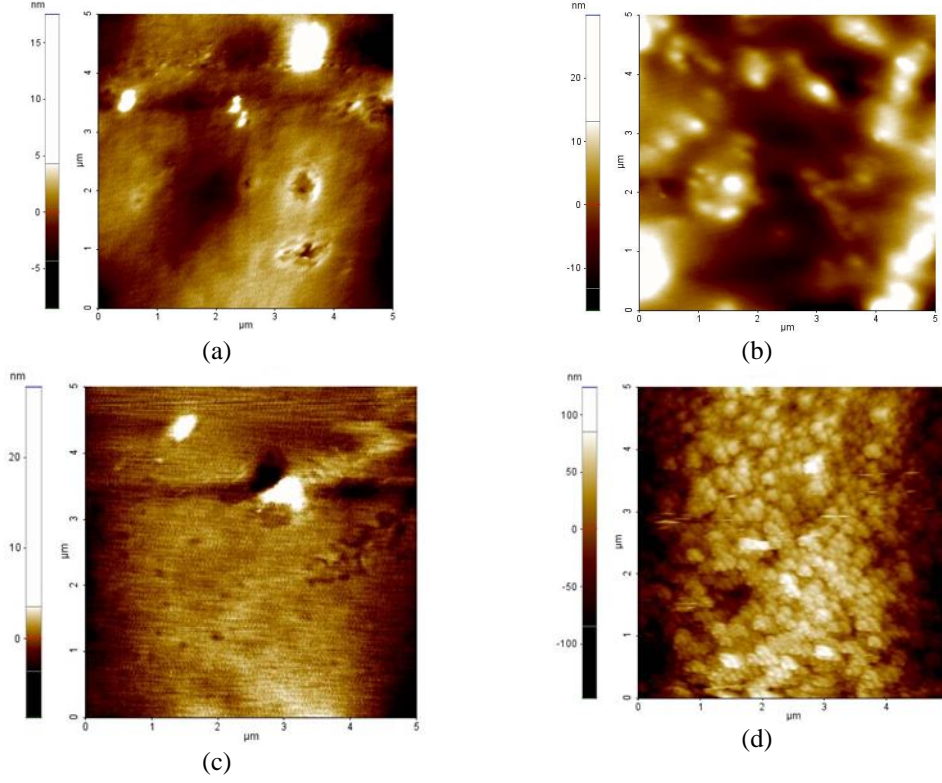
Şekil 1. M0C5 (a), M0C60 (b), M20C5 (c), M20C60 (d), M30C5 (e) ve M30C60 (f) olarak adlandırılan polimer filmlerin AFM topografisi. (tüm AFM ölçümleri 5 µm x 5 µm tarama alanından alınmıştır. Yükseklik ölçeği en yüksek değerleri sırasıyla a) ~100 nm, b) ~70 nm, c)~20 nm, d) ~10 ve e) 75 ve f) ~20 nm'dir.)

Z1 filminin düzenli ve homojen dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Z5 numunesinde yüksek ZnO nanopartikül derişimi nedeniyle ZnO nanoparçacıkların yüzeyde kümelendiği görülmektedir. TiO₂ ile karşılaştırıldığında ZnO nanoparçacıkların HEMA-MMA polimer içerisinde çok daha iyi dağıldığı söylenebilir.

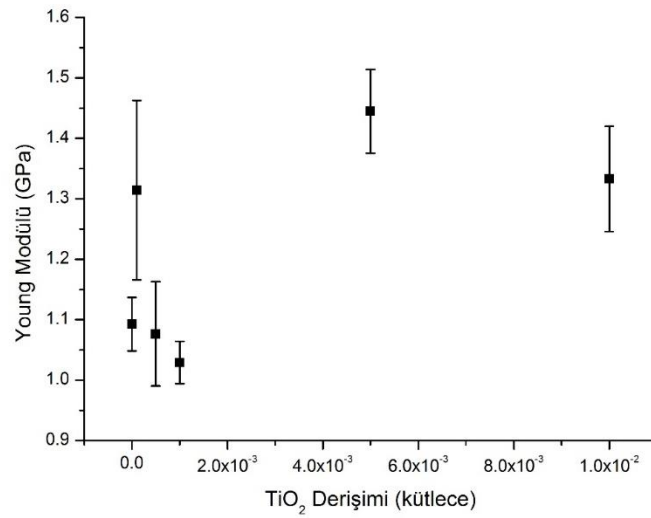
C. İndantasyon Deneyleri

Numunelere ait *E* modülü, FS deneylerinden elde edilmiştir. Nanoparçacık ilave edilmiş olan numunelere ait bu değerler, FS eğrilerinin doğrusal kısımlarından elde edilen verilerden hesaplanmıştır [19-21]. Numune

başına en az 50 noktada gerçekleştirilen indentasyon işlemi sonucu TiO_2 ihtiva eden numunelerde E modülü (Young modülü) değerlerinin değişimi Şekil 3'te verilmiştir.

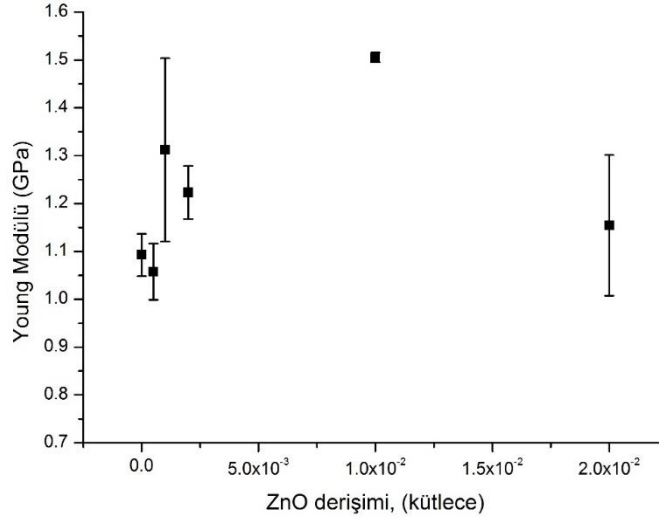


Şekil 2. T1 (a), T5 (b), Z1 (c) ve Z5 (d) olarak adlandırılan nanopartikül içeren polimer filmlerin AFM topografisi (tüm AFM ölçümleri $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ tarama alanından alınmıştır. Yükseklik ölçeği en yüksek değerleri sırasıyla a) $\sim 15 \text{ nm}$, b) $\sim 30 \text{ nm}$, c) $\sim 30 \text{ nm}$ ve d) $\sim 120 \text{ nm}$ 'dir.)



Şekil 3 – TiO_2 nanoparçacık içeren M20C5 numunesine ait Young Modülü değerlerinin TiO_2 derişimi ile değişimi.

Şekil 3'te görüldüğü üzere, TiO₂ derişiminin artması ile *E* modülünde anlamlı bir değişim gözlenememiş ancak *E* modülü M20C5 numunesine oranla kayda değer oranda artmıştır. *E* değeri, M20C5 numunesinde 1 GPa civarında iken, kütlece %0.5 oranında TiO₂ ihtiva eden numunede 1.4 GPa değeri civarına yükselmiştir. Genel olarak, anlamlı bir değişim gözlenememesi, TiO₂ nanoparçacıkların HEMA-MMA-EGDMA çapraz bağlı kopolimer içerisinde yeterince uniform dağılmaması nedeniyledir. Monomer fazlarından birisi içerisinde dağıtılan nanoparçacıklar, polimerizasyon devam ederken bir araya gelerek uniformluğu bozmaktadır. ZnO içeren numunelerdeki *E* modülü değişimi ise, Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4 – ZnO nanoparçacık içeren M20C5 numunesine ait Young Modülü değerlerinin ZnO derişimi ile değişimi.

Şekil 4'te görüldüğü üzere, ZnO derişiminin artması ile kütlece %1 oranında ZnO derişimine kadar *E* modülünde anlamlı bir artış gözlenmiştir. *E* modülü M20C5 numunesinde 1GPa civarında iken %1 ZnO ihtiva eden numunede 1.5 GPa civarına yükselmiştir. *E* modülü, %2 ZnO derişimde azalarak HEMA-MMA-EGDMA çapraz bağlı kopolimerin elastik modül seviyesine inmiştir. ZnO içeren kopolimer numunelerinde uniform dağılım elde edilebildiğinden, nanoparçacık ilavesinin anlamlı bir şekilde elastik modülü artırdığı görülmüştür. ZnO nanoparçacıkların uygun bir şekilde HEMA-MMA-EGDMA çapraz bağlı kopolimeri içerisinde dağıtılması, muhtemelen ZnO nanoparçacıkların boyutunun daha küçük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu şekilde dağılım sonucu kütlece %0.01 oranında ZnO ilave edilmesinde bile *E* değeri 1 GPa'dan 1.3 GPa'a artırılmıştır.

Genel olarak, TiO₂ ve ZnO nanoparçacıkların, HEMA-MMA-EGDMA çapraz bağlı kopolimeri içerisinde katılması ile elde edilen numunelerde elastik modülün arttığı görülmüştür. Ayrıca, yüzeyler ile AFM ucu arasındaki van der Waals etkileşimlerinin artması, nanoparçacık ilavesi ile yüzeyin nispeten hidrofilik yapıya kaydığı da görülmüştür. AFM ucu ile yüzey arasındaki adezyon kuvvetleri ise, nanoparçacık ilavesi ile azalmaktadır.

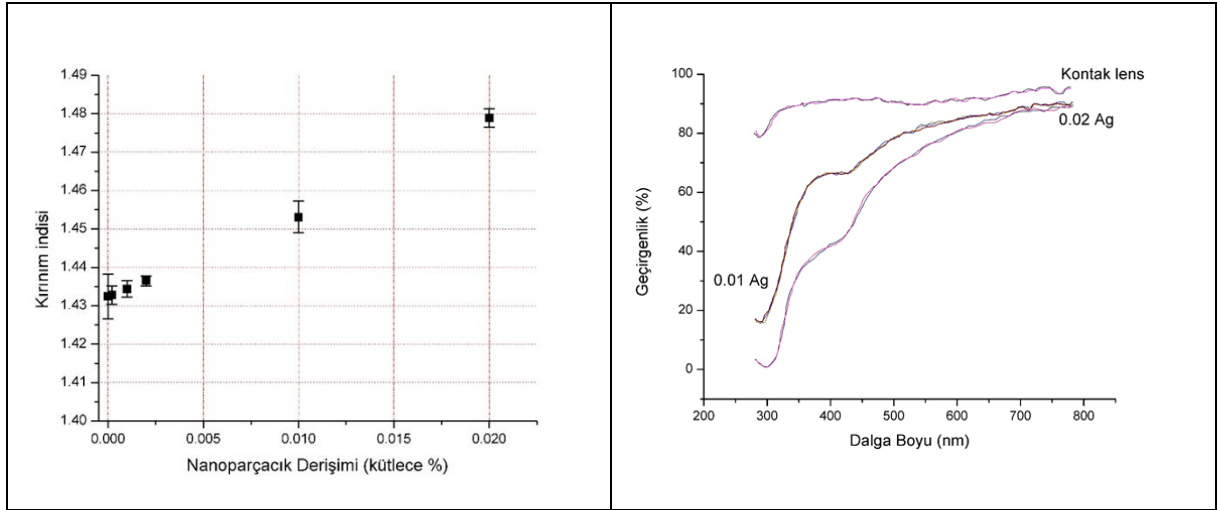
Nanoparçacık dağılımının, polimer matrisi içerisinde uniform bir şekilde yapılabildiği çapraz bağlı kopolimer- nanoparçacık kompozitlerinde, düşük derişimde nanoparçacık ilavesinde bile elastik modülde artış gözlenmektedir. Ayrıca, uniform dağılımlı nanopartikül olan polimer filmlerde, yüzey pürüzlülüğünün de düşük olduğu görülmüştür. Yine benzer şekilde, düşük miktarlarda nanoparçacık ilavesi ile yüzey özellikleri değiştirilebilmektedir.

D. Kırınım İndisi ve Soğurum Özellikleri

Farklı miktarda nanoparçacık içeren malzemelerin kırınım indisleri ölçümü elipsometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kırınım indisi, nanoparçacık derişimi arttıkça artmaktadır (Şekil 5.a). Nanoparçacık derişiminin kütlece %2 olduğu durumda kırınım indisi 1.4733±0.0024 değerine kadar artmıştır. Artışın çalışılan

aralıkta doğrusal çıkması ($R^2=0.99$), lens içerisine Ag eklendikçe kontak lensin kırınım indisinin istenildiği gibi değiştirilebileceğini göstermektedir. Ayrıca ışık geçirgenlikteki değişim, mor ötesi ve görünür ışık tayfta elipsometre kullanılarak belirlenmiştir. Ag nanoparçacığın %2 kütleli derişimde teorik geçirgenlik eğrisi, Mie-Haes teorisine göre [22] hesaplanmıştır ve Ag nanoparçacık ilave edilmiş kontak lensin özellikle 400 nm ve altında yüksek soğurum verdiği görülmüştür. %1 ve %2 kütleli derişimde Ag nanoparçacık içeren polimerler için mor ötesi ve görünür bölge tayfında geçirgenlik değişimi Şekil 5(b)'de verilmiştir.

Farklı derişimlerde Ag nanoparçacık içeren kopolimerin kırınım indisi, doğru orantılı bir şekilde artmıştır. %2'ye kadar Ag nanoparçacık içeren kopolimerde, Ag nanoparçacıkların dağılımı nispeten düzgün bir şekilde yapılabilmektedir. Çalışmanın bir diğer avantajlı yönü, beklendiği üzere, üretilen Ag katkılı kontak lenslerin özellikle UV bölgede düşük ışık geçirgenliğine sahip olmasıdır. Güneş ışınlarından gelen ve göze zararı olan yüksek enerjili UVA ve UVB ışınlarının büyük oranda soğurulduğu görülmektedir. Mor bölgede (400 nm üzeri) gerçekleşen soğurum ise, Ag nanoparçacıkların boyutunun değiştirilmesi ile düzeltilebilir.



Şekil 5 – Farklı miktarlarda Ag nanoparçacık ilave edilmiş kontak lensin kırınım indisindeki değişim (a) ve sentezlenen kontak lensin 0.01 Ag ve 0.02 Ag için geçirgenlik değişimi (b).

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, 1. Nesil olan ancak halen göz içi ve kontak lens olarak üretimi gerçekleştirilen MA esaslı kopolimer hammaddeli kontak lenslerin mekanik ve optik özelliklerinin iyileştirilmesi araştırılmıştır. Farklı monomer ve çapraz bağlayıcı oranlarında üretilen filmlerde, çapraz bağlanma oranı arttıkça malzemenin elastik modülünün arttığı (200 MPa- 1GPa) ancak yapının daha az uniform hale geldiği görülmüştür. Farklı oranlarda ZnO ve TiO₂ nanoparçacık içeren MMA-HEMA-EGDMA kopolimeri ise, daha yüksek elastik modül sağlamış ve ZnO için oldukça uniform bir dağılım da göstermiştir. Antibakteriyel özelliği bilinen Ag nanoparçacıklarının yapıya ilavesi ile optik özelliklerde teorik olarak belirlenen 400 nm civarında soğurum ile UV geçirgenliğinin azaltılması hedeflenmiştir. Sentezlenen numunelerde UV bloklama özelliği ile kırınım indisindeki artış elde edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Sn. Mine Şener'in Yüksek Lisans tez çalışması olarak tamamlanmış aynı zamanda kısmen Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Destekleme Programı'nca M696 numaralı proje olarak desteklenmiştir.

KISALTMALAR

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu/ Mikroskobisi	BPO	Benzoil peroksit
EGDMA	Etilen glisidil metakrilat	FS	Kuvvet spektroskopisi
HEMA	2-hidroksietil metakrilat	MA	Metakrilat
MMA	Metil metakrilat		

KAYNAKLAR

- [1] Musgrave, C.S.A. and F. Fang, *contact lens materials: A materials science perspective*. Materials (Basel, Switzerland), 2019. **12**(2): p. 261.
- [2] Ali, U., K.J.B.A. Karim, and N.A. Buang, *A review of the properties and applications of poly (methyl methacrylate) (PMMA)*. Polymer Reviews, 2015. **55**(4): p. 678-705.
- [3] Kopeček, J., *Hydrogels from soft contact lenses and implants to self-assembled nanomaterials*. Journal of polymer science. Part A, Polymer Chemistry, 2009. **47**(22): p. 5929-5946.
- [4] Guillon, M., *Are silicone hydrogel contact lenses more comfortable than hydrogel contact lenses?* Eye Contact Lens, 2013. **39**(1): p. 86-92.
- [5] Edrington, T.B., *A literature review: The impact of rotational stabilization methods on toric soft contact lens performance*. Contact Lens and Anterior Eye, 2011. **34**(3): p. 104-110.
- [6] Newlove, D., *Contact lens manufacture — A world review*. Journal of The British Contact Lens Association, 1982. **5**(1): p. 2-14.
- [7] Kim, E., M. Saha, and K. Ehrmann, *Mechanical properties of contact lens materials*. Eye & Contact Lens, 2018. **44**: p. S148-S156.
- [8] Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(06): p. 1564-1583.
- [9] Pharr, G.M., *Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation*. Materials Science and Engineering: A, 1998. **253**(1): p. 151-159.
- [10] Qian, L., et al., *Comparison of nano-indentation hardness to microhardness*. Surface and Coatings Technology, 2005. **195**(2): p. 264-271.
- [11] Tuck, J.R., et al., *Indentation hardness evaluation of cathodic arc deposited thin hard coatings*. Surface and Coatings Technology, 2001. **139**(1): p. 63-74.
- [12] Luna, M., D.F. Ogletree, and M. Salmeron, *A study of the topographic and electrical properties of self-assembled islands of alkylsilanes on mica using a combination of non-contact force microscopy techniques*. Nanotechnology, 2006. **17**(7): p. S178-84.

- [13] Calabri, L., et al., *AFM nanoindentation: tip shape and tip radius of curvature effect on the hardness measurement*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008. **20**(47): p. 474208.
- [14] Vahabi, S., B. Nazemi Salman, and A. Javanmard, *Atomic force microscopy application in biological research: a review study*. Iranian journal of medical sciences, 2013. **38**(2): p. 76-83.
- [15] Ding, Y., G.-K. Xu, and G.-F. Wang, *On the determination of elastic moduli of cells by AFM based indentation*. Scientific Reports, 2017. **7**: p. 45575.
- [16] Stark, R.W., et al., *Determination of elastic properties of single aerogel powder particles with the AFM*. Ultramicroscopy, 1998. **75**(3): p. 161-169.
- [17] Roa, J.J., et al., *Calculation of Young's modulus value by means of AFM*. Recent Patents on Nanotechnology, 2011. **5**(1): p. 27-36.
- [18] Ferencz, R., et al., *AFM nanoindentation to determine Young's modulus for different EPDM elastomers*. Polymer Testing, 2012. **31**(3): p. 425-432.
- [19] Caglayan, M.O., *Nanomechanical characterization of flowable dental restorative nanocomposite resins using AFM*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2017. **56**(16): p. 1813-1821.
- [20] Caglayan, M.O., *Atomic force microscopy as a characterization tool for contact lenses: Indentation tests and grain analysis*. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2014. **63**(13): p. 680-684.
- [21] Küçükoflaz, M., B. Saraçoğlu Kaya, and M.O. Caglayan, *Determination of mechanical properties of polymeric microspheres used in controlled drug delivery systems by nanoindentation*. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2019. **58**(7): p. 765-775.
- [22] Jain, P.K., et al., *Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(14): p. 7238-7248.

Araştırma Makalesi - Research Article

Kil Zeminlerde Magnezyum Klorürün (MgCl₂) Etkisi

Nazile URAL*

Geliş / Received: 22/11/2019

Revize / Revised: 14/12/2019

Kabul / Accepted: 17/12/2019

ÖZ

Killi zeminlerin davranışı, birim hacim ağırlık, boşluk oranı, mikroyapı, dane çapı dağılımı, kil mineralojisi, plastiklik özelliği ve boşluklardaki suyun özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Boşluklardaki su bazı durumlarda kirlenmektedir. Özellikle, zeminde, mineral ayrışması, okyanusun geri çekilmesi, sulama işlemleri, katı atık depolarındaki sızıntı ve işletmelerden dolayı tuzlanma meydana gelmektedir. Bu sebeple çeşitli çalışmalar yapılmış ve literatürde konu hakkında birçok rapor bulunmaktadır. Bu çalışmada, öncelikle magnezyum klorür' ün ve diğer tuzların kil zemin ile etkileşime girmesi sonucu meydana gelen davranış değişiklikleri ile ilgili önceden yapılan çalışmaların sonuçları sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler- Kil, MgCl₂, Fiziksel özellikler, Dayanım, Mikroyapı

*Sorumlu yazar iletişim: nazile.ural@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-2268-842X>)
İnşaat Mühendisliği Geoteknik Anabilim Dalı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Gölümbe Kampüsü 11230

Effect of magnesium chloride ($MgCl_2$) on clay soils

ABSTRACT

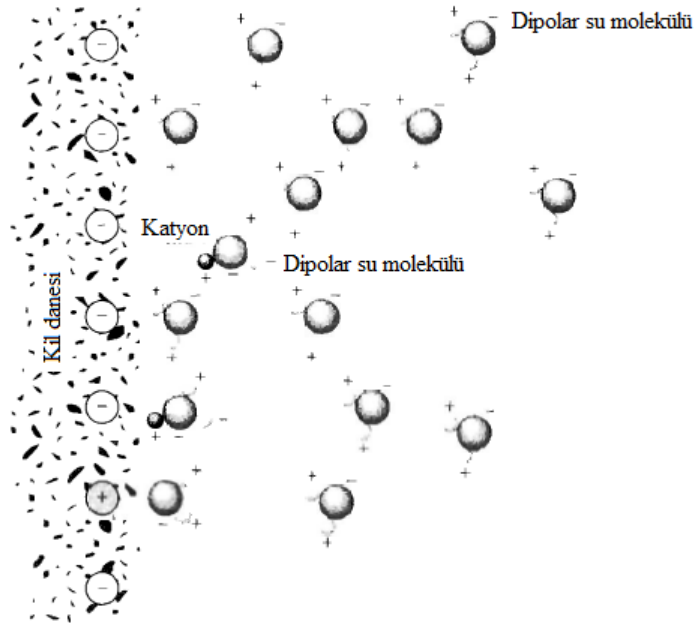
Behavior of clayey soil shows changes according to the unit volume weight, gap ratio, microstructure, grain diameter distribution, clay mineralogy, plasticity and the properties of the liquid in the gap. Water in the gap is polluted in sometimes. Specifically, salting occurs on the ground due to mineral decomposition, withdrawal of the ocean, irrigation processes, leaks in solid waste depots and operations. Various studies were carried out for this reason and reported in the literature. In this study, firstly, the results of previous studies about the behavior changes that occur as a result of the interaction of magnesium chloride and other salts with clay soil are presented.

Keywords- Clay, $MgCl_2$, Physical Properties, Strength, Microstructure

I. GİRİŞ

Geoteknik özellikleri danelerin boşlukları ve içerisinde bulunan sıvının özelliklerinden etkilenmektedir. Özellikle killerin davranışları üzerinde önemli bir etkiye sahip oldukları birçok çalışmada görülmektedir. Genel olarak kimyasal malzemelerin sızıntı yoluyla zemin ve suyla bir araya gelmesi durumunda killerin özellikleri değişmektedir. Bu tip durumların başında katı atık depoları gelmektedir. Katı atık depolarındaki sızıntı suyu içerisinde farklı birçok tuz bulunmaktadır. Bunun dışında, zemindeki tuzlanma, mineral ayrışması, okyanusun geri çekilmesi, sulama işlemleri ve işletmelerden de kaynaklanmaktadır.

Zeminlerin mühendislik özellikleri, birim hacim ağırlık, boşluk oranı, mikroyapı, dane çapı dağılımı, kil mineralojisi, plastiklik özelliği ve boşluklardaki sıvının özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Bu özelliklerdeki değişikliklere bağlı olarak, zeminin fiziksel ve mekanik özellikleri etkilenmektedir. Özellikle kil veya killi zeminlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini, kilin mikroyapısındaki değişiklikler doğrudan etki etmektedir. Kil, hidratlı alüminyum ve magnezyum silikatlarından oluşan doğal bir ikincil mineral olarak tanımlanabilir. Kilin dane boyutu 2 m veya daha küçüktür. Kili aynı boyutta diğer partiküllerden ayıran özellik ise su ile karıştırıldığında çamur oluşturmasıdır. Zeminlerin mineral içeriği çakıl, kum, silt ve kildir. Killer dolgu barajlarda ve atık depolarında geçirimsizliğin sağlanması, göletlerde su tutması ve kazılarda bulamaç halinde destek sağlaması için kullanılır. Kil mineralleri iki, üç veya dört tabakalı kristallerden oluşmaktadır. Bu tabakalar arasındaki zayıf bağların varlığı su ve diğer iyonların buralara yerleşmesine izin verebilir (Önalp, 2006). Böylelikle killerin yüzey özellikleri, mevcut olan değişebilir katyonların başka katyonlarla yer değiştirmesi ile modifiye edilebilir. Kil minerali yüzeyi negatif (-) yüke, kenarları ise pozitif (+) yüke sahiptirler. Bu (-) yükün büyüklüğü kilin tipine zeminde bulunan minerallere ve organik maddeye bağlıdır. Kil daneleri su veya başka kimyasallarla etkileşime girdiğinde elektriksel olarak yüzeylerin nötralizasyonu sağlanır. Bu katyonlar adsorbe edilerek dağınık çift tabaka (Şekil 1) kalınlığını artırabilir veya karşılıklı olarak yer değiştirebilirler. Dağınık çift tabaka, danelerin yüzeyinde adsorbe edilen katyonların çekimi ile elektriksel nötrlüğü korumak için kil danelerinin negatif yükü dengelemesidir.



Şekil 1. Dağınık çift tabakada dipolar su moleküllerinin etkileşimi [2]

Kilin türüne göre adsorbe edilen katyonların miktarı değişmekte ve bu durumda zeminin fiziksel ve mekanik özelliklerini değiştirmektedir. Katyon değişim kapasitesini (CEC) zemin kütlesi başına toplam negatif

elektrik yükü olarak tanımlayabiliriz. Aynı kil minerali için yüksek kil içeriğine sahip bir zemin, düşük kil içeriğine sahip bir zemine göre daha yüksek bir CEC'ye sahip olur. Kil yüksek bir CEC' ye sahip olduğunda, yani, yüzeyleri yoğun bir şekilde adsorbe edilmiş katyonlar olduğunda, daneleri çevreleyen dağınık çift tabakada daha fazla katyon olacaktır.

II. MAGNEZYUM KLORÜR ($MgCl_2$)

Kimyasal formülü $MgCl_2$ olan magnezyum klorür inorganik ve düzensiz bir bileşiktir. Alkolde ve suda çözülebilen ve ısıtıldığında tamamen olmasa da kısmen hidrolize olan magnezyum klorür birçok bilim dalında kullanılmaktadır. Genellikle, sıvı haldeki magnezyum klorür donma noktasından dolayı yollardaki buzlanma problemlerinde kullanılmaktadır. Sulama suyunda ve yeraltı suyunda bulunan tuzları, sülfatlar, karbonatlar, kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyumun olarak sıralayabiliriz.

Bu tuzların, suyun içinden geçtiği mineral malzemenin bileşimi ile birlikte suda bulunan tuzları belirleyen çözünürlüğe sahiptirler. Bu durumda, iyonize olurlar, katyonlara ve anyonlara ayrılırlar. En yaygın katyonlar ise kalsiyum, magnezyum ve sodyumdur. Toprak çözeltisindeki OH konsantrasyonunun artmasına ve H^+ konsantrasyonunun azalmasına sebep olurlar (Buckman ve Brady, 1967; Miller ve Donahue, 1995). Kalsiyum ve magnezyum iyonları genellikle zemini topaklanmış tutarlar (Hanson ve arkadaşları, 1999; Miller ve Donahue, 1995). Ortamda artan kalsiyum ve magnezyum konsantrasyonları, toprak parçacıklarına bağlanarak topaklanmayı sağlar (Hanson ve diğ., 1999). Kalsiyum ve magnezyum negatif yüklü kil parçacıklarını, topaklamak için bir araya getirir. Kil mineralojisi, dokusu, sulama uygulamaları ve yağışların hepsi topaklanma ve dağılma üzerinde etkilidir (Miller ve Donahue, 1995; Levy ve diğerleri, 1999; van de Graaff ve Patterson, 2001). Buna ilave olarak da zeminde çözünür tuzlar bulunması, katyon değişimi ve topaklanma ile geoteknik özellikleri etkileyebilmektedir (Sparks 2003; Mitchell ve Soga 2005).

III. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

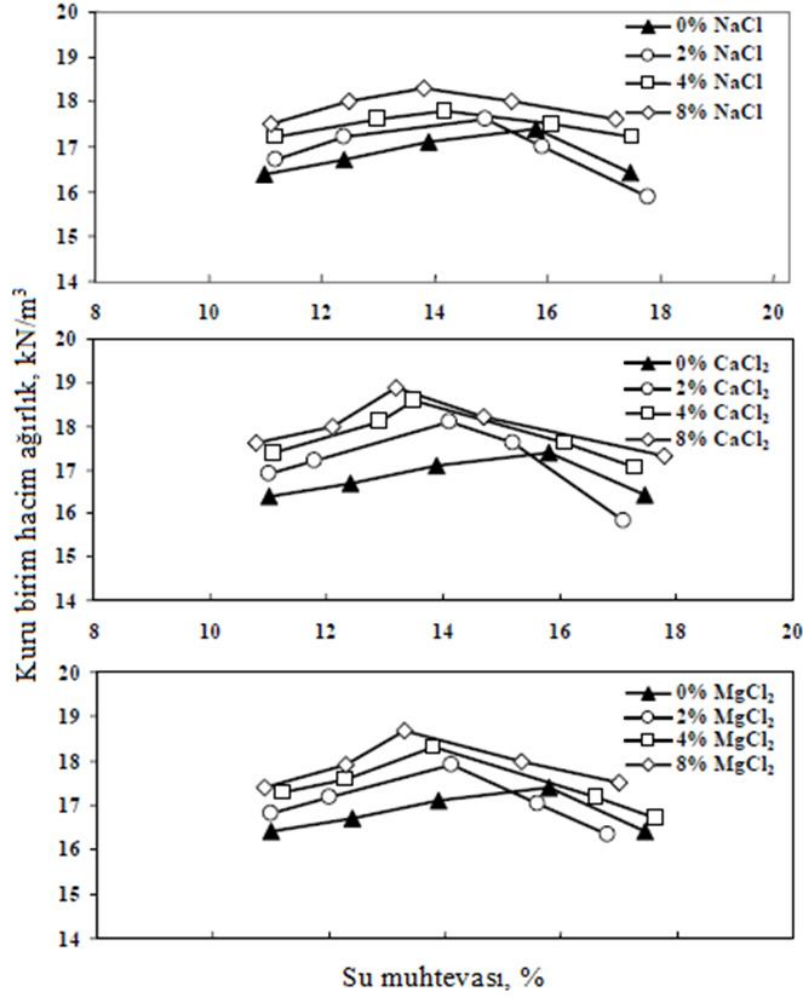
Tuzlar zeminle etkileşime girerek sonucu zeminleri fiziksel, mekanik ve mikroyapısal olarak etkilemektedir. Abood ve ark. 2007 çalışmasında $NaCl$, $MgCl_2$, $CaCl_2$ gibi farklı klorür bileşikleri ile siltli kilin mühendislik özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla siltli kile % 2, % 4 ve %8 yüzdelerinde tuzlar eklenmiş ve bu tuzların sıkıştırma özellikleri, kıvam limitleri ve serbest basınç dayanımı üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir. Sonuç olarak araştırmacılar, her bir tuzun yüzdesinin artmasıyla maksimum kuru birim hacim ağırlığının arttığını ve optimum su muhtevasının azaldığını söylemişlerdir (Şekil 2). Ayrıca, likit limit, plastik limit ve plastisite indeksi, tuz içeriğindeki artış ile azalmıştır. Serbest basınç değeri tuz yüzdesinin artmasıyla artmıştır.

Avustralya' da sodyum tuzları zemin ve yeraltı sularına hâkim olma durumundadır. Bunun nedenini ise doğal olarak ve Avustralya' da geri dönüştürülmüş su ile sulamanın artmasını göstermektedirler (Marchuk ve Rengasamy 2010). Marchuk ve Rengasamy 2010 çalışmalarında Ca , Mg , K ve Na katyonlarını farklı oranlardaki hazırlanmış su kullanılarak, on zemin numunesi üzerinde hidrolik iletkenlik deneyleri yapmışlar ve fardır. Araştırmacılar sonuç olarak, bu zeminlerin hidrolik iletkenliğindeki değişimlerin katyonlardaki topaklanma gücünü yansıttığını söylemişlerdir.

Shariatmadari ve ark. 2011 yılında, $NaCl$, $CaCl_2$ ve $MgCl_2$ ' nin, Tahran Metropolitan' in ana atık imha merkezinde, geçirimsiz taban bariyerinde yaygın olarak kullanılan kilin geoteknik özellikleri üzerindeki etkisi üzerine çalışmışlardır. Çalışma kapsamında likit limiti, sıkıştırma, konsolidasyon ve serbest şişme testleri yapmışlardır. Araştırmacılar sonuçta, bu tuzların kilin geoteknik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu ve bu değişikliklerin sebebi olarak kilin çift tabakasını göstermişlerdir.

Türköz ve ark. 2011 çalışmasında, magnezyum klorür solüsyonunun kil zeminlerin şişme potansiyeli ve dispersibilite karakteristikleri üzerindeki etkisini incelemiştir. Çalışma kapsamında, magnezyum klorür % 0, %1, %3, %5, %7 ve %10 katkı oranlarında üç farklı zemin numunesine katılmıştır. Kompaksiyon deneyi sonrasında şişme yüzdesi deneyleri, iğne deliği deneyi, dağılma deneyi, hidrometre deneyi ve kimyasal deneyler yapılmıştır. Araştırmacılar, sonuçta, magnezyum klorür solüsyonunun problemlili kil zeminlerin iyileştirilmesinde kullanılabileceğini ve özellikle %7 katkı oranından sonra etkin bir iyileştirme sağlandığı söylemişlerdir.

Ajam ve ark. 2014' de İran' ın Huzistan eyaletindeki Karun Nehri' nde bulunan Gotvand barajının kil çekirdeğinde ince daneli zeminlerin mühendislik özellikleri üzerindeki tuzluluk etkisini incelemişlerdir. Sodyum klorür, magnezyum klorür ve kalsiyum sülfat kullanılarak, Atterberg limitleri, içsel sürtünme açısı, kohezyon parametrelerini incelemişlerdir. Çalışma sonunda araştırmacılar, tuzluluğun zeminin mekanik özelliklerini etkilediğini göstermektedir. Tuzun kısa vadede baraj gövdesi üzerinde zararlı bir etkisi olmadığı, ancak, nihai sonuçlara ulaşmak için daha fazla çalışma yapılması ihtiyacı olduğunu söylemişlerdir.



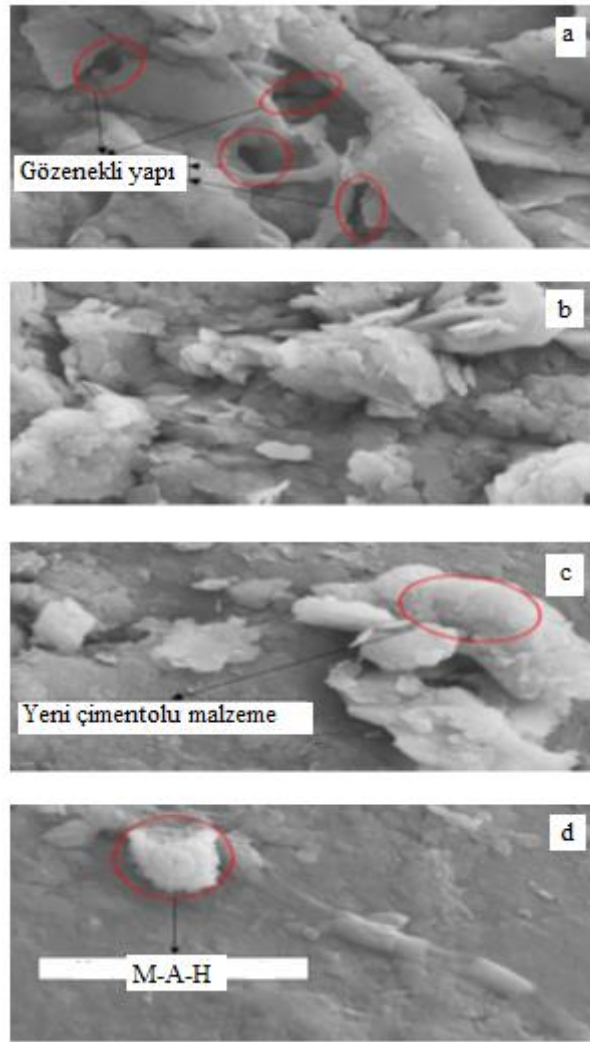
Şekil 2. Farklı tuzların kuru birim hacim ağırlığı ve su muhtevası ilişkisi [10]

Sasikumar 2016 çalışmasında tuz çözeltilerinin geoteknik özellikleri üzerindeki etkisini iki farklı kil üzerinde incelemiştir. Tuz çözeltisi olarak, sodyum klorür, magnezyum klorür ve kalsiyum klorür, kil olarak da CL ve CH killeri kullanılmıştır. Bu kapsamda likit limit, plastik limit ve serbest şişme özellikleri belirlenmiştir. Çalışma sonunda araştırmacılar, zemin özelliklerinde önemli değişiklikler olduğunu söylemişlerdir.

Latifi ve ark. 2016a magnezyum klorür ($MgCl_2$) çözeltisi ile stabilize edilmiş tropik artık zeminin mukavemet ve mikro yapı değişikliğini incelemiştir. Serbest basma dayanımı ve standart doğrudan kesme deneyleri yapılarak, zeminin dayanım ve kayma özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca, X-ışını Difraktometresi (XRD), enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi (EDAX), alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yüzey alanı analizleri

yapılmıştır. Sonuçta, araştırmacılar $MgCl_2$ ' un zemin dayanımını belirgin şekilde arttırdığını ve 7 günlük kür sonrası dayanımın yaklaşık iki kat daha fazla çıktığını söylemişlerdir.

Latifi ve ark. 2016b $MgCl_2$ ' nin tropik turbanın fiziko-kimyasal özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Serbest basınç deneyleri, mikro yapısal özelliklerini belirlemek için X ışını difraktometrisi, enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi, alan emisyonu taramalı elektron mikroskobu, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi ve Brunauer, Emmett ve Teller yüzey alanı analiz leri yapılmıştır. Araştırmacılar sonuçta, $MgCl_2$ ile dayanımın 7 günlük kür sonrasında altı kat arttığını söylemişlerdir. Bununla birlikte, zeminin mikro yapısındaki gözenekli dağılımın değiştiği görülmüştür (Şekil 3). İlk FESEM görüntüsünde boşluk ve gözeneklerin olduğu, dağılmış ve süreksiz bir yapı görülürken, daha sonra yeni kristal beyaz topraklar oluşumu ve en son zeminlerin, gözeneklerinin, magnezyum alüminat hidrat (M-A-H) olarak bilinen yeni oluşturulmuş kristalimsi bileşiklerle dolduğu görülmektedir.



Şekil 3. FESEM sonuçları a. doğal turba, % 6 $MgCl_2$ ile muamele edilmiş turba, b. 3 günlük kuruma süresinden sonra, c. 7 günlük kuruma süresinden sonra d. 28 günlük sertleşme süresinden sonra [17]

Das ve Sudha 2016 çalışmasında organik ve inorganik kimyasalların, bentonit ve bentonit-kum karışımlarının geoteknik özelliklerindeki etkisini incelemiştir. Organik bileşenler asetik asit ve seçilen

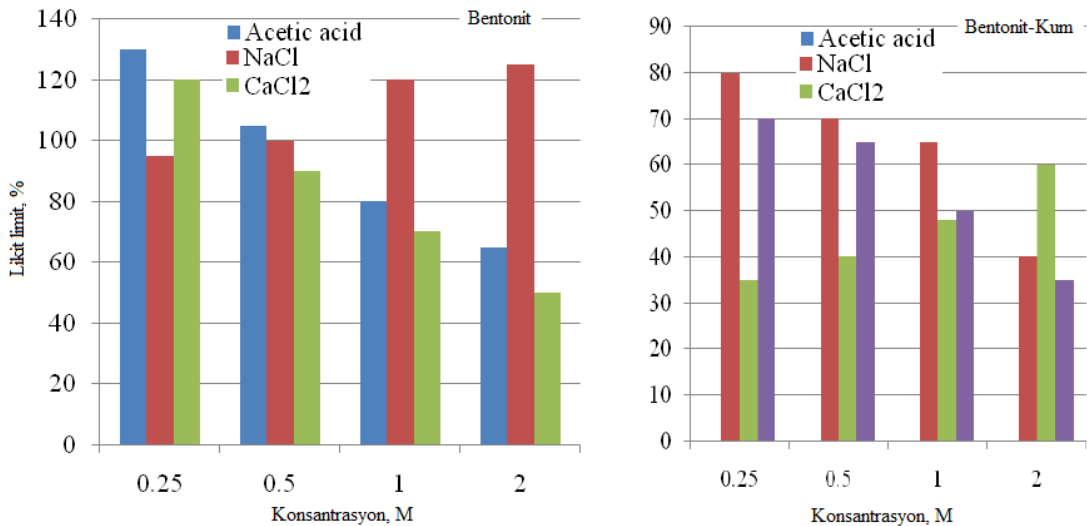
inorganik bileşenler ise sodyum klorür ve kalsiyum klorürdür. Bentonit, bentonit-kum ve kimyasal eklenen karışımların kıvam limitleri, hidrolik deneyleri yapılmıştır. Asetik asit ve CaCl_2 konsantrasyonunun artmasıyla, likit limit azalır, NaCl ilavesiyle, önce likit limit düşer, konsantrasyonunun artmasıyla, likit limit artar (Şekil 4.). Bentonitin dayanımı, asetik asit ve NaCl artışıyla azalırken, CaCl_2 artışıyla farklı artmaktadır. Bentonit-kum karışımının dayanımı, asetik asit NaCl ve CaCl_2 artışıyla azalmaktadır. Sonuçta, kimyasal etkileşim nedeniyle bentonit ve bentonit-kum karışımının geoteknik özelliklerini etkileyen bir değişikliğe uğradığını söylemişlerdir.

Helle ve ark. 2016 hassas killerin davranışlarında potasyum klorür' ün etkisini incelemişlerdir. Özellikle Ulvensplitten, Oslo, Norveç' te 1972 yılında kurulan tuz kuyularından potasyum klorür (KCl) difüzyonuna maruz kalan hassas kil üzerindeki uzun vadeli etkileri araştırılmıştır. Kayma mukavemeti 10' dan 25-30 kPa' a düşerken, likit limit değeri, doğal su içeriğinden fazla bir değere çıkmıştır. Sonuçta, araştırmacılar arazi araştırmaları sonunda, tuzların zeminlerin mühendislik özelliklerinde kalıcı bir etki bıraktığını söylemişlerdir.

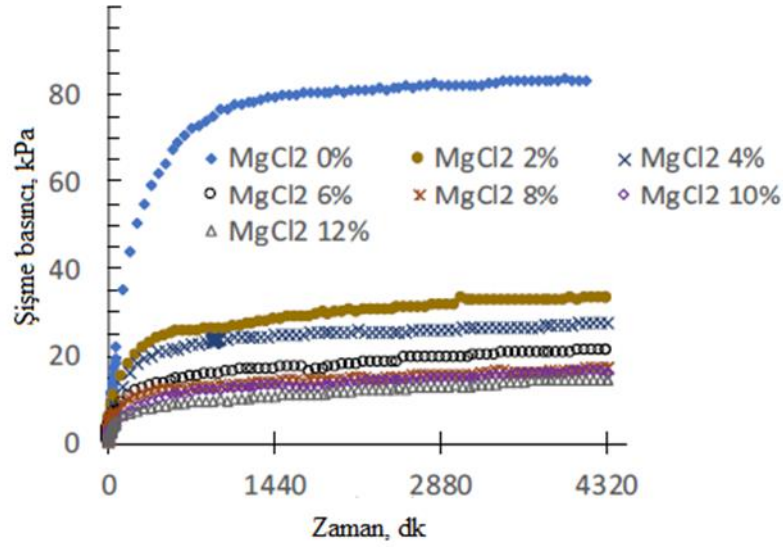
Goarakhki ve Bareither 2016 tuzluluğun ince taneli toprakların ve maden atıklarının geoteknik karakterizasyonu üzerindeki etkilerini incelemiştir. Bu amaçla kül madeni atıkları, kaolin kili ve bentonit kili üzerinde fiziksel deneyler (hidrometre deneyi, kıvam limiti, plastik limit ve dane özgül ağırlığı deneyi) yapılmıştır. Deney sonuçlarından her üç malzeme için de likit limit (LL), plastik limit ve kil içeriği düşmüştür.

Afrin 2017 çalışmasında, NaCl , CaCl_2 ve MgCl_2 tuzları kimyasal katkı maddesi olarak kullanarak kilin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişiklikleri incelemiştir. Farklı oranlarda NaCl , CaCl_2 ve MgCl_2 kullanılarak kilin özgül ağırlık, likit limiti, sıkıştırma özellikleri ve konsolidasyon parametrelerindeki değişiklikler belirlenmiştir. Çalışma sonunda, kilin % 4, % 8 ve % 12 oranlarında tuz bileşiklerinin eklenmesiyle maksimum kuru birim hacim ağırlığının arttığı ve optimum su içeriğinin azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca, likit limit, plastik limit ve plastisite endeksi kimyasal artışla azalmış, sıkıştırma indeksi ve şişme indeksi, klorür yüzdesinin artışı ile azalmıştır.

Habibbeygi ve Nikraz 2018 şişen zeminlerde magnezyum klorür ile zemin iyileştirilmesi üzerine çalışmışlardır. Çalışma kapsamında, MgCl_2 ' nin killi zeminlerin kıvam limitleri, şişme basıncı ve serbest şişme (Şekil 5) özelliklerine etkisi gözlenmiştir. Araştırmacılar, sonuç olarak, az miktarda MgCl_2 dozunun bile, geoteknik özellikleri önemli ölçüde iyileştirdiğini ve şişme potansiyeli bulunan zeminlerde dengeleyici olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.



Şekil 4. Bentonit ve Bentonit-Kum karışımlarının likit limitinin farklı konsantrasyonlardaki değişimi [18]



Şekil 5. Şişme basıncının farklı tuzlarla zamana göre değişimi [22]

Ramya ve ark. 2018 sodyum klorür' ün (NaCl) siyah pamuklu zemin üzerindeki etkisini incelemiştir. 0.1N, 0.5N, 1.0N, 2.0N ve 4.0N konsantrasyonlarında ve farklı yüzdelerde NaCl eklenerek zeminin indeks ve mühendislik özellikleri karşılaştırılmıştır. Likit limit, plastik limit ve plastisite indeks değerlerinin, NaCl konsantrasyonundaki artışla azaldığı, maksimum kuru birim hacim ağırlık değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, NaCl konsantrasyonundaki artışla zemin dayanımının arttığı ve geçirgenliğin arttığı görülmüştür.

Mohankumar ve Rakaraddy 2018 Magnezyum klorür' ün siyah pamuklu zeminlerin plastisitesine etkisi incelenmiştir. Siyah pamuklu zeminler yüksek nem değişimlerinden dolayı şişme ve büzülme özellikleri göstermektedirler. Zemine 0.5N, 1.0N, 2.0N ve 4N konsantrasyonlarında magnezyum klorür ilavesi ile siyah pamuklu zeminlerin kıvam limitleri, sıkıştırma ve dayanım deneyleri yapılmıştır. Araştırmacılar sonuçta, konsantrasyonun artmasıyla likit limitin azaldığını, plastik limitin arttığını, maksimum kuru birim hacim ağırlığının arttığını ve optimum su muhtevasının azaldığını, dayanımın ise arttığını söylemişlerdir.

Rahil ve ark. 2019, sodyum kloritin killi toprakların mühendislik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda ağırlıkça % 0, % 5, % 10 ve % 15 sodyum klorit ile üç farklı kil zemin üzerinde deneyler yapılmıştır. Atterberg kıvam limitleri, özgül ağırlık, sıkıştırma ve konsolidasyon deneyleri yapılmıştır. Çalışma sonunda, artan tuz içeriği ile plastisite indeksinin, optimum su muhtevasının azaldığı, maksimum kuru birim ağırlığın ise arttığı söylenmiştir.

Geçmiş çalışmalar baktığımızda ister kirlilikle ister zemin iyileştirme amaçlı tuzların zeminle etkileşime girmesi durumunda, özellikle killi zeminlerin fiziksel, mekanik ve mikro yapısında değişiklikler olmaktadır. Bu değişikliğin en büyük sebebi killerin elektron yüklü olması ve farklı katyonlarla etkileşime girmesidir.

IV. SONUÇLAR VE SONRAKİ ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER

Kentleşme ve endüstriyellemenin hızla yol aldığı dünyada kirlilik kaçınılmaz bir hal almıştır. Kirlilik ile bazı tuzların yeraltı suyuna ve toprağa karışması sebebiyle dünyada bu konu ile ilgili birçok çalışma yapılmış ve yapılmaktadır. Bununla birlikte, bazı tuzlar zemin iyileştirme çalışmalarında da kullanılmaktadır. Özellikle killerin özel bir malzeme olmasından dolayı tuzlarla etkileşime girdiklerinde zeminlerin fiziksel, mekanik ve mikroyapılarında değişiklikler meydana gelmektedir. Bu çalışma ile geoteknik mühendisliği uygulamalarında, magnezyum klorür ile işleme yönteminin bilime ve uygulamaya katkısı irdelenmiştir. Günümüzde, temel zeminin geoteknik özelliklerini iyileştirmek için zemin ile etkileşime geçtiği düşünülen kimyasallar üzerinde çalışma yapılması gerekliliği kaçınılmaz olmuştur

KAYNAKLAR

- [1] Önalp, A. (2006). Geoteknik Bilgisi 1 Çözümlü Problemlerle Zeminler ve Mekaniği. 3. baskı, Birsen yayınevi, İstanbul Türkiye, 442sayfa.
- [2] Das, B. M. (2006). Principles of Geotechnical Engineering. 5. baskı, Thomson, New York, USA, 686 sayfa.
- [3] Buckman, H.O. and Brady, N.C. (1967). The nature and properties of soils. The MacMillan Company, New York, USA, 1082pages .
- [4] Miller, R.W. and Donahue, R.L. (1995). Soils in Our Environment. Seventh Edition, Prentice Hall, NJ. 649pages.
- [5] Hanson, B, Grattan, S.R. and Fulton, A. (1999). Agricultural Salinity and Drainage. University of California Irrigation Program, University of California, Davis, 160 pages.
- [6] Levy, G.J., Rosenthal, A., Torchitzky, J., Shainberg, I. ve Cehn, Y. (1999). Soil hydraulic conductivity changes caused by irrigation with reclaimed waste waters. Journal of Environmental Quality, 28:1658-1664.
- [7] Van de Graaff, R. and Patterson, R (2001). Explaining the Mysteries of Salinity, SAR, and ESP in on-site practice. Conference On-site '01. Advancing On-site Wastewater Systems 25-27th September 2001 Held at University of New England, Armidale. Coordinated by Lanfax Labs Armidale
- [8] Sparks, D. L. (2003). Environmental Soil Chemistry. Academic Press, San Diego, 352 pages.
- [9] Mitchell, J. and Soga, K. (2005). Fundamentals of Soil Behavior. 2nd ed., Wiley, New York, 592 pages.
- [10] Abood, T.T, Kasa, A.B, Chik, Z.B. (2007). Stabilisation of Silty Clay Soil Using Chloride Compounds. Journal of Engineering Science and Technology, Vol. 2 (1), 102-110.
- [11] Marchuk A. G. and Rengasamy, P. (2010). Cation ratio of soil structural stability (CROSS), 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World 1 – 6 August 2010, Brisbane, Australia.
- [12] Shariatmadari, N., Salami, M., Fard, M.K. (2011). Effect of inorganic salt solutions on some geotechnical properties of soil-bentonite mixtures as barriers. International Journal of Civil Engineering, Vol. 9(2).
- [13] Türköz, M., Savaş, H. ve Tosun, H. (2011). Problemlili Kil Zeminlerin Magnezyum Klorür Solüsyonu ile İyileştirilmesi. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ. Cilt 26 (1), 233-242.
- [14] Ajam, M., Sabour, M.R, Dezvareh, G.A. (2014). Study of water salinity effect on geotechnical behavior of soil structure using response surface method (RSM), (Case study: Gotvand Dam). Ciência eNatura, Santa Maria, v. 37 Part 1 2014, 350–359.
- [15] Sasikumar, J. (2016). A Study on the Effect of Salt Solutions on Certain Geotechnical Properties of Two Clays. IJSRSET | Volume 2(5), Print ISSN: 2395-1990.
- [16] Latifi, N., Rashid, A.S.A, Ecemis, N., Tahir, M.M., Marto, A. (2016a). Time-dependent physicochemical characteristics of Malaysian residual soil stabilized with magnesium chloride solution. Arab J Geosci, 9(58).
- [17] Latifi, N., Rashid, A.S.A., Marto, A., Tahir, M.M. (2016b). Effect of magnesium chloride solution on the physico-chemical characteristics of tropical peat. Environ Earth Sci, 75:220.
- [18] Das, S.M. and Sudha, A.R. (2016). A Study on the Effect of Chemicals on the Geotechnical Properties of Bentonite and Bentonite-Sand Mixtures as Clay Liners. International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT), Vol. 5(9), September-2016.

- [19] Helle, T.E., Nordal, S., Aagaard, P. and Lied, O.K. (2016). Long-term effect of potassium chloride treatment on improving the soil behavior of highly sensitive clay—Ulvensplitten, Norway. *Can. Geotech. J.* 53: 410–422.
- [20] Gorakhki, M.R.H. and Bareither, C.A. (2016). Effects of Salinity on the Geotechnical Characterization of Fine-Grained Soils and Mine Tailings. *Geotechnical Testing Journal*, Vol. 39(1), pp. 1–14.
- [21] Afrin, H. (2017). Stabilization of Clayey Soils Using Chloride Components. *American Journal of Civil Engineering*, 5(6): 365-370.
- [22] Habibbeygi, F. and Nikraz, H. (2018). Compression Behaviour of Highly Expansive Clays Stabilised with a Green Stabiliser of Mahnesium Chloride. *International Journal of Geomate*, May, Vol.14(45), pp.144-150.
- [23] Ramya, H.N., Umesha, T.S. and Lalithamba, H.S. (2018). Effect of Sodium Chloride on Geotechnical Properties of Black Cotton Soil. *Journal of Materials Science & Nanotechnology*, Volume 6(3).
- [24] Mohankumar, S.R. ve Rakaraddy, P.G. (2018). Influence of Magnesium Chloride on Plasticity Characteristics and Engineering Properties of Black Cotton Soil. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*, Volume: 05(06).
- [25] Rahil, F.H., Al-Soudany, K.Y.H., Abbas, N.S., Hussein, L.Y. (2019). Geotechnical Properties of Clayey Soils Induced by the Presence of Sodium Chloride. *2nd International Conference on Sustainable Engineering Techniques (ICSET 2019)*.

Araştırma Makalesi - Research Article

Dağıtık Etiketleme Modeli ile Bilgi Akış Denetimi

Çiğdem BAKIR^{1*}, Veli HAKKOYMAZ², Mehmet GÜÇLÜ³

Geliş / Received: 16/07/2019

Revize / Revised: 11/10/2019

Kabul / Accepted: 10/11/2019

ÖZ

Bu çalışmada, dağıtık veritabanlarında bilgi akış denetimi ile veri gizliliği ve kullanıcıların veri mahremiyetini sağlamak amaçlanmıştır. Bu çalışmada; ilk kez 1998 yılında Myer tarafından tanıtılmış olan dağıtık etiket modelinin dağıtık veritabanında gerçekleştirilen tüm işlemler (okuma, yazma, güncelleme, silme) için uygulanarak daha pratik ve esnek bir şekilde gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. Bu model aktör, nesne ve etiketten oluşur. Literatürde sadece okuma veya sadece yazma işlemleri ayrı etiket kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aynı anda tüm işlemler için veri güvenliğini sağlayacak bir yapı geliştirilmemiştir. Bizim çalışmamızda ise nesne üzerinde gerçekleştirilen tüm işlemler için tek etiket kullanılır. Tek etikete bakılarak hangi işlem ile aktörler arasında nasıl bir yetkilendirme ve erişim denetimi yapılacağı gösterilir. Böylelikle literatürde gerçekleştirilen çalışmaların aksine dağıtık veritabanında gerçekleştirilen tüm işlemler için veri gizliliği, veri bütünlüğü ve veri tutarlılığı sağlanmıştır. Ayrıca her aktör diğerlerinden bağımsız bir şekilde kendi güvenlik ve gizlilik politikasını belirler. Etiket aracılığıyla, güvenli olmayan ulaşım kanallarında, akış kontrolü, sistemde bulunan tüm aktörlerin veri gizliliğini sağlar. Veri nesnesi, güvenli olmayan aktör ve ortamlarda güvenli bir şekilde yayılır ve paylaşılır.

Anahtar Kelimeler- Etiketleme modeli, Veri Gizliliği, Dağıtık Veritabanı, Veri Mahremiyeti, Veri Bütünlüğü

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: cigdem.bakr@gmail.com.tr (<https://orcid.org/0000-0001-8482-2412>)

²İletişim: veli@ce.yildiz.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-3245-4440>)

³İletişim: mehmetguclu007@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-7507-5694>)

Yıldız Teknik Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, İstanbul, TÜRKİYE

Information Flow Control with Decentralized Labeling Model

ABSTRACT

In this study, it is aimed to provide information flow control in distributed databases, data privacy and users' data secrecy. In this study, by applying the distributed label model, which was first introduced by Myer in 1998, for all transactions performed in the distributed database (read, write, update, delete), it is provided to perform in a more practical and flexible way. This model consists of actor, object and label. In the literature, only reading or only writing transactions were carried out using separate labels. A structure that ensures data security for all transactions at the same time has not been developed. As for that in our study, a single label is used for all transactions performed on the object. By looking at the single label, it is shown that how to perform an authorization and access control between which transaction and actors. Thus, on the contrary for the studies carried out in the literature, the data confidentiality, data integrity and data consistency were ensured for all transactions performed in the distributed database. In addition, each actor sets its own security and privacy policy independently of the others. Through the label, in unsafe transport channels, the flow control ensures data privacy of all actors present in the system. The data object is spread and shared securely in unsafe actors and environments.

Keywords- Label Model, Data Confidentiality, Distributed Databases, Data Privacy, Data Integrity

I. GİRİŞ

Dağıtık veritabanı sistemlerinde veri güvenliği, verinin yetkisiz kişilerce kullanılması, değiştirilmesi ve yayılmasının önlenmesini gerektirir. Teknolojinin hızla gelişmesiyle birlikte bankacılık, sağlık, e-ticaret ve iletişim gibi birçok alanda veri güvenliği önemli bir sorun haline gelmiştir. Bilgi sızması, bilginin yetkisiz kişilerce ele geçirilmesi, bilginin değiştirilmesi, bilgi gizliliğinin sağlanamaması şeklinde ifade edilen bu sorunların çözülmesi amacıyla bilgi akış denetimi ve erişim denetimi gibi tedbirler kullanılmaktadır[1].

Veri gizliliği (confidentiality), bir verinin sadece yetkisi olan aktörlerce kullanılarak onun üzerinde okuma ve yazma gibi işlemleri yapabildiğini ifade eder. Kişisel verinin korunması (mahremiyet) ile veri gizliliği arasında ortak bazı noktalar da bulunmaktadır. Ancak, mahremiyet (privacy) ve gizlilik aynı kavramlar değildir. Literatürde pek çok makalede bu konu tartışılmıştır. Mahremiyet gizliliğe göre daha karmaşık bir kavram olup odağında insan vardır. Gizlilik haberleşme güvenliğinde kullanılan odağında veri olan şifreleme yöntemlerinin kullanıldığı kriptolojinin bir çalışma alanıdır[2]. Diğer bir ifadeyle, mahremiyetin korunması demek, kişisel veya kurumsal hassas, önemli verinin, onu kötüye kullanabilecek aktörlerin eline geçmesinin engellenmesidir.

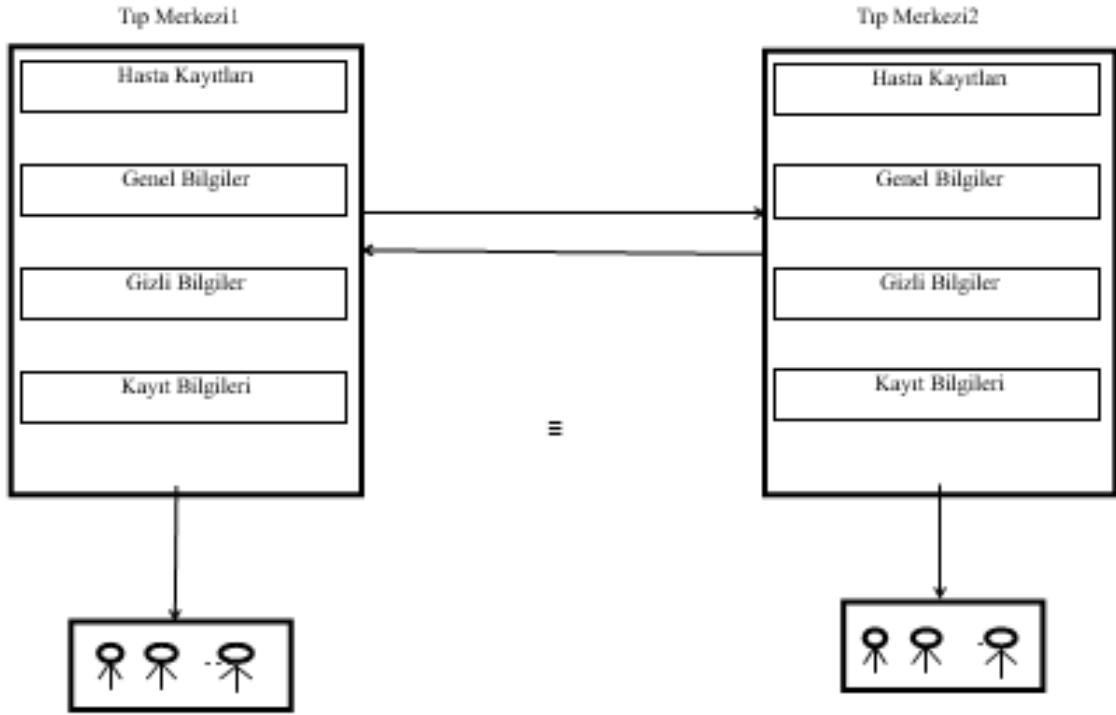
Organizasyonların finansal verileri, hastanelerdeki hastaların tanı ve tedavi süreciyle ilgili kişisel bilgiler, bankalardaki müşterilerle ilgili kredi kart bilgileri ya da sanayide ürün tasarım bilgileri hassas ve gizli veri örnekleridir. Bu bilgilerin kaynağında, aktörler arası sirkülasyonunda ve hedefte korunması gerekir.

Örnek olarak, hasta verisi ve vergi formundaki veri, birçok aktör tarafından veri işlemek veya hesaplama yapmak amacıyla erişilmek durumundadır. Erişimden kasıt okuma ve yazma gibi işlemlerdir. Bu erişim sağlanırken, verinin aynı zamanda korunması gibi spesifik bir problemin çözümü önemli bir bilimsel katkıdır. Çalışma bu yönde bir ilk adım olmayı amaçlamıştır.

Konunun daha iyi anlaşılması için Şekil 1’de örnek bir çizim verilmiştir. Bu senaryoya göre, amaç, kayıtların her iki merkezde hızlı ve güvenli bir şekilde paylaşılmasıdır. Bir merkez veriyi güncellemesi durumunda, her iki merkezden bakıldığında birbiriyle eşit hasta kaydının gözlenmesi gerekmektedir. Her tıp merkezinde bir hastanın ad, soyad, TC kimlik numarası, doğum tarihi, doğum yeri, kan grubu, cinsiyet, telefon, adres gibi genel bilgilerinin yanında tanı, tedavi süreci, geçmiş sağlık bulguları, kullandığı ilaçlar, laboratuvar raporları, radyoloji raporları, geçirdiği ameliyatlar, kronik rahatsızlıklar, bulaşıcı hastalıklar, gebelik durumu vb. sağlıkla ilgili kişiye özel gizli kalması gereken bilgileri vardır. Ayrıca hastalarla ilgili genel ve gizli bilgilerin yanı sıra tıp merkezinin kayıt verileri bulunmaktadır. Verilen bu örnek, ortak bir bilgi nesnesi ve buna katkı yapan aktörleri göstermektedir. Başlıca aktörler hasta, doktor ve tıp merkezi personeli olarak görülebilir. Yani, bahsedilen aktörler bu bilgi nesnesine ortaklaşa sahiptir diyebiliriz. Hastalarla ilgili eksik bilgiler, tedavi sürecinin güncellenmesi gibi sorunları çözebilmek için her merkez kendi kayıtlarında değişiklikler yapar. Bir merkez diğer merkezden hasta ile ilgili bilgilere erişmek istediğinde erişmek istediği bilgileri yerel güvenlik politikalarına göre alır ve gönderir. Bilgi akış denetimi ile bu politikaların gerçekleşmesi sağlanır. Hastalarla ilgili kayıtlar, her iki merkezde yetkili olanlara gösterilmeli, diğerleri engellenmelidir.

Spesifik bir örnek olarak, tıp merkezlerinde sağlık verilerinin hangi kullanıcılara hangi yetkilerle verileceği ve erişim yetkilerinin belirlenmesi önemlidir. Hem içerdeki personellerin hem de dışarıdaki yetkili/yetkisiz kullanıcıların hastaların sağlık verilerine erişim işlemleri denetime tabidir. Bu denetim, hastanın izin verdiği bilgilere, yetki verdiği aktörler tarafından erişilmesini sağlar. Ancak bu denetimin tam olarak yapılamaması yetkisiz üçüncü kişilerin bu verilere erişimi ve kullanımına ya da verilerin yayılması gibi sorunlara yol açar[3]. Bu çalışmadaki etiketleme modeli ile hasta kayıtları verisinin gizliliği sağlanmış olacaktır. Diğer bir deyişle, her hastanın, kişisel sağlık verisinin güvenlik yönetimini, gerçekleştirmek hedefi de etiketleme modeli ile yalakanacaktır.

Bu çalışmanın amacı, verilerin, dağıtık ortamda farklı kullanıcıların erişmesine izin veren ve aynı zamanda gizliliğin korunmasını sağlayan yöntem geliştirmektir. Veri sızıntısı, bilgi akış denetimi yapılmadığında ortaya çıkan bir durumdur. Bunun, muhtemelen, kişisel verilerin korunması yasasının ihlalinden, ulusal güvenliğin tehlikeye atılmasına değin bir dizi istenmeyen neticeleri olacaktır. Yetkisiz, beklenmeyen ve niyet edilmeden yapılan erişim ve bunun üçüncü kişilere sızdırılması, mahcubiyete, kurum içinde olması elzem olan halkın güven duygusunun kaybına ya da kuruma karşı yasal işlemlerin başlatılmasına neden olacaktır[4].



Şekil 1. İki tıp merkezi arasındaki bilgi paylaşımı

Bu çalışma ile dağıtık etiketleme modelinin eksik yönleri giderilmiştir. Önceki çalışmalarda okuma etiketi kullanıldığında okuma işlemi, yazma etiketi kullanıldığında yazma işlemi için veri güvenliği sağlanır. Veritabanında gerçekleştirilen tüm işlemler için veri güvenliği sağlanmamıştır[5,6]. Bizim çalışmamızda ise, etiket graf veri yapısı ile modellenerek veritabanında gerçekleştirilen tüm işlemler için tek etiket kullanılarak veri güvenliği gerçekleştirilmiştir. Bu modelin bilimsel katkısı ise, böyle birçok paydaşların kullanımına açık veriler sadece yetkili aktörlerce rahatça kullanılırken, yetkisiz üçüncü aktörlerce kullanılmasına izni vermemesidir. Aynı zamanda ortak olarak kullanılan kaynakların bilgi sızıntısına sebep olmadan kullanılmasını sağlayan yöntemlerin araştırılmasına katkı sağlamaktadır. Yani, bu çalışmada, dağıtık veritabanlarında bilgi akış denetimi ile veri gizliliğini muhafaza edecek dağıtık etiket modeli geliştirilmiştir.

Yapılan diğer çalışmalardan farkı, etiketleme modeli ile güvenilir olmayan aktörler ve ortamlarda veri gizliliğini hedeflemesidir. Verilere verilen etiketler aracılığıyla her aktör kendi güvenlik politikasını diğer aktörlerden bağımsız biçimde belirleyebilir ve diğer aktörlerden seçtiklerini yetkilendirir.

Makalenin kalan kısmı şu şekilde düzenlenmiştir: İlgili çalışmalar 2., tanımlar 3., dağıtık etiket modeli 4., sonuçlar ile gelecekte yapılacak çalışmalar son bölümde verilmiştir.

II. İLGİLİ ÇALIŞMALAR

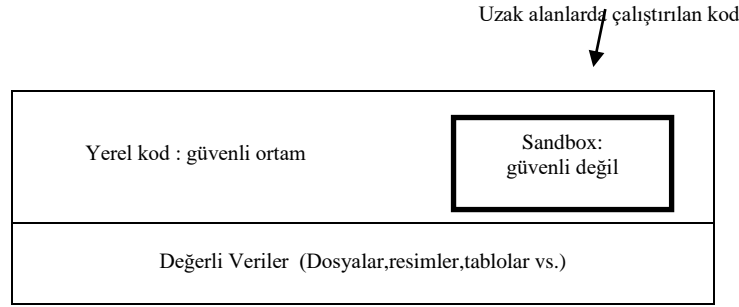
Bir dağıtık hesaplama ortamı, graf veri yapısı ile modellenebilir. Graf, düğümler ve bu düğümleri birbirine bağlayan kenarlar kümesinden oluşan bir veri yapısıdır[7]. Eğer G graf ise, bunun tanımı;

$$G = (V,E)$$

$$V(G) = \{v_1, v_2, \dots, v_N\}$$

$$E(G) = \{e_1, e_2, \dots, e_M\} \text{ olmak üzere } E \subseteq V \times V \text{ dir.}$$

Dağıtık ortam, saklama (storage), çalışan (worker) ve yayın (dissemination) olmak üzere üç çeşit düğüm ile gerçekleştirilir. Kenarlar, bir veri nesnesinin bir düğümden diğerine geçişini gösterir. Saklama düğümü, nesnelere kalıcı bir şekilde saklar. Yayın düğümü kendisinden, nesne istediğinde nesnenin kopyalanmasını sağlar. Çalışan ve yayın düğümünün, nesnelere almaya yetkisi olup olmadığına bakar (gizlilik politikası ile). Çalışan düğüm, programları çalıştırır. Yayın düğüm, ise sık kullanılan nesnelere gruplar halinde saklar[8].



Şekil 2. Java Güvenlik Modeli

Güvenli olmayan kodların yüklenmesine karşı her program bazı güvenlik önlemleri alır. Örneğin, Java uzak sitelerden kod indirilmesine izin verir. Bu, bazı gizli bilgilerin bu sitelere aktarılmasına neden olabilir. Kullanıcılar Java'da applet (kod parçacığı) yükleyerek kendi verilerini hesaplar. Kod parçacığı, Java kodlarının, Internet üzerinden yayınlanıp tarayıcı içerisinde çalışmasını sağlar. Ancak kullanıcı bunu indirdiğinde, çeşitli gizli dosyalara erişebilir ve çeşitli sitelere bu bilgilerin aktarılmasına sebep olabilir. Bu tür kullanıcılardan gelen kod parçacıklarından korunmak gerekir. Java bu risklere karşılık 'sandbox' güvenlik modelini kullanmıştır. Bu güvenlik modeli Şekil 2'de gösterilmiştir. Bu model daha çok yerel kodların çalışmasında güvenilirdir. Yerel uygulamalar, güvenilir olmayan kullanıcılara verilerin paylaşılmasını önler. Ancak çok büyük uygulamalardaki ve uzak alanlarda çalıştırılan güvenli olmayan kod parçacıklarının çalışmasında veri sızıntısına sebep olduğu için, sınırlı alanlarda kullanılan bir güvenlik modelidir[9].

Erişim denetimi, isteğe bağlı erişim denetimi (discretionary access control, DAC), zorunlu erişim denetimi (mandatory access control, MAC) ve rol tabanlı erişim denetimi (rol based access control, RBAC) olmak üzere üç farklı yöntemle gerçekleştirilir[10]. Erişim denetimi, bilgi akışı denetimi ile kapsanan problemleri çözmede yetersiz kalır. Çünkü bu teknikler sadece aktörün yetkisini ifade eder[11]. Veri nesnelere yetkisiz kişilerin eline geçmesini önleme, yetkisiz kişilere iletilmesini sağlayan kanalların denetim altına alınmasını gerektirir. Gizlilik ihlalinin önlemek için, dağıtık ortamda güvensiz düğümlerin olmasına rağmen, veri nesnelere güvenli bir şekilde paylaşılması, fonksiyon ve hesaplamaların gerçekleştirilmesi gerekir[12]. Veri gizliliği, alt düzey güvenlik yöntemi olan şifreleme ile de gerçekleştirilmektedir. Şifreleme, verilerin bir anahtar ile farklı bir biçime dönüştürülmesine denir. Verilerin bir göndericiden bir alıcıya ulaşmasından sonra, alıcı şifrelenmiş metni düz metne dönüştürür. Örneğin, RSA (Rivest-Shamir-Adleman) şifreleme yöntemi için public ve private anahtarlar kullanılmaktadır. Ancak, alt düzey güvenlik tekniği olan şifreleme tekniği, dağıtık ortamlarda anahtar dağıtım problemi ortaya çıkarır. Anahtar yani şifrenin kullanıcılara dağıtılması, kendi başına bir güvenlik problemidir[13].

Merkezi yerine tüm aktörlerin güvenlik gereksinimini tanımladığı dağıtık güvenlik modeli önerilmiştir [5,6,14,15]. Bu çalışmada, anahtar olarak etiket kullanılmıştır ve etiketler aracılığıyla veri erişimi denetlenmektedir. Bizim modelde birden fazla kaynaktan sağlanan veriler o sistemdeki bazı aktörlerin ortak verisi olarak kabul edilmiştir. Bu veri ancak veri sahiplerinin ortak onayı alınarak serbest bırakılır. Diğer teknikler güvenli kullanıcılar, güvenli nesnelere yani güvenli ortamlarda bilgi akışını sağlarken; etiket modeli tekniği birbirine güvenmeyen aktörler yani güvenilir olmayan ortamlarda da bilgi akışı denetimi yapar. Bu modelde her kullanıcı, kendi güvenlik politikasını diğerlerinden bağımsız olarak belirler.

Erişim yetkilerinin gözden geçirilmesi konusu bilgi güvenliği başlığı altındaki zahmetli çalışmalardandır. Bu konuda yapılan çalışmalar kurumlar içerisinde zaman ve iş gücü maliyeti yüksek

çalışmalardır. Özellikle karmaşık veri tabanı yapıları içerisinde erişim yetkilerinin gözden geçirilmesi her zaman maliyet etkin bir şekilde yapılamamakta, bu nedenle ihmal edilebilmekte veya yeterince nitelikli biçimde gerçekleştirilmemektedir [16,17]. Bizim çalışmamızda erişim denetimi ve yetkilendirme aktörlerin isteğine uygun veri sızıntısına sebep olmadan bilgi akış denetimi gözeterek sağlanır. Aktörler pratik ve esnek bir şekilde kendi güvenlik, gizlilik ve bütünlük politikalarını oluşturabiliyor. Aynı zamanda işleri bittiğinde rahatlıkla bu politikaları değiştirebiliyor ya da tamamen silebiliyor. Bu da çalışmamızda çalışma zamanında ve hem statik hem de dinamik bir şekilde gerçekleştiriliyor. Çoklu nesne ortamlarında, güvenli olmayan birçok aktörün erişim sağladığı ortamlarda rahatlıkla aktörlerin kendi belirlediği güvenlik politikalarıyla verilerini koruması amaçlanmıştır. Diğer çalışmalardan farklı olarak veri gizliliği, veri bütünlüğü ve veri tutarlılığını birlikte sağlamasıdır.

Schultz ve arkadaşları, kullanıcıların veri erişimlerini otomatik olarak takip edilmesini sağlayan bir platform geliştirmişlerdir. Bir kullanıcı sisteme her bir işlem için ayrı ayrı giriş yaptığından dolayı yetki kontrolü yeniden gerçekleştirilir. Kullanıcı her aşamada yetki kontrolü yapmak zorunda kalır. Sadece bir aşamada kontrol yapmadığı takdirde veri gizliliği ihlal edilir. Bu durum yetkinin otomatik olarak takip edilebilmesi ihtiyacını doğurmaktadır[18]. Bizim çalışmamızda ise hem yetki verilmesi hem de yetkinin geri alınması için ayrı bir kontrole ihtiyaç bulunmamaktadır. Çalışmamızda okuma, yazma, güncelleme, silme gibi her bir işlem için ayrı bir yetkilendirme ya da erişim denetimine gerek yoktur. Ayrıca kötü niyetli aktörlerin veriye erişimlerinin takipleri ile bilgi ifşasının önüne geçilmeye çalışılmıştır.

III. TANIMLAR

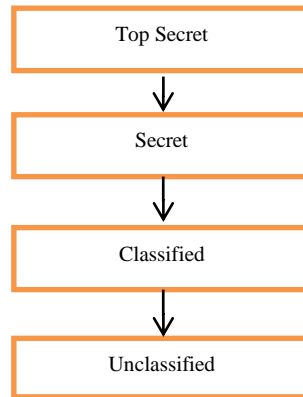
Bu bölümde, çalışmada kullandığımız bazı tanımlar verilecektir[19,20]:

Erişim Denetimi: Bir veriye kimlerin erişeceğini ve bu kişilerin veri üzerinde hangi işlemleri yapabileceğini gösterir.

Veri Akış Denetimi: Bilgilerin yetkisiz kişilerin eline geçmesini önlemek için gizli kanalların kontrol edilmesidir. Verinin yetkisiz kişilere iletilmesine imkan tanıyan ulaşım kanallarını tıkayarak bilgi sızıntısının önüne geçer.

Declassification (downgrading): Verinin güvenlik seviyesinin üst güvenlik seviyesinden daha alt güvenlik seviyesine düşürülmesidir. Veri bir alt güvenlik seviyesine aktarılarak, gizlilik derecesi azaltılmış olur.

Çok katlı güvenlik seviyesi: Kullanıcı ve bilgi nesnelere için farklı piramidal seviyelerin tanımlanması ve bu seviyelere bu aktör ve nesnelere atanmasıdır. Şekil 3'de 4 tane farklı güvenlik seviyesi gösterilmiştir. Top secret, en üst güvenlik seviyesi iken; unclassified, en alt güvenlik seviyesini ifade eder.



Şekil 3. Güvenlik Seviyeleri

Yeniden etiketleme: Etiketlin güvenlik seviyesi azalmamak şartıyla, etikette güvenlik politikalarında değişiklik yapmaktır.

Aktör: Aktör, veri sahipleri ile veriler üzerinde yetki alma ve verme gibi işlemleri gerçekleştiren kullanıcı ya da kullanıcı gruplarını içerir.

Nesne: Aktörlerin verilerini ifade eder.

Etiket: Aktörler tarafından verilen güvenlik politikaları listesinden oluşur. Bir dizi güvenlik politikasından oluşur. Her güvenlik politikası, veri sahiplerinden bir ortağı ve bu ortağın veriyi kimlere kullanacağını (örn. okuyucu olarak) gösteren bir ifadedir.

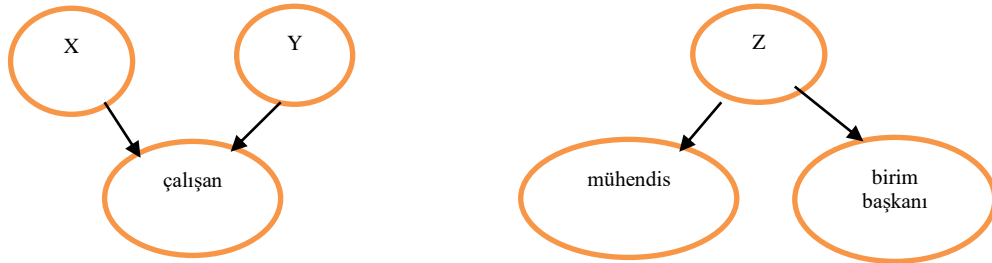
Mahremiyet: Kurum ve kullanıcıların kendi verilerinin kim tarafından, ne zaman ve ne kadarını kullanacağı olgusudur. Kullanıcıların izinleri doğrultusunda veri erişiminin sınırlandırılmasıdır.

IV. DAĞITIK ETİKETLEME MODELİ

Dağıtık etiket modeli farklı aktör, nesne ve etiketlerden oluşur[5].

A. Aktör

Her aktör veri gizliliği için verilerini etiketler. Yani, her bir veri nesnesi ile eşlenik bir etiket tanımlanır. Ayrıca her aktör ayrı ayrı bu güvenlik politikalarını güvenli bir şekilde değiştirme yetkisine sahiptir [14]. Güvenilir olmayan aktörler ve ortamlar için bu model geliştirilmiştir. Her aktör birbirinden bağımsız şekilde kendi politikasını değiştirerek yeniden etiketleme yapar (relabeling). Güvenli yeniden etiketleme (safe relabeling) yapabilmek için tüm aktörlerin güvenlik politikalarını 'emin' bir işlem ile etiketlemesi gerekir[16].

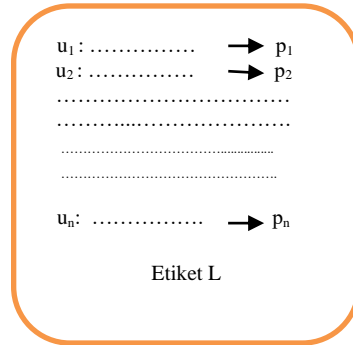


Şekil 4. Aktör hiyerarşisine örnekler

Dağıtık etiket modelinde aktörler sahibi oldukları verileri değiştiren grup ya da rollerden oluşur[16]. Aktörler diğer aktör ya da aktör gruplarına kendi verilerini okumasına izin verir. Bu izin verme işlemi aktör hiyerarşisinde gösterilir. Şekil 4'de örnek bir aktör hiyerarşisi gösterilmiştir. Bu şekilde X ve Y çalışan grubunun temsilcileridir. Çalışan Z ise mühendis ve birim başkanı olmak üzere iki yetki ve görevi vardır. Aktör hiyerarşisindeki izin verme işlemi geçişlidir. Örneğin; X'in Y aktörüne yetki vermesini $X \rightarrow Y$ şeklinde gösterebiliriz. Eğer $X \rightarrow Y$ ve $Y \rightarrow Z$ ise $X \rightarrow Z$ vardır.

B. Etiket

Şekil 5'de bir etiketin içeriği gösterilmiştir. Burada u_1, u_2, \dots, u_n sistemde bulunan aktörlerden veri nesnesinin sahiplerini gösterirken; p_1, p_2, \dots, p_n yani L etiketindeki her bir içerik tanımı ise ilgili aktörün bu ortak veriye ilişkin güvenlik politikasını göstermektedir. Veri nesnesinin sahibi her aktör etikette kendi politikasını belirler. Bundan sonra, herhangi bir aktör bu veri nesnesini etiketiyle beraber diğer aktörlere gönderir.

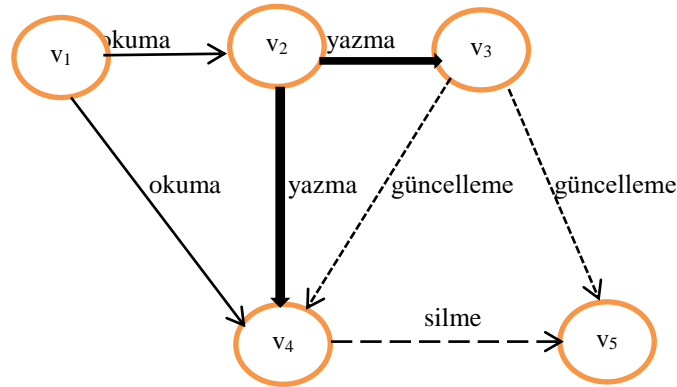


Şekil 5. Bir veri nesnesi için etiket örneği

C. Etiket'in Graf ile Gösterilmesi

Literatürde yapılan daha önceki çalışmalarda [5,6,14,15] nesne üzerinde gerçekleştirilen her bir işlem (okuma, yazma) için ayrı bir etiket kullanılmıştır ve sadece okuma ile yazma işlemi yapılmıştır. Bizim tarafımızdan önerilen çalışmada ise nesne üzerinde gerçekleştirilen tüm işlemler (okuma, yazma, güncelleme, silme) tek etiket kullanarak gerçekleştirilir. Böylelikle tek etikete bakılarak hangi işlem ile aktörler arasında nasıl bir yetkilendirme biçimi olduğu gösterilir.

Bir etiket, bir graf ile gösterilebilir. G grafi için belirlenen etiket LG olsun. Dağıtık veritabanında hangi işlemin yapılacağı okun şekline göre belirlenir. Okuma, yazma, güncelleme ve silme işlemlerinin her biri için farklı bir ok kullanılır. Böylelikle tek etiket ile hem daha pratik hem de daha güvenli bir yetkilendirme ve erişim işlemi gerçekleştirilir.



Şekil 6. Etiket'i modelleyen bir graf G

$L_G = \{owner:readers:writers:updates:deletes\}$ olmak üzere beş kısımdan oluşur. Buradaki owner (veri sahibi) etiketlenen nesnenin sahibi olan aktörleri, readers(okuyucu) ise veri sahipleri tarafından kendisine okuma işlemi için yetki verilen aktörleri, writers (yazıcı) ise veri sahipleri tarafından kendisine yazma işlemi için yetki verilen aktörleri, updates (güncelleyici) ise veri sahipleri tarafından kendisine güncelleme işlemi için yetki verilen aktörleri, deletes (silici) ise veri sahipleri tarafından kendisine silme işlemi için yetki verilen aktörleri göstermektedir. Şekil 6'daki graf G ile gösterilen etiket, L_G , yazım biçiminde aşağıdaki şekilde verilebilir:

$$L_G = \{ v_1:v_2, v_4; v_2:v_3, v_4; v_3:v_4, v_5; v_4:v_5, v_5 \}$$

Bir etiketi oluştururken kullanılan noktalı virgül politikaları birbirinden ayırır. Buna göre, L_G etiketinde $\{v_1:v_2, v_4\}$, $\{v_2:v_3, v_4\}$, $\{v_3:v_4, v_5\}$, $\{v_4: v_5\}$ ve $\{v_5: \}$ olmak üzere beş politika vardır. v_1, v_2, v_3 ve v_4 L_G etiketinin ait olduğu veri nesnesinin sahiplerini; v_2, v_3, v_4 ve v_5 ise veri sahipleri tarafından nesne üzerinde çeşitli işlemler (okuma, yazma, güncelleme, silme) için yetki verilen aktörleri gösterir.

İlk politika nesne üzerinde okuma işlemini gösterebilir:

$v_1 \rightarrow v_1, v_1 \rightarrow v_2, v_1 \rightarrow v_4$ kenarları ile ifade edilmiştir. Bunun anlamı, v_1 aktörü v_1, v_2 ve v_4 aktörlerine verisini okuyabilmesi için izin veriyor.

İkinci politika nesne üzerinde yazma işlemini gösterebilir:

$v_2 \rightarrow v_2, v_2 \rightarrow v_3, v_2 \rightarrow v_4$ kenarları ile ifade edilmiştir. Bunun anlamı, v_2 aktörü ise v_2, v_3 ve v_4 aktörüne verisini yazması için izin veriyor.

Üçüncü politika nesne üzerinde güncelleme işlemini gösterebilir:

$v_3 \rightarrow v_3, v_3 \rightarrow v_4, v_3 \rightarrow v_5$ kenarları ile ifade edilmiştir. Bunun anlamı, v_3 aktörü v_3, v_4 ve v_5 aktörüne verisini güncelleyebilmesi için izin veriyor.

Dördüncü politika nesne üzerinde silme işlemini gösterebilir:

$v_4 \rightarrow v_4, v_4 \rightarrow v_5$ kenarı ile ifade edilmiştir. Bunun anlamı, v_4 aktörü v_4 ve v_5 aktörüne verisini silmesi için izin veriyor.

Son politika;

$v_5 \rightarrow v_5$ kenarı ile ifade edilmiştir. Bunun anlamı, v_5 kendinden başka kimseye verisi üzerinde hiçbir işlem yapma yetkisi vermiyor.

D. Aktörler Arası Veri Transferi

u_j aktörünün u_i aktöründen gelen veriyi alıp üzerinde çeşitli işlemler (okuma, yazma, güncelleme, silme) yapabilmesi için, u_j aktörünün bu verinin etiketi olan L 'de bir politikanın veri sahibi ya da yetki verilen tüm listeler içerisinde yer alması gerekir. Bunu aşağıdaki koşul ile ifade ediyoruz.

Veri Üzerinde İşlem Yapma Koşulu:

$i \neq j$ olmak üzere, u_j aktörünün L etiketli veri transferi koşulunu aşağıdaki gibi ifade edebiliriz:

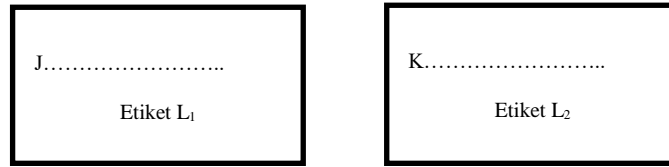
```
if {  $1 \leq i \leq n; \forall_i u_j \in \text{reader}_i[L], \text{writer}_i[L], \text{updater}_i[L], \text{delete}_i[L]$  } or {  $1 \leq i \leq n; \exists_i, u_j \in \text{owner}_i[L]$  }  
{  
   $u_j$  has permission to read, write, update and delete data w/ label  $L$   
}  
else  
{  
   $u_j$  has no permission to read, write, update and delete data w/ label  $L$   
}
```

Alınan bir verinin iletilip ileilmeyeceği bu koşul ile denetlenecektir. Eğer bu koşulu sağlamıyorsa, u_j bu veri üzerinde işlem yapamaz. Ancak bir uçtan diğer uca veri nesnesi transferinde aracılık yapmış olur.

E. Kısıtlama ile Yeniden Etiketleme

Her veri nesnesi bir etikete sahiptir. Bir nesneye yeni bir değer atandığı vakit, bu nesnenin aldığı değeri etiketinde de göstermek gerekir. Eski etiketteki tüm politikalara yeni kısıtlamalar koyarak yeni etiket değeri belirlenir. Nesnenin yeni etiket değeri en az eski etiket değeri kadar kısıtlayıcı olmalıdır. Bu, kısıtlama ile yeniden etiketleme kuralıdır.

$L_1 \subseteq L_2$ ifadesinin anlamı L_1 etiketindeki politikaların L_2 etiketindeki politikalara eşit olması gerekir ya da L_2 etiketi L_1 etiketindeki politikalara ek olarak başka politikalara da içerebilir. Kısacası; L_2 etiketi en az L_1 etiketi kadar kısıtlama ya da daha fazla kısıtlama içerir.



Şekil 8. Yeniden etiketleme

Şekil 8'de J, L_1 etiketinin politikası, K ise L_2 etiketinin politikası olmak üzere L_1 'den L_2 'ye yeniden etiketleme ile geçiş yapabilmek için gerekli olan kural eşitlik 1'de verilmiştir[6]:

$$L_1 \subseteq L_2 \rightarrow \text{owner}(K) = \text{owner}(J) \vee \text{readers}(K) \subseteq \text{readers}(J) \quad (1)$$

Kısıtlama ile yeniden etiketlemeye örnekler verelim:

L_1 (eski etiket) \subseteq L_2 (yeni etiket) sağlayan örnekler;

Örnek 1: $\{X:Y,Z\} \subseteq \{X:Y\}$. L_1 etiketinin Y ve Z aktörleri okuyucuları iken; L_2 etiketi Z okuyucusunu kaldırarak verisini sadece Y aktörünün görmesine izin vermiştir.(okuyucu kaldırma ile yeniden etiketleme)

Örnek 2: $\{X:Y\} \subseteq \{X: ,Z:T\}$. L_2 etiketi Y okuyucusunu kaldırmış ve $\{Z:T\}$ yeni politikasını ekleyerek kısıtlamayı arttırmıştır.(okuyucu kaldırma ve politika ekleme)

Örnek 3: $\{X:Y,Z\} \subseteq \{X:Y;X:Z\}$. L_1 ve L_2 eşit kısıtlama içerir.

Etiketlerdeki veri sahipleri kendi politikalarını silme ya da okuyucu kaldırma gibi çeşitli kısıtlayıcı işlemler ile verinin yayılımını kontrol eder. Bu yeniden etiketlemenin amacı güvenli declassification gerçekleştirmektir. Veri sahibinin eklediği okuyucu, diğer veri sahipleri tarafından da eklenmesi halinde, bu biçimde yeniden etiketlenen veri, bu okuyucu tarafından okunur.

V. SONUÇLAR

Bu çalışmada dağıtık veritabanlarında veri güvenliği problemi, özellikle veri akış denetimi ile ilgili dağıtık etiket modelini kullanılmıştır. Güvenlik ve gizlilik politikalarının uygulanması için aktör, nesne ve etiket olmak üzere üç temel kavram vardır. Her aktör verileri etiketleyerek kendi güvenlik ve gizlilik politikasını belirler. Böylelikle veri gönderiminde veri gizliliği, mahremiyeye, veri bütünlüğü ve veri tutarlılığı sağlanır.

Bizim çalışmamızda aktörler arasında yetki verme ve alma işlemlerinin her ikisi de yapılır. Çalışmamızda okuma, yazma, güncelleme, silme gibi her bir işlem için ayrı bir yetkilendirme ya da erişim denetimi yapılmaz. Erişim denetimi ve yetkilendirme işlemleri etiketler aracılığıyla yapılır. Önceki çalışmalardan farklı olarak dağıtık veritabanında yapılan tüm işlemler için veri güvenliği sağlanır. Aktörler istedikleri zaman verdiği yetkiyi geri alabilir ya da istediği aktöre yetki verebilir. Dağıtık veritabanlarına güvenlik politikalarının uygulanması sırasında oluşan zorluklar aşılmış olur.

Önceki çalışmalarda nesne üzerinde gerçekleştirilen her bir işlem (okuma, yazma) için ayrı bir etiket kullanılmıştır ve sadece okuma ile yazma işlemi yapılmıştır. Bizim tarafımızdan önerilen çalışmada ise nesne üzerinde gerçekleştirilen tüm işlemler (okuma, yazma, güncelleme, silme) tek etiket kullanarak gerçekleştirilir. Bu da önerdiğimiz modelin esnek olduğunu gösterir. Kötü niyetli aktörlerin veriye erişimlerinin takipleri ile bilgi ifşasının önüne geçilmeye çalışılmıştır.

Günümüzde banka ve şirket gibi birçok kurumda veri güvenliği önemli bir sorundur. Bu çalışma bu sorunun çözümüne yönelik önemli bir yaklaşım getirmiştir. Bu çalışmanın devamında, etiket modelinin çalışmasını gösteren prototip bir uygulama oluşturulacak ve aktörler hiyerarşisini de dikkate alan yeniden etiketleme ile model zenginleştirilecektir. Ayrıca aktör hiyerarşisindeki birtakım eksikliklerin giderilerek çalışmanın genişletilmesi amaçlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Lin, J., & Yu, W. & Zhang, N. (2017). A survey on Internet of Things: Architecture, Enabling Technologies, Security and Privacy and Applications, *IEEE Internet of Things*, 4(5), 1125-1142.
- [2] Clifton, C.W./2014). Privacy Beyond Confidentiality, *In Proceedings of the ACM SIGSAC Conference and Communications Security (CCS'14)*, 1156-1156.
- [3] Al-Jarabi, S.,& Al-Shourbaji, M.S,& Shamshirband, S.(2017). Survey of main challenges (security and privacy) in wireless body area networks for healthcare applications, *Egyptia Informatics Journal*, 18, 113-122.
- [4] Gupta, B.B.,& Shingo, Y.,& Agrawal, D.H. (2018). Advances in Security and Privacy of Multimedia Big Data in Mobile and Cloud Computing, *Multimedia Tools and Applications*, 77(7), 9203-9208.
- [5] Myers, A. C.,& Liskov, B.(2000). Protecting Privacy using the Decentralized Label Model, *ACM Transactions on Software Engineering and Methodology*, 9(4), 410-442.
- [6] Myers, A. C.,& Liskov, B.(1998). Complete, Safe Information Flow with Decentralized Labels, *In Proc. IEEE Symposium on Security and Privacy*.
- [7] Esfandiari, H.,& Hajjigohayi, M.,& Liaghat, V.,& Monemizadeh, M.(2018). Streaming Algorithms for Estimating the Matching Size in Planar Graphs and Beyond, *ACM Transactions on Algorithms*, 14(8).
- [8] Liu, J.,& Arden, O.,& George, M.,& Myers, A.C.(2017). Fabric:Building Open Distributed Systems Securely by Construction, *Journal of Computer Security*, 25(4-5), 367-426.
- [9] Kim, N.Y.,& Ryu, J.H.,& Kwon, B.W.,& Pan, Y.(2018). CF- CloudOrch:Container fog node-based cloud orchestration for IoT networks, *The Journal of Supercomputing*, 74(12), 7024-7045.
- [10] Cai, F.,& Zhu, N.,& He, J.,& Mu, P.,& Li, W.(2018). Survey of Access Control Models and Technologies for Cloud Computing, *Springer Cluster Computing*, 1-12.
- [11] Aafaf, Q.,& Hajar, M.,& Anas, A.E.,& Abdellah, A.Q.(2017) Access Control in the Internet of Things: Big challenges and new opportunities, *Elsevier Computer Networks*, 12, 237-262.
- [12] Elhoseny, M.,& Gustavo, O.,& Showkat, S.(2018). Secure Medical Data Transmission Model for IoT-Based Healthcare Systems, *IEEE Access Special Section on Information Security Solutions*, 6, 20596-20608.
- [13] Alizadeh, M.,& Abolfazli, S.,& Zamari, M.,& Baharun,S.(2016). Authentication in Mobile cloud computing:A survey, *Journal of Network and Computer Applications*, 61, 59-80.
- [14] Bakir, Ç.,& Hakkoymaz, V.(2017). Dağıtık Veritabanında Veri Etiketleme ile Bilgi Akış Denetimi, *5.Ulusal Yüksek Başarımlı Hesaplama Konferansı, Esenler İstanbul*.

- [15] Myers, A. C., & Liskov, B. (1997). A Decentralized Model for Information Flow Control, *In Proc. 17th ACM Symp. on Operating System Principles (SOSP)*, 129–142.
- [16] Cecchetti, E. & Myers, A.C. (2017). Nonmalleable Information Flow Control, *ACM Conference on Computer and Communication Security*.
- [17] Arden, O. & Myers. (2016). A.C. A calculus for flow-limited authorization, *IEEE Computer Security Foundations*, 135-149.
- [18] Cheng, W., & Ports, & R.K, Schultz, D. (2012). Abstractions for Usable Flow Control in Aelous, *USENIX ATC'12 Proc. USENIX Conference on Annual Technical Conference*, 1-12, 2012.
- [19] Cai, F., & Zhu, N., & He, J., & Mu, P., & Li, W. (2018). Survey of Access Control Models and Technologies for Cloud Computing, *Springer Cluster Computing*, 1-12.
- [20] Servos, D., & Osborn, S.L. (2017). Current Research and Open Problems in Attribute-Based Access Control, *ACM Computing Surveys*, 49(4).

Araştırma Makalesi - Research Article

Hegzagonal ZnO nano parçacıklarının yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi

Hasan KURBAN¹, Mustafa KURBAN^{2*}

Geliş / Received: 23/10/2019

Revize / Revised: 11/11/2019

Kabul / Accepted: 13/11/2019

ÖZ

Bu çalışmada, yoğunluk fonksiyonel sıkı bağlama (DFTB) yöntemini kullanarak, ZnO nano parçacığının yapısal ve elektronik özellikleri incelendi. İlk olarak, 258 atom içeren ~ 0.9 nm çaplı olan bir altgen kristal yapısına dayanan 30x30x30 ZnO NP karakterize edildi. İkinci olarak, ZnO nanoparçacığının HOMO, LUMO elektronik özellikleri, bant boşluğu enerjileri, Fermi seviyeleri ve durum yoğunluğu (DOS) hesaplandı. Bu özellikler ayrıca sıcaklığa bağlı olarak ta analiz edildi (en fazla 1000 K). Zn-Zn, O-O, Zn-O gibi ikili etkileşimlerin bağ sayısı, ayrılma olayları ve radyal dağılım fonksiyonu (RDF) gibi yapısal analiz, yeni algoritmalar kullanılarak incelendi. Sonuçlarımız, Zn-Zn bağlarının sayısının O-O ve Zn-O bağlarından daha fazla olduğunu göstermektedir; bu nedenle, Zn atomlarının Zn atomları ile bağ yapmayı daha çok tercih ettiği görülmektedir. Ayrıca durum yoğunluğunu (DOS) analiz ettik ve ZnO parçacığının yarı iletken benzeri bir karakter gösterdiğini gözlemledik. Sıcaklığa bağlı, HOMO-LUMO enerji boşluğu arttığı görüldü. Ayrıca, sonuçların deneysel verilerle uyumlu olduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler- *Zno, Nano Parçacıklar, Bant Aralığı, Elektronik Yapı, DFTB.*

^{2*}Sorumlu yazar iletişim: mkurbanphys@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-7263-0234>)

Department of Electronics and Automation, Kırşehir Ahi Evran University, 40100 Kırşehir, TURKEY.

¹İletişim: hakurban@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0003-3142-2866>)

School of Information, Computing and Engineering, Indiana University, Bloomington, 47405 Indiana, USA.

Study of Structural and Optoelectronic Properties of Hexagonal ZnO Nanoparticles

ABSTRACT

In this work, we used the density-functional tight-binding (DFTB) and investigate ZnO nanoparticle (NP) properties, i.e., the structural and electronic properties. First, a ZnO NP with ~ 0.9 nm including 258 atoms was characterized from $30 \times 30 \times 30$ supercell based on the hexagonal crystal structure of ZnO. Second, HOMO, LUMO electronic properties, bandgap energies, Fermi levels and density of states (DOS), of the ZnO NP were calculated. These properties were also analyzed in terms of temperature (up to 1000 K). The structural analysis, such as the number of bonds, segregation phenomena and radial distribution function (RDF) of two-body interactions such as Zn-Zn, O-O, Zn-O were investigated using novel algorithms. Our results demonstrate that the number of Zn-Zn bonds is greater than that of O-O, and Zn-O bonds; thus, it appears that Zn atoms have a greater preference for Zn atoms. We also analyzed the density of state (DOS) and observed that ZnO NP demonstrate a semiconductor-like character. The HOMO-LUMO energy gap increases while the temperature goes up. The results are found to be compatible with experimental data.

Keywords- *Zno, Nanoparticles, Bandgap, Electronic Structure, DFTB.*

I. INTRODUCTION

Recently, nanoparticles (NPs), tiny objects whose sizes are lay between 1 and 100 nanometers, have found use in many areas such as energy, electronics, biomedical and optical fields due to their shape dependence properties as opposed to their bulk structure. More specifically, metallic NPs exhibit properties useful as both insulators and semiconductors and have been widely investigated [1-3]. ZnO NPs, in particular, have been an area of intense scrutiny, because they have a wide bandgap and excellent optical properties for optoelectronics applications, being widely studied in various fields as photodetectors [4], energetic materials [5], and biomedical agents [6]. Moreover, an atom substitution on the materials has recently become a hot topic [7]. Herein, many studies have been performed on the X-doped ZnO (X = Mn and Zn) and pure ZnO NPs [8-10] or even ZnO doped-amorphous carbon [11].

In this work, we use the DFTB method to observe the effect of temperature on a ZnO NP model. Among the analyses we conduct are studies of electronic features such as the HOMO, LUMO, HOMO-LUMO gap (E_g) and total energies, density of states (DOS), as well as, structural analysis such as radial distribution function (RDF), order parameter (R) to learn about how behave Zinc (Zn) and Oxygen (O) atoms based on temperature and the number of bonds (n) of two-body interactions in the ZnO NP. To supplement our work on structural analysis, we implemented programs in R code (<https://github.com/hasankurban/Structural-Analysis-NanoParticles>) to analyze the RDF, n and R .

II. MATERIAL AND METHOD

We used the DFTB+ code [12], which is an implementation of DFTB method, with the 3ob/3ob-3-1 [13, 14] set of Slater Koster parameters to understand the structural features and electronic structure of ZnO NP. To make the program more accessible to users, we have also ensured that the programs are simple to use. Additionally, we have added functionality to include analysis of the RDF, n and R of the ZnO NP based on an increase in temperature. The code open source is freely available online, thus, researchers can visualize their data using the code.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Structural Analysis

The initial structure of ZnO NP with $n = 258$ atoms is shown in Figure 1. The ZnO NP was characterized by $30 \times 30 \times 30$ supercells of the hexagonal crystal structure (wurtzite, space group $P6_3mc$). We carved a spherical ZnO NP from this bulk hexagonal supercell. The radius of the NP is set to a desired value (0.9 nm) and only atoms within that sphere are considered, whereas those outside the sphere are removed. We performed all calculations at constant volume.

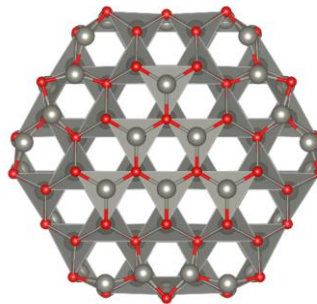


Figure 1. Initial structure (polyhedral) of ZnO NP with 258 atoms. (Red is Oxygen, grey is Zinc).

The n_{ij} represents the nearest neighbor contacts number, which is also the number of bonds, and usually used to distinguish the degree of packing, a significant property of NP. The n_{ij} [15] number for the NP can be calculated as follows:

$$n_{ij} = \sum_{i < j} \delta_{ij} \quad (1)$$

where $\delta_{ij} = \begin{cases} 1, r_{ij} \leq 1.2r_{ij}^{(0)} \\ 0, r_{ij} > 1.2r_{ij}^{(0)} \end{cases}$ $i, j = \text{Zn, or O}$, r_{ij} is the distance between atom i and j and $r_{ij}^{(0)}$ is obtained

by fitting the experimental data and represents a nearest neighbor criterion [16, 17]. Figure 2 indicates the total n in the ZnO NP with 258 atoms. The curve of ZnO NP in Fig. 2 reveals that the number of O-O bonds decreases gradually in terms of an increase in temperature in the ZnO NP. Moreover, the total n of Zn-Zn interactions is comparatively smaller than total n , while the n of O-O is the smallest. This result shows that Zn atoms incline to form more bonds with Zn atoms: that Zn₂ tends to the surface. Additionally, the total n of Zn-Zn is larger than that of Zn-O and O-O; thus, one can conclude that O atoms have higher priority for Zn atoms than O atoms based on the increase in temperature.

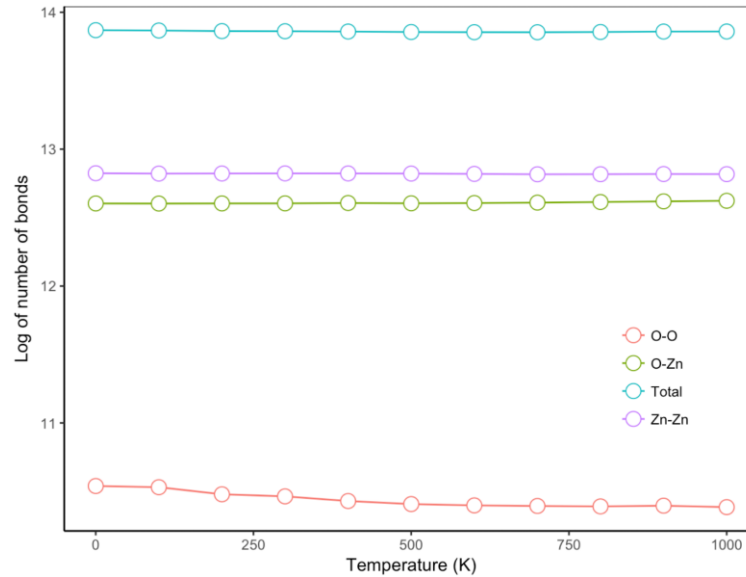


Figure 2. The changes in the n of Zn-O, O-O and Zn-Zn interactions based on an increase in the ZnO NP.

The R_T represents the order parameter and is used to find a stable structure in the NP. One needs to calculate R_T [18-22] which helps to investigate the segregation of atoms in the NP. R_T is the average distance of a type T_i atoms according to a center of a NP,

$$R_{T_i} = \frac{1}{n_{T_i}} \sum_{i=1}^{n_{T_i}} r_i \quad (2)$$

where n_T is the number of T_i type atoms, and r_i is the distance of the atoms to the coordinate center. We define a distance from the center of NP to a reference point as ϵ to indicate the location of atoms; if $R_T < \epsilon_{min}$ (a “small” value), the T_i type atoms are assumed to be at the center, and if $R_T > \epsilon_{max}$ (a “large” value), the T_i type atoms are assumed to be at the surface region of NP. If neither is true, *i.e.*, if $\epsilon_{min} < R_T < \epsilon_{max}$ (a “medium” value), it is assumed a well-mixed NP.

Fig. 3 demonstrates the behavior of R of Zn and O atoms with respect to temperature. Here, the R shows the changes in the structural properties of ZnO NP with a change in temperature. For example, the R of Zn and O atoms indicates that O and Zn atoms slightly tend to locate at the center until 500 K, while Zn atoms sharply

tend to occupy at the center after about 750 K. On the other hand, the R of O atoms to the surface is related to its lower cohesive energy when compared to Zn.

The Radial Distribution Function (RDF), a significant parameter, is known as the probability of finding a particle at a distance r from another tagged particle. The RDF is calculated as follows: $g(r_i) = n(r_i) / (|\Delta| \times V_s \times V_d)$ where $n(r_i)$ represents the mean number of atoms in a shell of width dr at distance r_i , $|\Delta|$ is the total number of atoms and V_s and V_d are the volume of the spherical shell and the mean atom density, respectively.

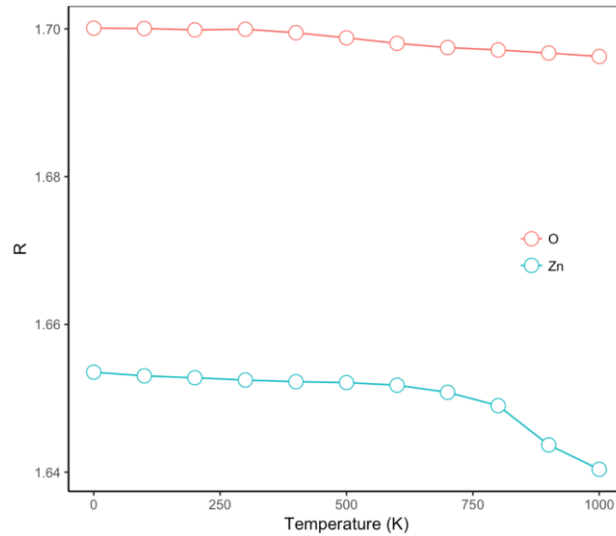


Figure 3. While changing temperature, how the order parameters of Zn and O atoms in the ZnO NP vary.

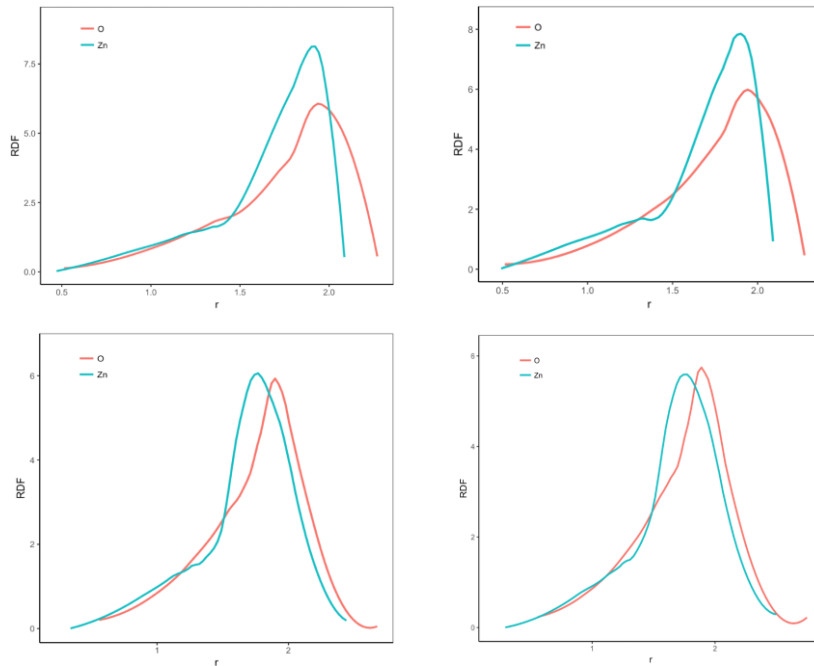


Figure 4. Radial distribution function of the ZnO NP at 0, 100, 900 and 1000K.

Fig. 4 shows the RDF Zn-Zn and O-O binary interactions in the ZnO NP. The RDFs are performed for each binary interaction in the optimized structures. Our results show that Zn-Zn has a narrower and higher distribution than O-O interactions at low temperatures. With regards to an increase in temperature, distribution of the peaks for both pairs. Moreover, the distribution of O atoms increased by raising the temperature due to a decrease in the total n of O-O interactions.

B. Electronic structure

In Fig. 5, we demonstrate the results of the HOMO, LUMO and Fermi levels with respect to temperature to acquire detailed information on electronic states in the ZnO NP. Our results indicate that the ZnO NP has the energy gap, so it shows semiconductor character. While increasing the temperature, we observe that LUMO and Fermi energy increases whereas the HOMO level decreases. The HOMO value for the ZnO NP is -7.89 eV wide at 0 K, *i.e.*, approximately 0.28 eV larger than that of about 1000K, which has the lowest HOMO value (-6.91 eV) and is less reactive, while being more stable than that of lower temperature (see Fig. 5). Fermi energy levels are in the middle of the valence and conduction band. The HOMO-LUMO energy gap of ZnO NP is 4.71 eV at 0 K, which decreases from 4.71 to 2.42 eV (see Fig. 6) with an increase in temperature which gives rise to a lattice expand, thus it induces to an increase in electron-phonon interaction. Herein, one can conclude that the expansion in lattice constant causes a decrease in the energy gap. It is clear then that an increase in temperature helps ZnO NP destabilize due to a decrease in the energy gap, thus ZnO NP at a lower temperature can be preferred for the application of electronic devices because the electronic transfer is easier.

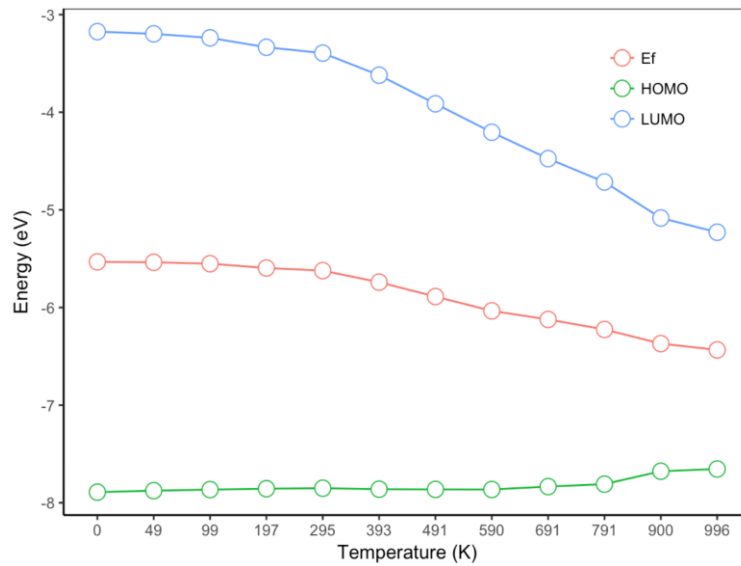


Figure 5. While changing temperature, how HOMO, LUMO and Fermi energies of ZnO NP alternates.

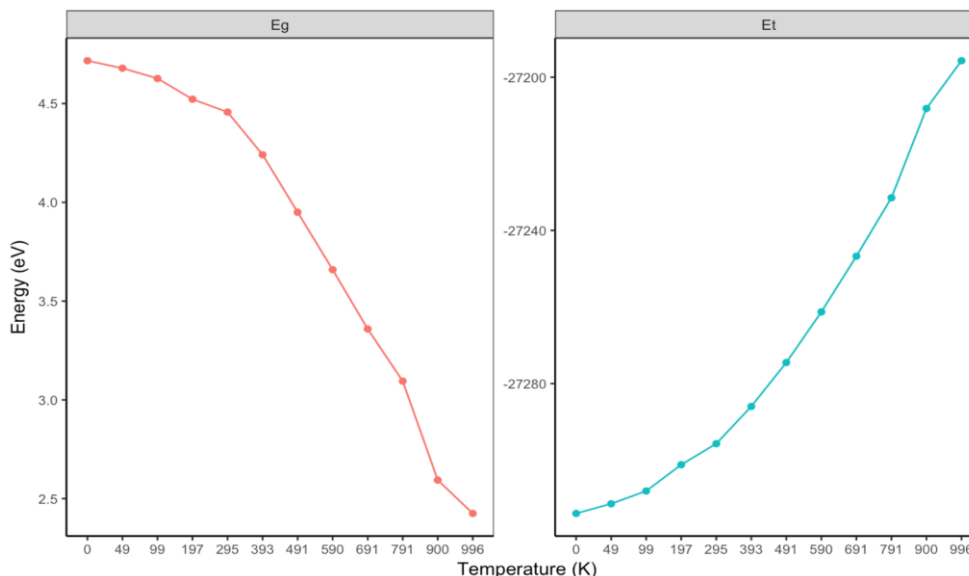


Figure 6. HOMO-LUMO energy gap and total energy ZnO NP in terms of temperature.

IV. SONUÇLAR

In this work, we use the DFTB method and study electronic structure and structural properties of a ZnO NP with 258 atoms. We also developed new code in R to conduct structural analysis, i.e., analyzing the RDF, n and R of two-body interactions of atoms in the ZnO NP. We also observe that while increasing temperature, the ZnO NP stabilize better. The segregation of Zn and O atoms indicates that Zn atoms tend to locate at the center, while O atoms tend to occupy the surface as a general trend. The total n of Zn-Zn interactions is larger than that of O-O and Zn-O; thus, one can conclude that Zn atoms have a greater preference for Zn atoms rather than O atoms. The R of Zn and O atoms indicates a tendency to locate at the center. The HOMO energy level decreases; however, the LUMO level increase, thus the HOMO-LUMO band gap decreases from 4.717 to 2.425 eV due to an increase in electron-phonon interaction. The decrease in the HOMO levels helps ZnO NP to stabilize. The ZnO NP at high temperature is desirable in energy.

ACKNOWLEDGMENTS

The numerical calculations were also partially performed at TUBITAK ULAKBIM, High Performance and Grid Computing Centre (TRUBA resources), Turkey.

REFERENCES

- [1] Wang, C. L., Zhang, H., Zhang, J. H., Li, M. J., Sun, H. Z., & Yang, B. (2007). Application of Ultrasonic Irradiation in Aqueous Synthesis of Highly Fluorescent CdTe/CdS Core-Shell Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* 111, 2465-2469.
- [2] Yang, P., Tretiak, S., Masunov, A. E., & Ivanov, S. (2008). Quantum chemistry of the minimal CdSe clusters. *J. Chem. Phys.* 129, 074709 (1–12).
- [3] Kushwaha, A. K. (2012). Lattice dynamical calculations for HgTe, CdTe and their ternary alloy $Cd_xHg_{1-x}Te$. *Comp. Mater Sci.* 65, 315-319.
- [4] Chang S-P., & Chen, K-J. (2012). Zinc Oxide NP Photodetector. *J. Nanomater.* 2012, 1-5.

- [5] Barzinjy, A. A., Mustafa, S., & Ismael, H. H. J. (2019). Characterization of ZnO NPs Prepared from Green Synthesis Using Euphorbia Petiolata Leaves. *EAJSE* 4, 74-83.
- [6] Zhang, Y., Nayak, T. R., Hong, H., & Cai, W. (2013). Biomedical applications of zinc oxide nanomaterials. *Curr. Mol. Med.* 13(10), 1633-1645.
- [7] Kurban, M. (2018). Electronic structure, optical and structural properties of Si, Ni, B and N-doped a carbon nanotube: DFT study. *Optik* 172, 295-301.
- [8] Rezkallah, T., Djabri, I., Koç, M. M., Erkovan, M., Chumakov, Y., & Chemam F. (2017). Investigation of the electronic and magnetic properties of Mn doped ZnO using the FP-LAPW method. *Chin. J. Phys.* 55, 1432-1440.
- [9] Akgül, G., & Akgül, F. A. (2019). Kobalt Katkılı Çinko Oksit Nanoparçacıklarının Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. *Selcuk Univ. J. Eng. Sci. Tech.* 7, 105-114.
- [10] Akgül, G., Akgül, F. A., Attenkofer, K., & Winterer, M. (2013). Structural properties of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles prepared by chemical vapor synthesis. *J. Alloys Compd.* 554, 177-181.
- [11] Koç, M. M., Aslan, N., Erkovan, M., Aksakal, B., Uzun, O., Farooq, W. A., & Yakuphanoglu, F. (2019). Electrical Characterization of Solar Sensitive Zinc Oxide Doped-Amorphous Carbon Photodiode. *Optik* 178, 316-326.
- [12] Aradi, B., Hourahine, B., & Frauenheim, T. (2007). DFTB+, a Sparse Matrix-Based Implementation of the DFTB Method. *J. Phys. Chem. A* 111, 5678-5684.
- [13] Gaus, M., Goez, A., & Elstner, M., (2013). Parametrization and Benchmark of DFTB3 for Organic Molecules. *J. Chem. Theory Comput.* 9, 338-354.
- [14] Kubillus, M., Kubař, T., Gaus, M., Řezáč, J., & Elstner, M. (2015). Parameterization of the DFTB3 Method for Br, Ca, Cl, F, I, K, and Na in Organic and Biological Systems. *J. Chem. Theory Comput.* 11, 332-342.
- [15] Wu, X., Wei, Z., Liu, Q., Pang, T., & Wu, G. (2016). Structure and bonding in quaternary Ag-Au-Pd-Pt clusters. *J Alloy. Compd.* 687, 115-120.
- [16] NIST Standard Reference Database (2019). Experimental bond lengths. <https://cccbdb.nist.gov/expbondlengths1.asp>.
- [17] Czajkowski, M. A., & Koperski, J. (1999). The Cd₂ and Zn₂ van der Waals dimers revisited. Correction for some molecular potential parameters. *Spectrochim. Acta, Part A* 55, 2221-2229.
- [18] Kurban, M., Malcıoğlu, O. B., & Erkoç, Ş., (2016). Structural and thermal properties of Cd-Zn-Te ternary NPs: Molecular-dynamics simulations. *Chem. Phys.* 464, 40-45.
- [19] Kurban, M. (2018). Size and composition dependent structure of ternary Cd-Te-Se nanoparticles. *Turk. J. Phys.* 42, 443-454.
- [20] Kurban, H., Kurban, M., & Dalkılıç, M. (2019). Density-functional tight-binding approach for the structural analysis and electronic structure of copper hydride metallic nanoparticles, *Mater. Today Commun.* 21, 100648(1-7).
- [21] Kurban, M. (2018). Molecular Dynamics study on the structural, thermal and energetic properties of GaAs Nanoparticles, *ESTUJST-A*, 19(3), 620-627.
- [22] Kurban, M., & Erkoç, Ş. (2017). Segregation formation, thermal and electronic properties of ternary cubic CdZnTe clusters: DFT calculations and MD simulations, *Physica E*, 88, 243-251.

Araştırma Makalesi - Research Article

Göl Suyunda *Escherichia coli*'nin OmpC ve OmpF Proteinlerinin Sentezi Üzerine Sıcaklık, Mannitol ve Fotooksidatif Stresin Etkisi, EnvZ ve Acp'ın Rolü

Cihan DARCAN^{1,2,3*}, Öznur AKTOP²

Geliş / Received: 25/08/2019

Revize / Revised: 22/09/2019

Kabul / Accepted: 25/09/2019

ÖZ

Bu çalışma göl suyunda *Escherichia coli*'nin OmpC ve OmpF porinlerinin sentezi üzerine fotooksidatif stres ve mannitolün etkisini araştırmıştır. OmpF sentezi fotooksidatif stresten bağımsız bir şekilde azalırken, OmpC sentezi göl suyunda fotooksidatif stresin bir sonucu olarak azalmıştır. Bu nedenle *E. coli*'de OmpC sentezi fotooksidatif stresten direkt olarak etkilenir. *envZ* ve *pta* genleri mutasyonların göl suyunda fotooksidatif stres altında *E. coli*'de OmpC ve OmpF sentezinin kontrolü üzerine bir etkisi yoktur. Mannitol fotooksidatif stresten korumayı sağlayan bir antioksidant maddedir. Bu çalışmada OmpF sentezinin fotooksidatif stresten bağımsız bir şekilde azaldığını ancak OmpC sentezindeki azalmanın yabancı tip *E. coli*'de fotooksidatif stres bağımlı olduğu bulunmuştur. OmpC sentezi bilinmeyen bir mekanizma ile fotooksidatif stres ile düzenlenmektedir. Mannitol porin sentezinin kontrolünde EnvZ ile bir ilişkiye sahiptir.

Anahtar Kelimeler- *Acp, Envz, Göl Suyu, Mannitol, Fotooksidatif*

¹cihan.darcan@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-0205-3774>)

Department of Molecular Biology and Genetic, Faculty of Sciences and Arts, Bilecik Şeyh Edebali University, 11230, Bilecik, Turkey.

²oznur_aktop@hotmail.com (<https://orcid.org/0000-0003-4529-0614>)

Department of Biology, Faculty of Sciences and Arts, Dumlupınar University, 43100, Kütahya, Turkey.

³Biotechnology Application and Research Center, Bilecik Şeyh Edebali University, 11230, Bilecik, Turkey

Effect of Photooxidative Stress and Mannitol, Temperature, on Synthesis of OmpC and OmpF Proteins of *Escherichia coli* in Lake Water, the Role of EnvZ and Acp

ABSTRACT

This study investigated the effects of photooxidative stress and mannitol on the synthesis of OmpC and OmpF porins of *Escherichia coli* in lake water. The synthesis of OmpF decreased independently of photooxidative stress, whereas the synthesis of OmpC decreased as a consequence of photooxidative stress in lake water. Thus, OmpC synthesis in *E. coli* was directly affected by photooxidative stress. Mutations in the *envZ* and *pta* genes had no effect on the control of OmpC and OmpF synthesis in *E. coli* under photooxidative stress in lake water. Mannitol is an antioxidant substance that provides protection from photooxidative stress. In this study, it was found that OmpF synthesis decreased independently of photooxidative stress in lake water, whereas decreases in OmpC synthesis were dependent on photooxidative stress in wild type *E. coli*. OmpC synthesis was regulated by photooxidative stress via an unknown mechanism.. Mannitol was also found to have a relationship with EnvZ in the control of porin synthesis.

Keywords- *Acp, Envz, Lake Water, Mannitol, Photooxidative*

I. INTRODUCTION

The outer membrane in Gram (-) bacterial cells is the first barrier between bacteria and the environment; thus, the outer membrane is a transition region for both harmful and useful molecules. The passage of these molecules through the outer membrane is controlled by porin proteins. Gram (-) bacteria also exhibit adaptive responses that include increased or decreased expression of outer membrane proteins in response to different stresses. In *E. coli*, the OmpC and OmpF porin proteins are most studied proteins in the outer membrane [1]. In addition to nutrient transport, the OmpC and OmpF porins plays important roles in survival during environmental stress [2]. Porin synthesis by *E. coli* is influenced by environmental conditions such as pH, osmolarity, antibiotics, and temperature [1, 3, 4]. There have been many studies of porin proteins [2, 5], however, the molecular mechanisms underpinning OmpC and OmpF porin synthesis under different stress conditions in aquatic environments has not been completely resolved. This is because highly complex transcriptional and post-transcriptional mechanisms control these proteins [5]. The most extensively studied mechanism of porin regulation is the response to osmolarity. EnvZ-OmpR controls transcription during the osmotic regulation of porin genes. EnvZ is an osmosensor, whereas OmpR is a transcriptional response regulator. OmpR activates expression of *ompC* and represses transcription of *ompF* under high osmolarity, whereas OmpR activates expression of the *ompF* gene under low osmolarity. EnvZ is not an absolute necessity, but synthesis of these proteins does not occur in the absence of OmpR, which is a master regulator. Many factors are involved in the phosphorylation of OmpR in the absence of EnvZ. These factors are small molecules, including acetyl phosphate (AcP), phosphoramidate, and carbamyl phosphate [6]. The OmpR is the master regulator of porin genes, but many other regulators are involved such as Lrp, Rob, MarA, SoxS, H-NS, StpA, IHF, and HU [5, 7]. Porins are post-transcriptionally regulated by a variety of sRNAs in addition to MicF. These include such as MicC, IpeX, CyaR, and RybB [8, 9]. Two other phosphorylation systems, i.e., CpxA-CpxR and ArcA-ArcB, control OmpC and OmpF proteins [10, 11]. These factors indicate the high complexity of the mechanism controlling the synthesis of OmpC and OmpF for survival of *E. coli* under different stress conditions. This complex regulation mechanism must be resolved to understand the physiological significance and survival of bacteria under different stress encountered in harsh environments.

One of the most important factors affecting bacteria in natural aquatic environments is the exposure to sunlight [12]. Sunlight damages cells directly or indirectly via reactive oxygen species that interact with photosensitizer molecules. Singlet oxygen (O^{\cdot}), hydroxyl radicals (HO^{\cdot}) and hydrogen peroxides (H_2O_2) are produced when oxygen (O_2) and organic matter are exposed to sunlight [12]. Bacteria possess various mechanisms that prevent such damage. The majority of these mechanisms are controlled by the OxyR and SoxRS regulons. These mechanisms include directly affected factors such as catalase, SOD, glutathione, α -tocopherol, and indirect factors such as changes in outer membrane permeability. Also the OmpF protein is regulated by MicF via SoxRS [13]. However, studies of the underlying molecular mechanisms and importance of porins under photooxidative stress in aquatic environments remain inconclusive. Therefore, the purpose of this study was to investigate changes in OmpC-OmpF synthesis of *E. coli* and to elucidate the role of EnvZ, AcP, and the effects of mannitol under photooxidative stress in lake water.

II. MATERIALS AND METHODS

Lake water was obtained from a lake in the Dumlupınar University campus area, and filtered through a Whatman No. 1 filter paper followed by autoclaving at 121°C. The bacterial strains used in this study are shown in Table 1. All strains were routinely grown in nutrient broth (Merck) overnight at 37°C. Cultures (10 mL) were harvested by centrifugation at 8000×g for 5 min. The cells were washed twice by sterilized lake water, and the pellet re-suspended in autoclaved lake water (10 mL). The re-suspended culture was then inoculated into the autoclaved lake microcosm (at a final concentration of 5×10^8 CFU mL⁻¹). The tops of the beakers were covered with cling film to prevent contamination of the microcosm. Methylene blue (MB) dye (Merck; final concentration, 1.5 μ M) was added to all beakers (except for the control) as a photosensitizer under illuminated conditions. As a positive control, a series of samples was incubated in the dark with and without MB. Mannitol was added to illuminated conditions with MB. The microcosms were incubated at different temperatures (10, 24 and 37 °C). The bacterial samples in lake water were exposed to four visible light sources (fluorescent lamp, white wavelength 400–700 nm). The light intensity was measured using a radiometer, and determined as 2680 ± 49 lux [14].

β -galactosidase activity was measured according to the method of Miller (1992) [16]. Each result was expressed as the mean \pm standard deviation of three independent experiments. Mannitol was used as an antioxidant and added to the lake water at a 10 mM final concentration MB+L. All primary data are presented in mean of standard deviations. Differences between treatments and the time-dependent change were analyzed using the Student's t-test (results considered significant at $p < 0.05$).

Table 1 *Esc10herichia coli* strains used in this study

Bacteria	Genotype	Source
MH225	MC4100 U(<i>ompC-lacZ</i> ⁺) 10-25 (wild type)	[15]
MH513	MC4100 <i>araD</i> +U(<i>ompF-lacZ</i> ⁺) 16-13 (wild type)	[15]
BW3343	MH513 <i>envZ60::Tn10</i>	[15]
BW3345	MH225 <i>envZ60::Tn10</i>	[15]
BW3601	MH513 <i>pta::kan</i>	[15]
BW3602	MH225 <i>pta::kan</i>	[15]

III. RESULTS AND DISCUSSION

The expression of *ompF* and *ompC* genes of *E. coli* under photooxidative stress in Lake Water: The survival of *E. coli* under different stress requires activation of specific genes at sufficient levels. This synthesis is controlled by multiple regulatory mechanisms. An understanding of the interplay between these multiple regulatory mechanisms would provide insights into the survival of *E. coli* in natural environments. This study investigated whether the expression of *E. coli ompF* and *ompC* genes changed under photooxidative stress in lake water. The measurement of β -galactosidase enzyme activity was performed using *ompC::lacZ* and *ompF::lacZ* transcriptional fusions. The role of EnvZ and AcP in the synthesis of porins under photooxidative stress was also investigated. The effects of temperature on effect of the photooxidative stress were examined.

E. coli produces two outer membrane proteins, OmpC and OmpF, and these porins play very important roles for survival in aquatic environments [4,17]. Many studies have investigated the effects of light or photosensitizer/light on bacterial survival in aquatic environments [18-20]. However, insufficient data is available regarding the effects of photooxidative stress on porin synthesis in aquatic environments.

The counts of all tested mutants have been checked both in dark and illuminated microcosms. We did not observe reduction more than 1 log at survival of strains according to initial counts (6.5 CFU mL⁻¹) after 9 h incubation (data not shown). Therefore, decrease in the expression of *ompC-ompF* was not due to the death of mutants. The expression of *ompF* in wild-type *E. coli* decreased independently of photooxidative stress in the lake water, may be due to lack of nutrition [21] (Fig. 1A). OmpF synthesis decreased equally in the dark controls and illuminated samples in the lake water at all temperatures tested. The expression of *ompF* decreased from 25 \pm 1 to 4 \pm 2 Miller units at 37°C in the illuminated microcosms containing MB, and to a similar extent at other temperatures. In the dark, the expression of *ompF* decreased from 25 \pm 1 to 5 \pm 2 Miller units at 37°C. The expression of *ompF* decreased more than 2 times at 10°C and 37°C than that of at 24°C in control samples ($P < 0.05$).

OmpC synthesis by wild-type and mutant *E. coli* decreased in the dark controls at all temperatures tested; however, synthesis of OmpC decreased significantly more in the illuminated samples (Light + MB) than that of in the dark controls (Fig. 2A-C) at all temperatures ($P < 0.05$). Figure 2A shows that synthesis of OmpC in wild-type *E. coli* decreased from 308 \pm 7 to 19 \pm 1 Miller units in the illuminated+MB microcosm at all temperatures (approximately similar). However, synthesis of OmpC decreased from 308 \pm 7 to 122 \pm 6 Miller units in the dark control, 132 \pm 4 in the light control, and 118 \pm 5 in the dark+MB samples at 37°C. The synthesis of OmpC was more decreased 3 times compared to 10°C, 2 times according to 37°C at 24°C of control samples ($P < 0.05$). So, expression of *ompC* in lake water was decreased by direct photooxidative stress, whereas *ompF* expression was not affected.

Gram (-) bacteria protect themselves from stress by reducing or increasing the synthesis of OmpF-OmpC porin proteins [10]. The physiological importance of OmpC and OmpF in the complex cellular responses to photooxidative stress is unknown. MB should be able to pass through the porins and cross the bacterial membrane because of its low molecular weight and positive charge. Decreased porin expression may prevent the uptake of reactive oxygen species and MB into cells. Synthesis of OmpC and OmpF may be decreased to reduce the entry of radicals and MB dye. Darcan (2012) showed that both OmpC and OmpF porin levels are reduced in black sea water under photooxidative stress [21]. In our present study, OmpC porin synthesis was only reduced by photooxidative stress in lake water environment.

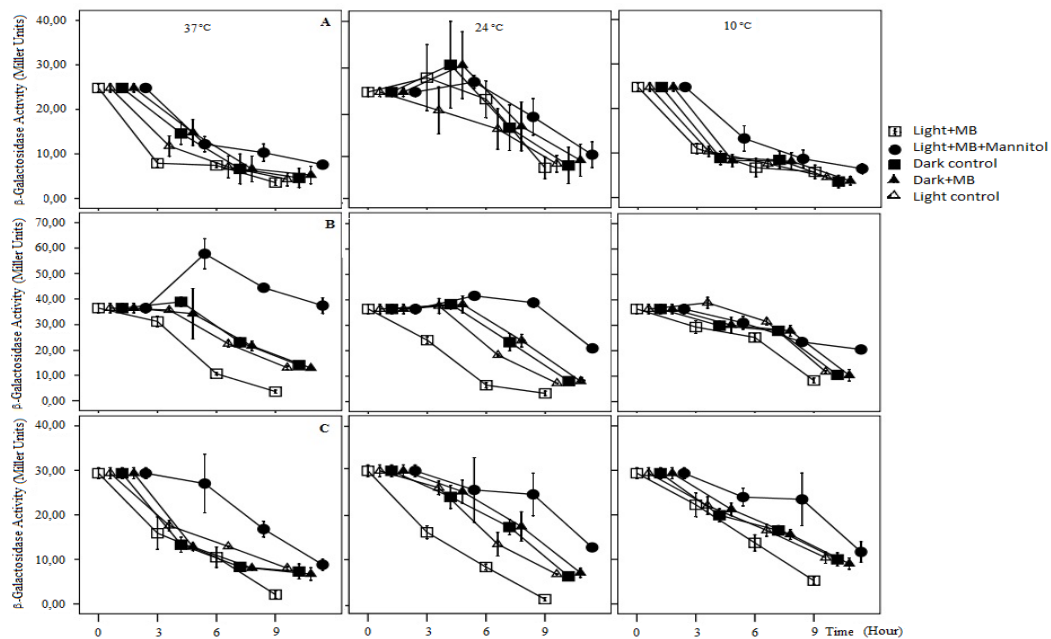


Fig. 1. Expression of *ompF* in wild type *E. coli*, *EnvZ* and *pta* mutants under photooxidative stress at different temperatures in lake water. **A)** MH513 (Wild-type *E. coli*) **B)** BW3343 (*envZ* *E. coli*) **C)** BW3601 (*pta* *E. coli*)

While OmpC and OmpF synthesis in sea water without photooxidation was increased, the production of two porins decreased in lake water without photooxidative stress. As a result, photooxidation caused decrease in the OmpC and OmpF synthesis in both the lake water and seawater. Özkanca *et al.* (2002) showed that the synthesis of both OmpC and OmpF decreased in *Salmonella typhimurium* by approximately 50% after 5 h incubation under photooxidative stress induced by light/toluidine blue O in seawater [22]. Another study showed that the synthesis of OmpA was decreased by visible irradiation [20]. A study of oxidative stress showed that the amount of OmpW protein was increased 1.7 fold when *Salmonella typhimurium* was treated with the superoxide-generating agent menadione [23]. Chou *et al.* (1993) also showed that *micF* transcription was strongly inducible, but wholly-dependent, on the *soxRS* locus in response to treatment with the superoxide-generating agent Paraquat [24]. The OmpF porin level decreased because this transcript prevented *ompF* mRNA translation, whereas OmpC expression had no effect [24]. In contrast, the current study showed that the reduction in *ompF* was not associated with photooxidative stress in lake water, whereas *ompC* was decreased by photooxidative stress. The outer membrane is the structure that is first affected by photooxidation because it is an easy target for free radicals. Thus, our study is the first to demonstrate that expression of *ompC* in *E. coli* is greatly affected by photooxidation stress in lake water.

OmpF synthesis in wild type increased temporally after 3 hours at 24°C. 24 °C is a more ideal temperature than 37 °C in oligotrophic environments such as lake water. Lundrigan and Earhart (1984) demonstrated that OmpF synthesis in *E. coli* was higher at 27 °C and 20 °C than that 37 °C [25]. Also Özkanca and Flint (2002) shown that expression of *ompF* in *E. coli* was higher at 25 °C than that 10 °C in lake water [26]. Similar results

were obtained in our study too. Natural environments can be obtained to different results from those obtained in studies conducted in known mediums because many of different stress factors affects at same time in natural environments.

OmpF synthesis in the *envZ* mutant *E. coli* (Fig. 1B) and the *pta* mutant *E. coli* (Fig. 1C) was also decreased under the same conditions; however, synthesis in these two mutants decreased slightly more under light+MB microcosms compared with that in the dark control. Synthesis of OmpC in the absence of *envZ* or AcP was similarly decreased at all temperatures (not at 10°C) in lake water. Synthesis of OmpC in the *pta* mutant decreased from 550±27 to 2±2 Miller units in the light + MB, to 319±8 in the light control, to 313±25 in the dark control, and to 323±43 in the dark+MB ($P < 0.05$). EnvZ regulates porin gene expression simply by controlling the levels of OmpR-P and that it does so by varying the ratio of its kinase and phosphatase activities [27]. When *envZ* is deleted, both *ompF* and *ompC* expression in all conditions such as our study are significantly reduced [20, 28]. However, without *envZ*, both *ompC* and *ompF* can be expressed due to other factors that phosphorylate OmpR [29]. In our study, the synthesis decreased without EnvZ, but at 37 °C and 24 °C compared to 10 °C, there was a further decrease than that of dark controls. Acetyl-P is also known as a global regulator by phosphorylate various response regulators, including OmpR [30]. AcP is synthesized from acetyl coenzyme A and Pi with the release of free coenzyme A by phosphotransacetylase [31]. In our study, it was determined that the absence of Acp was resulted in a considerable decrease compared to the initial rate. This decreased was entirely due to the photooxidative stress. In previous studies, this decrease in *pta* mutants has not been shown when exposed to osmolarity, pH and starvation stress [14, 21, 32]. In addition, many factors control the synthesis of porins by providing to control OmpR [33].

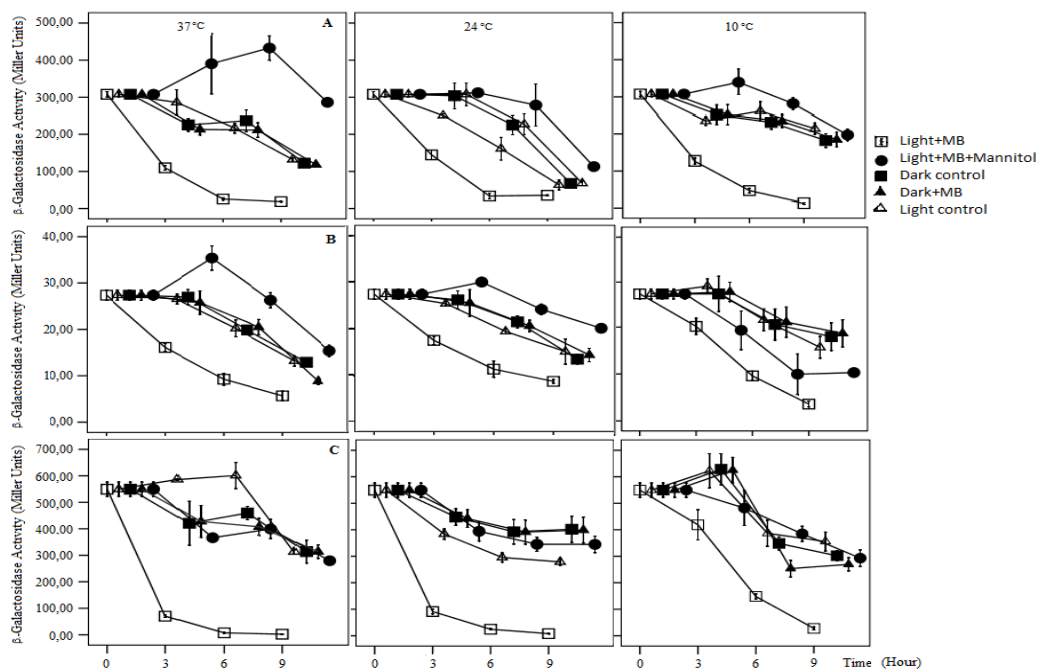


Fig. 2. Expression of *ompC* in wild type *E. coli* *EnvZ* and *pta* mutants under photooxidative stress at different temperatures in lake water. **A)** MH225 (wild-type *E. coli*) **B)** BW3345 (*envZ* *E. coli*) **C)** BW3602 (*pta* *E. coli*)

The effect of Mannitol on expression of porins under photooxidative stress in lake water: We compared the wild type and mutants with and without mannitol under photooxidative stress in lake water. The results showed that mannitol prevented a reduction in the expression of porin proteins during photooxidative stress. Mannitol had a greater effect *ompC* expression than on *ompF* expression (Fig. 1 and 2). The expression of *ompC* was more affected by photooxidative stress in lake water (Fig. 1 and 2). *ompF* expression in the wild type in the

light+MB microcosm decreased from 25 ± 0.9 to 3.6 ± 0.6 at 37°C . However, when mannitol was added to the light+MB microcosm, expression of *ompF* in the wild type was not significantly different from that without mannitol (from 25 ± 0.9 to 7.6 ± 0.7 , $P < 0.05$). Disruption of *envZ* had a slight effect on the expression of the *ompF*. The expression of *ompF* in *envZ*-deficient *E. coli* (from 36 ± 1.9 to 37.4 ± 3.1 at 37°C) was five times higher than that in the wild-type (at 37°C) after 9 h incubation with mannitol, and the results were similar at other temperatures (Fig. 1, $P < 0.05$). There was a significant level of EnvZ-independent *ompF* transcription under photooxidative stress in lake water containing mannitol. Mannitol was used as an antioxidant to protect against oxidative inactivation by radicals in the light microcosms. When mannitol was added to the lake water containing the wild-type, expression of *ompF* was not a serious improvement. Thus, *E. coli ompF* expression was independent of photooxidative stress in lake water, indicating that *envZ* and AcP do not play important roles in this process. OmpF synthesis in the *envZ* mutant was also higher than that in wild-type *E. coli*. Mannitol slowed the rate of decrease of OmpF porin synthesis in *envZ* and *pta* mutant under photooxidative stress.

When mannitol was added to the light+MB lake water, the OmpC synthesis decreased from 550 ± 27 to 280 ± 1.5 Miller units at 37°C , to 344 ± 31 at 24°C , and to 293 ± 31 at 10°C ($P < 0.05$). Thus, OmpC synthesis was affected by photooxidative stress to a greater extent than OmpF synthesis in lake water. Mannitol inhibited the reduction in OmpC synthesis under photooxidative stress. Mannitol also increased the synthesis of OmpC by all strains at 37°C compared with the controls. OmpC synthesis in the wild-type and *pta* mutants were higher than that in the absence of mannitol (Fig. 2). OmpC synthesis in the wild type increased at 3 h and 6 h in lake water containing mannitol. However, this increase was not observed in *envZ E. coli*. This suggests a relationship between mannitol and the expression of porin (especially EnvZ), because the production of OmpF and OmpC was higher than that in the dark controls, especially at 37°C . *ompF* expression increased in *envZ*-deficient mutants when mannitol was added, whereas *ompC* expression did not.

EnvZ possesses kinase and phosphatase activity and it controls the concentration of OmpR-P in the cell. EnvZ plays an important role under osmotic stress and entry of viable but non culturable (VBNC) [4, 34]. The current study found no direct relationship between EnvZ and porin control under photooxidative stress in lake water. However, there was a relationship between mannitol and EnvZ. The reason for this effect of mannitol is not known. However, *E. coli* may have a relationship between outer membrane permeability and mannitol transport system in cytoplasmic membrane [35], and may play a role of molecules such as EnvZ, AcP which control OmpR at this regulation. AcP can function as a phosphate donor for OmpR, and it regulates porin synthesis under certain conditions [6]. However, the role of AcP under photooxidative stress remains unknown. The current study showed that AcP plays no role in the photooxidative stress response in lake water. In a rich medium, OmpC synthesis was very high when the *pta* gene was mutated under certain conditions and nutrient broth [4, 14]. The initial level in lake water was also quite high. OmpC and OmpF porins are believed to work in an opposing fashion; however, the levels of both these porins can increase or decrease at the same time under certain conditions [22], such as those found in the situations tested in this study.

Mannitol is a hydroxyl scavenger that protects from oxidative stress [36]. Sabbahi *et al.* (2008) found that the survival of *S. aureus* under MB/light photooxidation conditions increased by about 27% in the presence of mannitol [37]. Chen *et al.* (2015) shown that wild type M5 strain of *E. coli* and a mutant L5 (*ahpCF katEG* mutant) strain cause DNA damage by chloro-benzoquinones in the presence of ferric ions [38]. In the same study, it was shown that this damage is much reduced in the presence of mannitol and ascorbic acid, thus protecting mannitol from ROS.

The photodynamic activity of MB is known to act by the type 1 mechanism (hydroxyl radicals) and also by the type 2 mechanism (singlet oxygen) [39]. The current study showed that porin synthesis (especially that of OmpC) was not greatly affected by photooxidation in the presence of mannitol. Thus, mannitol provided protection from photooxidative stress in lake water. However, there was also a relationship between porin expression and mannitol. The expression of *ompF* in wild-type *E. coli* was unchanged when mannitol was added. The synthesis of *ompF* in the *envZ* mutant was approximately five times higher than that in the wild-type in the presence of mannitol. The synthesis of *ompF* was suppressed in the wild-type by the EnvZ osmosensor. Synthesis of OmpC increased in the wild-type and *pta* mutant in the presence of mannitol, especially at 37°C . It is possible that the kinase activity of EnvZ is increased by mannitol, which also increases OmpR-P.

IV. CONCLUSION

The results showed that OmpF synthesis decreased independently of photooxidative stress in lake water, whereas decreases in OmpC synthesis were dependent on photooxidative stress in wild type *E. coli*. OmpC synthesis was regulated by photooxidative stress via an unknown mechanism. There was also a relationship between EnvZ and mannitol. The results of this study indicate that there is an unknown relationship between OmpC expression and photooxidative stress, and that there is also a relationship between the EnvZ osmosensor and mannitol.

ACKNOWLEDGMENTS

This article is a part of master thesis of Öznur AKTOP.

REFERENCES

- [1]. Pothula, K.R., Solano, C.J.F. and Kleinekathöfer, U. (2016) Simulations of outer membrane channels and their permeability. *Biochim. Biophys. Acta*, 1858, 1760-1771.
- [2]. Ghai, I. and Ghai, S. (2017). Exploring bacterial outer membrane barrier to combat bad bugs. *Infect. Drug Resist.*, 10, 261-273.
- [3]. Foo, Y. H., Spahn, C., Zhang, H., Heilemann, M. and Kenney, L.J. (2015). Single cell super resolution imaging of *E. coli* OmpR during environmental stress. *Integr. Biol.* 7, 1297-1308.
- [4]. Darcan, C., Özkanca, R., İdil, O. and Flint, K. P. (2009) Viable but non-culturable state (VBNC) of *Escherichia coli* related to EnvZ under the effect of pH, starvation and osmotic stress in sea water. *Pol. J. Microbiol.* 58, 307-317.
- [5]. De la Cruz, M.Á. and Calva, E. (2010). The complexities of porin genetic regulation. *J. Mol. Microb. Biotech.* 18 (1), 24-36.
- [6]. Flores-Valdez, M.A., Fernandez Mora, M., Ares, M.A., Giron, J.A., et. al. (2014). OmpR phosphorylation regulates ompS1 expression by differentially controlling the use of promoters. *Microbiology*, 160, 733-741.
- [7]. Chubiz, L.M. and Rao, C.V. (2011). Role of the mar-sox-rob regulon in regulating outer membrane porin expression. *J. Bacteriol.* 193 (9), 2252-2260.
- [8]. Dam, S., Pagès, J.M. and Masi, M. (2017). Dual regulation of the small RNA MicC and the quiescent porin OmpN in response to antibiotic stress in *Escherichia coli*. *Antibiotics*, 6, 33.
- [9]. Negrete, A. and Shiloach, J. (2017). Improving *E. coli* growth performance by manipulating small rna expression. *Microb Cell Fact*, 16, 198.
- [10]. Shimizu, K. (2017). Metabolic regulation and metabolic engineering for biofuel and biochemical. CRC Group Taylor Francis, ISBN: 13: 978-1-4987-6837-5.
- [11]. Utsunomia, C., Hori, C., Matsumoto, K. and Taguchi, S. (2017). Investigation of the *E. coli* membrane transporters involved in the secretion of d-lactate-based oligomers by loss-of-function screening. *J. Biosci. Bioeng.* 124 (6), 635-640.
- [12]. Jang, J., Hur, H.G., Sadowsky, M.J., Byappanahalli, M.N., Yan, T. and Ishii, S. (2017). Environmental *Escherichia coli*: ecology and public health implications—a review. *J. Appl. Microbiol.* 123, 570-581.
- [13]. Delihias, N. (2015). Discovery and characterization of the first non-coding RNA that regulates gene expression, *micF* RNA: A historical perspective. *World J. Biol. Chem.* 2015, 6 (4), pp. 272-280.

- [14]. İdil, O., Özkanca, R., Darcan, C. and Flint, K.P. (2010). *Escherichia coli*: Dominance of red light other visible light sources in establishing viable but nonculturable state. *Photochem. Photobiol.* 86, 104-109.
- [15]. Liu, X. and Ferenci, T. (2001). An analysis of multifactorial influences on the transcriptional control of *ompF* and *ompC* porin expression under nutrient limitation. *Microbiology*, 147, 2981-2989.
- [16]. Miller, H.J. (1992). *A Short Course in Bacterial Genetics*, New York, N.Y., USA, Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor.
- [17]. Bystritskaya, E., Stenkova, A., Chistuylin, D., Chernysheva, N., Khomenko, et. al. (2016). Adaptive responses of outer membrane porin balance of *Y. ruckeri* under different incubation temperature, osmolarity, and oxygen availability. *MicrobiologyOpen* 5 (4), 597–560.
- [18]. Darcan, C. and Aydın, E. (2012). *fur*- mutation increases the survival time of *Escherichia coli* under photooxidative stress in aquatic environments. *Acta Biol. Hung.* 2012, vol. 63 (3), pp. 399-409.
- [19]. İdil, O., Darcan, C. and Ozkanca, R. (2011). The Effect of UV-A and different wavelengths of visible Lights on survival of *Salmonella typhimurium* in seawater microcosms. *J. Pure Appl. Microbiol.* 5 (2), pp. 581.
- [20]. Muela, A., Seco, C., Camafelita, E., Arana, I., Orruno, M., Lopez, J.A. and Barcina, I. (2008). Changes in *Escherichia coli* outer membrane subproteome under environmental conditions inducing the viable but nonculturable state. *FEMS Microbiol. Ecol.* 64, 28-36.
- [21]. Darcan, C. (2012). Expression of OmpC and OmpF porin proteins and survival of *E. coli* under photooxidative stress in Black Sea water. *Aquat. Biol.* 17, 97-105.
- [22]. Özkanca, R., Şahin, N., Işık, K., Kariptaş, E., Flint, K.P. (2002). The effect of toluidine blue on the survival, dormancy and outer membrane porin proteins (OmpC and OmpF) of *S. typhimurium* LT2 in seawater. *J. Appl. Microbiol.* 92, 1097-1104.
- [23]. Collao, B., Morales, E.H., Gil, F., Calderón, I.L. and Saavedra C.P. (2013). OmpW is cooperatively upregulated by MarA and SoxS in response to menadione. *Microbiology*, 159, 715-725.
- [24]. Chou, J.H., Greenberg, J.T. and Demple, B. (1993). Posttranscriptional repression of *E. coli* OmpF protein in response to redox stress: positive control of the micF antisense RNA by the soxRS locus. *J. Bacteriol.* 175 (4), 1026-1031.
- [25]. Lundrigan, M.D. and Earhart, C.F. (1984). Gene *envY*: *E. coli* K-12 affecting thermoregulation of major porin expression. *J. Bacteriol.* 157, 262-268.
- [26]. Özkanca, R. and Flint, K.P. (2002). The effect of starvation stress on the porin protein expression of *E. coli* in lake water. *Lett. Appl. Microbiol.* 35, 533-537.
- [27]. Kenney, L.J. (2010). How important is the phosphatase activity of sensor kinases? *Curr. Opin. Microbiol.* 13, 168-176.
- [28]. Lo, J., Tol, T.V., Yeung, S. and Zou, K. (2014). EnvZ is not essential for the upregulation of OmpC following treatment with sublethal kanamycin in *Escherichia coli*. *JEMI* 18, 65-69.
- [29]. Shimizu, K. (2013). Metabolic regulation of a bacterial cell system with emphasis on *Escherichia coli* metabolism. *ISRN Biochemistry*, Article ID 645983, 47.
- [30]. Padilla-Vaca, F., Mondragon-Jaimes, V. and Franco, B. (2017). General aspects of two-component regulatory circuits in bacteria: domains, signals and roles. *Curr. Protein Pept. Sc.* 18 (10), 990-1004.

- [31]. Wolfe, A.J. (2016). Bacterial protein acetylation: new discoveries unanswered questions. *Curr. Genet.* 62 (2), 335-341.
- [32]. Darcan, C., Özkanca, R. and İdil, Ö. (2009). The role of RpoS, H-NS and AcP on the pH-dependent OmpC and OmpF porin expressions of *Escherichia coli* at different pH. *Afr. J. Biotechnol.* 8 (9), 1845-1854.
- [33]. Hui, A., Lai, G., Lam, J. and Wong, F. (2016). Development of a system to monitor *ompC* transcription in *Escherichia coli* using a green fluorescence protein reporter system. *JEMI.* 20, 26-31.
- [34]. Foo, Y.H., Gao, Y., Zhang, H. and Kenney, L.J. (2015). Cytoplasmic sensing by the inner membrane histidine kinase EnvZ. *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 118 (3), 119-129.
- [35]. Grisafi, P.L., Scholle, A., Sugiyama, J., Briggs, C., Jacobson, G.R. and Lengeler, J.W. (1989). Deletion mutants of the *Escherichia coli* K-12 mannitol permease: dissection of transport-phosphorylation, phospho-exchange, and mannitol-binding activities. *J. Bacteriol.* 171 (5), 2719-2727.
- [36]. Shen, B., Jensen, R.G. and Bohnert, H.J. (1997). Mannitol protects against oxidation by hydroxyl radicals. *Plant Physiol.* 115 (2), 527-532.
- [37]. Sabbahi, S., Alouini, Z., Jemli, M. and Boudabbous, A. (2008) The role of reactive oxygen species in *Staphylococcus aureus* photoinactivation by methylene blue. *Water Sci. Technol.* 58 (5), 1047-1054.
- [38]. Chen, Z., Zhou, Q., Zou, D., Tian, Y., Liu, B., Zhang, Y. and Wu Z. (2015) Chlorobenzoquinones cause oxidative DNA damage through iron-mediated ROS production in *Escherichia coli*. *Chemosphere*, 135, 379-386.
- [39]. Vecchio, D., Gupta, A., Huang, L., Landi, G., Avci, P., Rodas, A., Hamblin, M. R. (2015). Bacterial photodynamic inactivation mediated by methylene blue and red light is enhanced by synergistic effect of potassium iodide. *Antimicrob Agents Chemother.* 59, 5203-5212.

Araştırma Makalesi - Research Article

Türkiye Florasından Toplanmış *Festuca L.* Genotiplerinde Morfolojik-Agronomik Varyasyon

Medine ÇOPUR DOĞRUSÖZ^{*1}, Ahmet TAMKOÇ²

Geliş / Received: 28/08/2019

Revize / Revised: 23/10/2019

Kabul / Accepted: 23/10/2019

ÖZ

Bu çalışma, Türkiye florasından toplanmış beş *Festuca* türüne ait toplam 497 genotipte morfolojik ve agronomik özelliklerin varyasyonu değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında toplanan tohumlar ve köklü bitkiler, serada saksılara ekilmiş ve daha sonra fidanlar Konya'da 2015 yılında 0.5m x 0.5m dikim aralıkları ile araziye aktarılmıştır. *Festuca* taksonundan 2016 yılında alınan morfo-agronomik gözlemler çim kalitesi, renk, yaprak dokusu, yoğunluk, sonbahar büyüme şekli, bitki boyu, yaprak genişliği, yaprak boyu, salkım boyu, son boğum uzunluğu, bitki başına tohum verimi ve 1000 tane ağırlığıdır. Bazı görsel özelliklerin (çim kalitesi, renk, yaprak dokusu) değerlendirilmesinde 1-9 skalası kullanılmıştır. Sonuçlara göre, *F. arundinacea* en yüksek çim kalitesine (6.90), renk (5.75), yaprak dokusu (3.03) ve yaprak genişliğine (2.79 mm) sahip olmuştur. En ince yaprak dokusu *F. ovina'* da tespit edilirken, en kısa bitki boyu *F. valesiaca'* da ve *F.* en düşük tohum verimi *pratensis'*te saptanmıştır. İncelenen özellikle göre *Festuca L.* türlerinde yüksek CV değerlerinin oluşması tür içi ve türler arası çeşitliliğin yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum *Festuca* cinsinde ki seleksiyon ve ıslah çalışmalarında büyük avantaj sağlayabilir.

Anahtar Kelimeler- *Festuca*, Varyasyon, Bitki Boyu, Çim Kalitesi, Tohum Verimi.

¹*Sorumlu yazar iletişim: medine.copur@bozok.edu.tr (<https://orcid.org/0000-002-9159-1699>)
Tarla Bitkileri Bölümü, Yozgat Bozok Üniversitesi, Yozgat.

²İletişim: atamkoc@selcuk.edu.tr (<https://orcid.org/0000-002-8343-9101>)
Tarla Bitkileri, Selçuk Üniversitesi, Konya.

Morpho-Agronomic Variation in *Festuca* L. Genotypes from Turkey Flora

ABSTRACT

In this study, a total of 497 taxon and five species of *Festuca* genus from Turkey flora were evaluated for morpho-agronomic variation. The collected seeds and rooted plants were sown to pots in greenhouse and then seedlings were transferred to field by 0.5m x 0.5m spaces in 2015 in Konya. In 2016, Morpho-agronomic observations of *Festuca* taxon were turf quality, color, leaf tissue, density, autumn growth type, plant height, leaf width, leaf length, cluster height, last node height, seed yield per plant and 1000 seed weight. Scales 1-9 were used to evaluate some visual characteristics (turf quality, color, leaf texture). According to the results, *F. arundinacea* had the highest turf quality (6.90), color (5.75), leaf tissue (3.03), leaf width (2.79 mm). The thinnest tissue was detected in *F. ovina* while the shortest plant height in *F. valesiaca* and the lowest seed yield in *F. pratensis*. Most of the investigated parameters showed high CV which highlighted the existence of high in-species and inter-species variation of *Festuca* L. in Turkey. This case may provide a great advantage in breeding and selection studies on *Festuca* genus.

Keywords- *Festuca*, Variation, Plant Height, Turf Quality, Seed Yield.

I. INTRODUCTION

The *Festuca* is the largest genus within the *Pooideae* subtribe of the *Poaceae* family, and contains over 400 species [1,2]. Species of *Festuca* vary in morphology, with cosmopolitan distribution and it is an important component of grass ecosystems of the temperate zone. Turkey is one of the richest and interesting countries in the world in respect to *Festuca* genus, as previously noted in other resources. Turkey has floristic attraction for *Festuca* with the 52 species and, this richness is creating great genetic potential for breeding [3].

Festuca L. is a widely used in temperate regions both turf and forage grass, with many known species [4]. Also, *Festuca* species are important for erosion control in mountainous areas as well as forage grasses for animals [5]. In this respect, *F. arundinacea* (tall fescue), is one of the most agriculturally important species of *Festuca* genus was used in land reclamation projects during the “Dust Bowl” period of the 1930s in the United States [6]. Tall fescue with broad-leaved is used widely for green forage as well as conservation purposes and turf [7]. It has high yield stability and adaptation to different environments [8]. Meadow fescue (*F. pratensis*) has many positive traits such as tolerance to abiotic and biotic stresses, good persistence and adaptation to grazing and frequent cutting and high nutritive quality. Sheep fescue (*F. ovina*), another important species of *Festuca* L., its early grow and vigorous root system make it competitiveness with other grasses and, it is fairly resistant to drought and trampling by animals [9,10]. Sheep fescue is also tolerant to frequent grazing because of their growth characteristics and broad temporal adaptation on rangelands. There have been many studies on the morphological variation in the diverse species of the *Festuca*, especially on the leaves due to high variation from fine to broad [11]. Same authors studied on *F. pratensis*, *F. arundinacea*, *F. rubra* and *F. ovina* collected from various locations of Turkey found that thousand seed weight were 2, 2, 1.2 and 0.7 g, and plant height between 40-100, 120-150, 40-90 and 10-60 cm respectively in the studied species. [12] Previously, 100-160 cm plant height, 18-24 cm cluster height, 2.2-2.49 g thousand seed weight were measured on the *F. arundinacea* [13] In *F. ovina* subspecies, 20 – 50 cm plant height, 0.8-1.0 g thousand seed weight were noted, [14] It was reported that turf grass traits of *F. arundinacea* were 4.11 to 6.97 for leaf tissue, 6.47 to 6.90 for color, 6.94 to 8.36 for turf quality and 7.93 to 8.98 for thinning (1-9 scale).

This natural species or genotypes are inherently diverse because of adaptation to many climates and locations over many years. Many of new varieties were developed by the selection of promising genotypes from natural fields. In this case, understanding morphologic diversity of certain species is not only useful in addressing the evolutionary process, but also a prerequisite for efficient use of genetic resources in breeding programs. Also, interest in the genetic structure of natural populations of grass species has been increased in the last few years due to the necessity of broadening the knowledge of genetic variations in Turkey.

Present study was performed to identify some morpho-agronomic characteristics in 5 *Festuca* species collected from Turkey, especially uses in the evaluation of turf grass.

I. MATERIAL AND METHOD

In the present research, 5 *Festuca* species consisted from the project of coded with “TUBITAK 113O919” in 2014 were used. A total of 497 *Festuca* L. genotype were formed by 130 of *F. arundinacea* Schreb., 217 of *F. ovina* L., 27 of *F. pinifolia* (Hack. ex Boiss) Bornm., 46 of *F. pratensis* Huds., and 77 of *F. valesiaca* Schleich. ex Gaudin. Their rooted plants and seeds were collected from 13 Cities (Ankara, Cankiri, Corum, Yozgat, Eskisehir, Afyon, Konya, Aksaray, Nigde, Karaman, Kirsehir, Kayseri, Kirikkale, Sivas, Mersin and Antalya) of Turkey.

The collected seeds and the rooted plants were sown to pots in greenhouse and then they were transferred to field by 0.5m x 0.5m spaces in 2015 in Konya. The soil at the experimental site taken 30 cm depth is classified as clay-loam with pH: 7.34, low organic matter (1.82%), medium P₂O₅ (6.07 kg da⁻¹) and high K₂O (201.77 kg da⁻¹) content. Annual rainfall, average temperature and moisture are 330 mm, 11.8 °C and 54.8 %, respectively in the experimental site in 2016. In the trial regular turf maintenance techniques were carried out such as irrigation, fertilization, weed control and cutting. The data for investigated characteristics was collected in 2016 during the period from flowering to seed maturity. These characteristics are turf quality (1-9 scale), color, leaf tissue (1-9 scale), density (1-9 scale), autumn growth type (1-9 scale), plan height (cm), leaf width (mm), leaf length (cm), cluster height (cm), last node height (cm), seed yield per plant and 1000 seed weight. In

scale 1-9, 1 refers to lowest or bad while 9 to the best or the highest value [15,16]. The data was evaluated separately for each species and statistically analyzed in SPSS version 20.0.

II. RESULTS AND DISCUSSION

Mean values and some statistical data of detected morpho-agronomic characteristics in the genotypes of *F. arundinacea* Schreb., *F. ovina* L., *F. pinifolia* (Hack. ex Boiss) Bornm., *F. pratensis* Huds. and *F. valesiaca* Schleich. ex Gaudin were given in Table 1,2,3,4 and 5. Average of the turf quality was similar as 6-7 (well) almost in all species. But, the highest turf quality was determined in *F. arundinacea* (6.90) genotypes and the lowest turf quality was appointed in *F. pratensis* (6.76) genotypes. Although the coefficient of variation was similar all species, the highest CV content was examined in *F. ovina* L. (12.66%) genotypes. The color property determined by 1-9 scale, *F. arundinacea* genotypes have been darker color than the other species. The color property is fairly importance in breeding trials because the color may vary depending on the turf grass (Table 1).

Table 1. Mean, minimum, maximum values, standard deviation (Sd) and coefficient of variation (CV) for the turf quality and color in examined *Festuca* L. species

Species	n	Turf quality (1-9)					Color (1-9)				
		Mean	Min.	Max.	Sd.	CV(%)	Mean	Min.	Max.	Sd.	CV(%)
<i>F. arundinacea</i>	130	6.90	5.00	8.00	0.83	12.09	5.75	1.00	9.00	1.29	22.50
<i>F. ovina</i>	217	6.82	4.00	9.00	0.86	12.66	5.44	2.00	8.00	1.34	24.69
<i>F. pinifolia</i>	27	6.78	6.00	8.00	0.75	11.08	5.07	3.00	8.00	1.44	28.36
<i>F. pratensis</i>	46	6.76	5.00	8.00	0.85	12.54	5.39	3.00	8.00	1.29	23.94
<i>F. valesiaca</i>	77	6.81	5.00	9.00	0.83	12.16	5.22	3.00	8.00	1.22	23.30

Table 2. Mean, minimum, maximum values, standard deviation (Sd) and coefficient of variation (CV) for the leaf tissue and density in examined *Festuca* L. species

Species	n	Leaf tissue (1-9)					Density (1-9)				
		Mean	Min.	Max.	Sd.	CV(%)	Mean	Min.	Max.	Sd.	CV(%)
<i>F. arundinacea</i>	130	3.03	1.00	8.00	1.13	37.41	5.89	1.00	8.00	1.53	25.90
<i>F. ovina</i>	217	2.46	1.00	6.00	1.17	47.72	5.62	1.00	8.00	1.54	27.33
<i>F. pinifolia</i>	27	2.48	1.00	5.00	1.28	51.67	5.44	2.00	8.00	1.72	31.54
<i>F. pratensis</i>	46	2.93	1.00	6.00	1.22	41.52	6.02	3.00	8.00	1.44	23.87
<i>F. valesiaca</i>	77	2.85	1.00	6.00	1.25	44.03	5.41	3.00	8.00	1.42	26.29

Leaf tissue and density are the characters related to the general appearance of plant and leaves. Leaf tissue of the species were ranged between 2.46 (*F. ovina*) and 3.03 (*F. arundinacea*) with a medium coefficient of variation. Average leaf tissue of *F. arundinacea* was thicker than other species while *F. ovina* was the thinnest. Average density of *F. pratensis* and *F. arundinacea* were determined by 6.02 and 5.89, respectively. It is also noteworthy to mention that these species may use as forage or in pastures. The lowest density was determined in *F. valesiaca* genotypes as a mean of 5.41. However, regarding to leaf tissue and density, the highest variation was determined in *F. pinifolia* (51.67, 31.54%) and *F. ovina* (47.72, 27.33 %) genotypes.

Table 3. Mean, minimum, maximum values, standard deviation (Sd) and coefficient of variation (CV) for the plant height and leaf width in examined *Festuca* L. species

Species	n	Plant height (cm)					Leaf width (mm)				
		Mean	Min.	Max.	Sd.	CV(%)	Mean	Min.	Max.	Sd.	CV(%)
<i>F. arundinacea</i>	130	38.81	15.00	95.00	13.10	36.59	2.79	0.50	10.00	1.57	56.42
<i>F. ovina</i>	217	32.82	5.00	79.00	14.29	43.54	1.80	0.50	3.00	1.07	29.49
<i>F. pinifolia</i>	27	35.00	8.00	94.00	19.03	54.38	2.25	0.50	4.00	1.02	45.36
<i>F. pratensis</i>	46	38.78	11.00	90.00	12.57	32.42	2.48	0.50	6.00	1.11	44.91
<i>F. valesiaca</i>	77	32.79	7.00	73.00	12.69	38.70	2.24	0.50	5.00	1.12	50.21

In the green areas, the thin-leaved and the short plants are preferred to reduce maintenance costs. In this context, mean plant height varied from 32.79 (*F. valesiaca*) to 38.81 cm (*F. arundinacea*) in fescue species. Furthermore, plant height up to 95 cm was recorded in *F. arundinacea* while it was as low as 5.00 cm in *F. ovina* genotypes. In terms of averages of leaf width, the lowest value was in *F. ovina* (1.80 mm) with minimum CV (29.49%), and the highest value was in *F. arundinacea* (2.79 mm) with maximum CV (56.42%).

Table 4. Mean, minimum, maximum values, standard deviation (Sd) and coefficient of variation (CV) for the leaf length and cluster height in examined *Festuca* L. species

Species	n	Leaf length (cm)					Cluster height (cm)				
		Mean	Min.	Max.	Sd.	CV(%)	Mean	Min.	Max.	Sd.	CV(%)
<i>F. arundinacea</i>	130	8.52	5.00	27.00	4.09	48.00	5.99	2.00	15.00	1.98	33.08
<i>F. ovina</i>	217	7.22	2.00	21.00	3.31	45.85	6.40	2.00	18.00	2.56	39.96
<i>F. pinifolia</i>	27	6.77	2.00	14.00	2.67	39.44	6.00	2.00	17.00	3.71	61.91
<i>F. pratensis</i>	46	7.33	3.00	18.00	2.53	34.52	5.94	3.00	13.00	2.34	39.39
<i>F. valesiaca</i>	77	6.92	2.00	15.00	3.43	49.59	6.42	3.00	14.00	2.77	43.14

Among these five fescue species, mean leaf length was varied between 6.77 (*F. pinifolia*) and 8.52 cm (*F. arundinacea*) and cluster height varied from 5.94 (*F. pratensis*) to 6.42 cm (*F. valesiaca*) (Table 4). All species had high coefficient variation for these characters, especially *F. valesiaca* (49.59%) and *F. pinifolia* (61.91%).

F. arundinacea has shown maximum value of plant height, leaf width and length as 38.81 cm, 2.79 mm and 8.52 cm, respectively. These results show that *F. pratensis* and *F. arundinacea* can be suitable as forage, while *F. valesiaca*, *F. ovina* and *F. pinifolia* as turf grass. Previously, this conclusion supported by [10]. However, each species should be evaluated separately due to high intra-species variation. In other words, each species can include genotypes suitable for use as both forage and turf grass.

Table 5. Mean, minimum, maximum values, standard deviation (Sd) and coefficient of variation (CV) for the last node height and seed yield per plant in examined *Festuca* L. species

Species	n	Last node height (cm)					Seed yield per plant (g)				
		Mean	Min.	Max.	Sd.	CV(%)	Mean	Min.	Max.	Sd.	CV(%)
<i>F. arundinacea</i>	130	19.54	6.00	39.00	6.32	34.11	1.85	0.95	3.40	0.67	36.47
<i>F. ovina</i>	217	19.44	7.00	63.00	9.02	46.39	1.45	0.25	6.83	1.36	93.79
<i>F. pinifolia</i>	27	18.10	7.00	45.00	8.73	48.24	1.22	0.29	2.60	0.89	72.61
<i>F. pratensis</i>	46	19.53	9.00	33.00	5.94	30.44	1.00	0.25	2.35	0.68	67.87
<i>F. valesiaca</i>	77	17.55	8.00	37.00	6.06	34.51	1.74	0.35	4.20	0.96	54.97

Last node height averaged between 17.55 (*F. valesiaca*) and 19.54 cm (*F. arundinacea*) and seed yield per plant varied from 1.00 (*F. pratensis*) to 1.85g (*F. arundinacea*) (Table 5). Mean 1000 seed weight ranged between 0.76 (*F. pinifolia*) and 1.64g (*F. arundinacea*) in *Festuca* L. Similarly the range of autumn growth type was between 4.87 (*F. pratensis*) and 5.60 (*F. arundinacea*) (Table 6). And, the maximum value of seed yield per plant was detected in *F. ovina* while the maximum 1000 seed weight was in *F. arundinacea*. However, mean seed yield per plant and 1000 seed weight were the highest in *F. arundinacea* with low CV (36.47 and 35.52%, respectively). The highest variation among the investigated characters was observed in seed yield per plant, especially in *F. ovina* with 93.79% CV (Table 5).

Table 6. Mean, minimum, maximum values, standard deviation (Sd) and coefficient of variation (CV) for the 1000 seed weight and autumn growth type in examined *Festuca* L. species

Species	n	1000 seed weight (g)					Autumn growth type (1-9)				
		Mean	Min.	Max.	Sd.	CV(%)	Mean	Min.	Max.	Sd.	CV(%)
<i>F. arundinacea</i>	130	1.64	0.82	3.24	0.58	35.52	5.60	3.00	9.00	1.72	30.69
<i>F. ovina</i>	217	1.02	0.05	2.50	0.46	44.91	5.03	1.00	9.00	1.85	36.74
<i>F. pinifolia</i>	27	0.76	0.34	1.35	0.28	36.48	5.46	1.00	9.00	2.18	39.99
<i>F. pratensis</i>	46	0.82	0.38	1.38	0.39	48.12	4.87	3.00	7.00	1.77	36.32
<i>F. valesiaca</i>	77	0.94	0.49	2.18	0.39	41.35	5.21	3.00	9.00	1.76	33.83

The fescue species exhibited high variation for most of the studied traits, which all had a coefficient variation of higher than 10%. This variation can be attributed to the ecological and genetic factors. Also, due to outcrossing in all the species this results are expected as reported many authors [7,9,11,12,13,14] who are study with grass species collected from natural land. The high variation may give an alternative to select better samples and a contribution to success in breeding.

III. CONCLUSION

This research, a total of 497 *Festuca* L. genotypes that are consisted from five different species presented quite more variations for the investigated characteristics. As a result of this study, it was highlighted the existence of variability in-species and inter-species and once again reveals the genetic diversity of Turkey in terms of *Festuca* L.. According to the results of the parameters examined, totally 34 *Festuca* L. genotypes which are 4 *F. arundinacea*, 20 *F. ovina*, 1 *F. pratensis*, 1 *F. pinifolia* and 8 *F. valesiaca* were determined to be superior to use turf grass. However, owing to dominant effects of environment factors on perennial plants, it is fair that the investigated characteristics in the study should be collected again in the following years to stability and reliability.

ACKNOWLEDGEMENT

This study has been designed from the Medine COPUR DOGRUSOZ doctoral thesis and, we thank TUBITAK for supports in the collection of plant materials with 1130919 project.

REFERENCES

- [1] Clayton, W.D. & Renvoize, S.A. (1986). Genera Graminum: Grasses of the world. In: Cope TA (ed) Kew Bulletin Additional Series 13, *Royal Botanic Gardens*, Kew, London, pp 1–389.
- [2] Watson, L. & Dallwitz, M.J. (1992). *The Grass Genera of the World*. CAB International, Wallingford, UK.
- [3] Guner, A. (2012). *Turkey List of plants, vascular plants*. ANG vakfi. S 74-79.
- [4] Ianniello, D. (2011). *Information for Growing a nice, green Richmond lawn*. <http://www.omlawncare.com/careguide.html>. 24 February 2011.

- [5] Namaganda, M., Lye, K.A., Friebe, B. & Heun, M. (2006). AFLP-based differentiation of tropical African *Festuca* species compared to the European *Festuca* complex. *Theor Appl Genet* 113:1529- 1538.
- [6] Schardl, C.L. & Leuchtman, L. (2005). The fungal community: its organization and role in the ecosystem. In: Dighton J, Jr JFW, Oudemans P (eds) *The Epichloë endophytes of grasses and the symbiotic continuum*. Third Edition. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp 475-503
- [7] Collins, M. & Hannaway, D.B. (2003). *Forage-related animal disorders. 'Forages volume I: An introduction to grassland agriculture' In: Barnes, Nelson, Collins, Moore (Eds) 6th ed. Iowa State University Press. Ames. IA.*
- [8] Al-Ghumaiz, N.S. (2006). *Evaluation of the persistence and productivity of perennial cool season grasses and clovers grown in monoculture and binary mixtures in Michigan*. Ph.D Dissertation , Michigan State University, East Lansing, MI, USA.
- [9] Ruummele, B.A., Wipff, J.K., Brilman, L. & Hignight, K.W. (2003). *Fine-leaved Festuca species, in Turfgrass Biology, Genetics, and Breeding*, Casler, M.D. and Duncan, R.R. Eds., Wiley, Hoboken, NJ.
- [10] Monsen, S.B., Richard, S. & Shaw, N. (2004). Grasses chapter 18. *USDA Forest Service Gen Tech Rep RMRS-GTR-136: 295-424.*
- [11] Ayan, I. & Acar, Z. (2009). Fescue species (*Festuca* L.). Forage crops – legumes family. Cilt III, *Ministry of Agriculture and Rural Affairs*, İzmir, p: 89-98.
- [12] Dzyubenko, N.I. & Dzyubenko, E.A. (2011). Crops, *Festuca arundinacea* Schreb. - Tall fescue. www.agroatlas.ru/en/content/cultural/Festuca_arundinacea_K/.
- [13] Peeters, A. (2011). Ryegrass. www.fao.org/ag/AGP/agpc/doc/GBASE/data/pf000449.htm.
- [14] Erasik, T. (2014). *Investigations on the Turf Quality of Some New Tall Fescue (Festuca arundinacea) Cultivars in Mediterranean Ecology*. Ege University, MSc in Field Crops, İzmir.
- [15] Anonymous. (2002). *International Union for the Protection of New Varieties of Plants (UPOV) Guidelines for the Conduct of Test for Distinctness, Homogeneity any Stability*.
- [16] Anonymous. (2005). *United States Department of Agriculture (USDA), Agricultural Research Service, National Plant Germplasm System, National Turfgrass Evaluation Program (NTEP) (USA)*.

Araştırma Makalesi - Research Article

Kalça Protezlerinde Oluşan Aşınmanın Femur Kas-İskelet Sistemi Tabanlı Sonlu Elemanlar Analizi ile İncelenmesi

Erkan BAHÇE^{1*}, Derya KARAMAN², Mehmet Sami GÜLER³

Geliş / Received: 27/08/2019

Revize / Revised: 18/11/2019

Kabul / Accepted: 17/12/2019

ÖZ

Kalça protez kullanımı artan ortalama yaşam süresine ve nüfusa bağlı olarak gün geçtikçe artmaktadır. Üstün klinik başarıya rağmen aşınmaya bağlı olarak kalça protezlerinin gevşemesi ve ağrılı süreçlerin tekrar başlaması beklenen bir durum haline gelmiştir. Bunların engellenebilmesi için yapılan çalışmalar in vitro ortamlarda test edilerek sağlık alanında gelişmeler kaydetmektedir. Bu makalede de kalça protezlerinde ki in vitro test koşullarını daha kısa sürelerde sağlamak amacıyla kas-iskelet simülasyonu tanımlanan Sonlu Elemanlar Yöntemi ile analizler gerçekleştirildi. Bunun için erişkin hastaya ait femur kemiği, bu kemiğe uygun kalça protezi ve 172 adet kas birim yük değeri kullanıldı. Yapılan analizler sonucunda kas sistemlerinin uygulanması aşınma derinliğini ve gerilmeleri azalttığı belirlendi.

Anahtar Kelimeler- *Femoral Stem, Aşınma, Ti6Al4V, Sonlu Elemanlar Yöntemi*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: erkan.bahce@inonu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-5389-5571>)

İnönü Üniversitesi, Makine Mühendisliği, Malatya, TÜRKİYE,

²İletişim: deryakaraman@ktu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-5371-9332>)

Karadeniz Teknik Üniversitesi, Makine Mühendisliği, Trabzon, TÜRKİYE, 61080

³İletişim: mehmetamiguler@odu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-0414-7707>)

Ordu Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Ordu, TÜRKİYE, 52200

Investigation of Wear in Hip Prosthesis by Finite Element Analysis Based on Femur Musculoskeletal System

ABSTRACT

The use of hip prostheses increases with increasing average life expectancy and population. In spite of the superior clinical success, loosening of the hip prostheses and the resumption of painful processes due to abrasion have become expected. In order to prevent this, the studies carried out in vitro have been tested in the field of health. In this article, in order to provide the in vitro test conditions in hip prostheses in shorter times, analyzes were performed by Finite Element Method which defined musculoskeletal simulation. For this purpose, femoral bone of adult patient, hip prosthesis and 172 muscle unit load value were used. As a result of the analysis, it was determined that the application of muscle systems decreased the depth of wear and tensions.

Keywords- Femoral Stem, Wear, Ti6Al4V, Finite Element Method

I. GİRİŞ

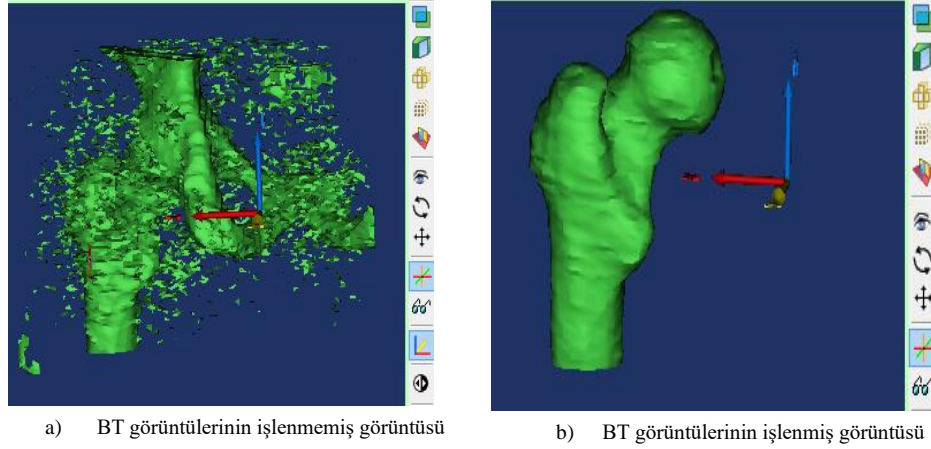
Kalça protez operasyonlarında osteorite uğramış kalça eklemine temizlenerek yerine yapay kalça eklemine yerleştirilmesi ile hastanın yaşamına aynı şekilde devam etmesi hedeflenmektedir. Kalça protezlerindeki klinik başarıya rağmen hastaların revizyon operasyonlarına ihtiyaç duymadan kalça protezlerinin kullanımı oldukça düşüktür. Bunun nedeni olarak genellikle hastanın kemik dokusundaki bozulmalar, protez malzemelerinin insan vücuduna uyumu ve yük altında farklı davranışlar göstermesi ifade edilmektedir [1,2]. Özellikle protez tasarımlarından ve cerrahi operasyonun uygulama yönteminden kaynaklı farklı yüklenme durumlarının oluşması protezlerin kullanım ömürlerini azaltmaktadır [3].

Femur stemlerinde yüklenme, hasta bacak dengesini ve yumuşak doku dengelemesinin ayarlanmasında etkili olmakla beraber oluşturduğu yüksek gerilmeler yüzeyde çatlaklara veya korozyona yol açmaktadır [4,5]. Bununla birlikte femur kemiği içine yerleştirilen metalik sap, oluşabilecek fazla mekanik gerilmeler karşısında kemik dokusunun erimesine yol açabilecek doğal kuvvet/gerilme dağılımının değişmesine ve protezin gevşemesine neden olmaktadır. İstenmeyen durumların ortadan kaldırılması için literatürde stem bileşenlerinin tasarım ve malzeme özelliklerinin incelenmesi için birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların çoğu, güvenilirliği ispatlanmış ve uzun vadeli sonuçların kısa sürelerde elde edilmesine yardımcı olan sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir [6]. Colic ve ark. [7] 2,5 – 6,3 kN aralığında değişken yükler altında parsiyel kalça protezlerinde gerilme alanı değişikliğinin implant stabilitesinde sorunlara yol açtığını sonlu elemanlar analizi ile ifade etmişlerdir. Arabnejad ve ark. [8] tamamen gözenekli bir yapıya sahip femoral stem bileşeninin düz femoral stem ile karşılaştırmasını sonlu elemanlar yöntemi kullanarak incelemişlerdir. Gerilmelerin ve kemik kaybının azaltılması için gözenekli yapıların kullanılabilirliğini ifade etmişlerdir. Brand ve ark. [9] kalça protez femoral stem bileşenlerinin sabitlemesinde farklı bir yöntem olan vidaların, stabiliteye etkisinin incelenmesi amacıyla ANSYS ile yapılan analizlerde maksimum gerilmelerin stem boyun kısmında yoğunlaştığını tespit etmişlerdir. Kumar ve George [10] çimentosuz kalça protezlerinin stabilitesini sağlamak ve gerilme dağılımlarını incelemek amacıyla sonlu elemanlar analizi ile yaptıkları çalışmada sayısal veriler oluşturmuşlardır. Ashkanfar ve ark. [11] femoral stem bileşeninin konik kısmındaki aşınmayı incelemek amacıyla sonlu elemanlar analizi gerçekleştirmişlerdir. Pürüzsüz konik ve muylulu yüzeylerin stemlerde daha iyi sabitleme sağlayacağını ve hacimsel aşınma oranlarını azaltacağı sonucuna vardıklarını belirtmişlerdir. Westerman ve ark. [12] femoral stemlerinin yürüme veya tökezleme durumundaki yorulma dayanım özellikleri için in vitro testler gerçekleştirmiş ve elde edilen verileri sonlu elemanlar analiz verileri ile karşılaştırmıştır.

Yapılan çalışmaların çoğunda stabilite ve yük dağılımının incelenmesi ve bunların protez gevşemesine olan etkileri belirtilmiştir. Nitekim analizlerdeki tahmini sonuçların gerçek veriler ile desteklendiği ifade edilmektedir [13,14]. Bunların yanında protezlerdeki malzeme aşınmaları, stemin gevşemesine neden olmaktadır. Ani darbeli hareketlerde veya müsaade edilebilir hareket açı değerlerinin aşılması durumunda sürtünmeye bağlı olarak aşınmalar gerçekleşebilmektedir. Aşınmalar yüzey özelliğinin bozulmasına, vücut ortamına aşınma partiküllerinin salınmasına, dengenin bozulmasına ve metal iyon salınımının gerçekleşmesine neden olmaktadır [15]. Bunların incelenmesi ve engellenmesi için kalça protez bileşenlerinin eklem konumuna göre değerlendirilmesi günümüzde oldukça dikkat çekmektedir. Bu çalışmada da femoral stem bileşeninin aşınma davranışlarının incelenmesi amacıyla kalça eklemine kas ve tendonlarının etkisi göz önünde bulundurularak sonlu elemanlar analizlerinin yapılması amaçlanmaktadır.

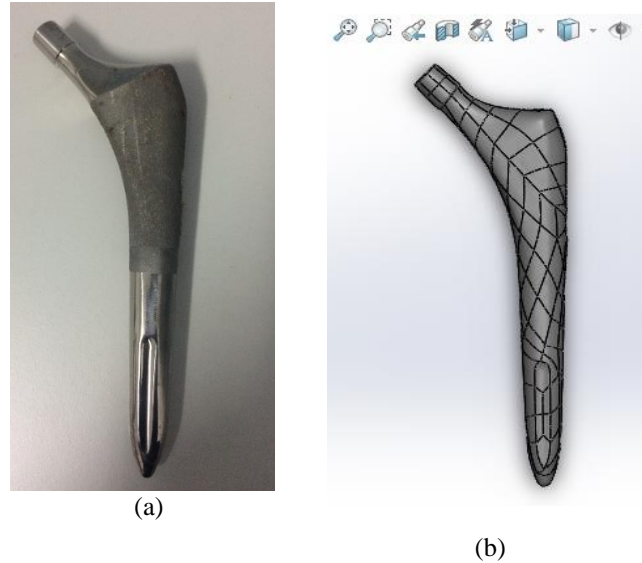
II. MATERYAL VE METOT

Bu çalışma da analizler için sağ bacağı ait femur kemiği ve bu kemiğe uygun yerleşebilecek femoral stem ve femoral baş kullanıldı. Özel bir hastaneden alınan hastaya ait BT verileri ile kemik yapısının 3 boyutlu modeli için görüntü işleme programı olan MIMICS (Materialise's Interactive Medical Image Control System) kullanıldı. MIMICS, 2 boyutlu tomografi ve MRI görüntülerinin DICOM (Digital Imaging and Communications in Medicine) formatında okuyarak 3 boyutlu hale getiren bir bilgisayar yazılımıdır (MIMICS 2017). Hastanın kalça eklem BT görüntülerinin MIMICS programına aktarılması hali şeklindeki gibidir (Şekil 1a). Kemik yapısının istenen CAD modeli için her görüntü katmanındaki boşluklara mask komutu ile doldurmalar yapıldı (Şekil 1b).



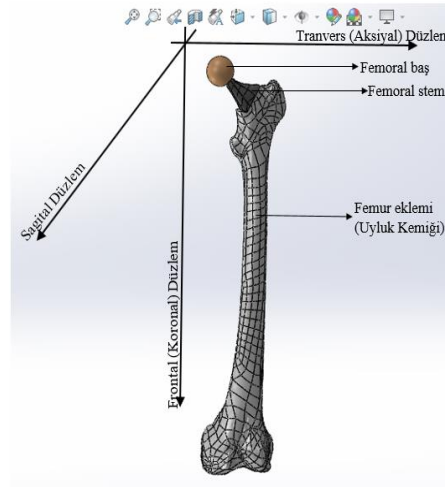
Şekil 1. MIMICS yazılımı ile Femur ekleminin 3 boyutlu modelinin oluşturulması

Hastanın revizyon operasyonu sonrası elde edilen 183 mm gövde uzunluğuna ve 40 mm boyun uzunluğuna sahip femoral stem, Sonlu Elemanlar Analizi sonucu elde edilecek verilerin karşılaştırılması için kullanıldı (Şekil 2a). Analizlerde kullanılacak katı modellerin doğruluğunu sağlamak amacıyla stem bileşeninin 3 boyutlu modeli DAVID tarayıcı ile 1° hassasiyetinde elde edildi (Şekil 2b). Bunun yanında analiz için kullanılacak femoral başın katı modeli 28 mm çapına göre oluşturuldu.



Şekil 2. (a) Revize operasyonu sonrası çıkarılan Femoral stem bileşeni ve (b) CAD modeli

Elde edilen 3 boyutlu modeller, kalça protez cerrahi operasyonundaki uygulanan kesilere, boşluklara ve konuma göre birebir uygulanarak montajı gerçekleştirildi (Şekil 3). Tüm simülasyon modelinde çimentolu kalça protezi kullanılacağı için stem ile femur kemiği arasındaki boşluk sıfır olarak kabul edildi. Montajda kalça ekleminin altı ana hareketindeki yük ve kısıtlamaların uygulanması için 172 adet kas ünitesi kullanıldı. Kas birim yüklerinin kullanımı ile in vitro test koşullarının sağlanması ve buna göre analizlerin gerçekleştirilmesi daha doğru ve gerçekçi simülasyonu sağlamaktadır [16].



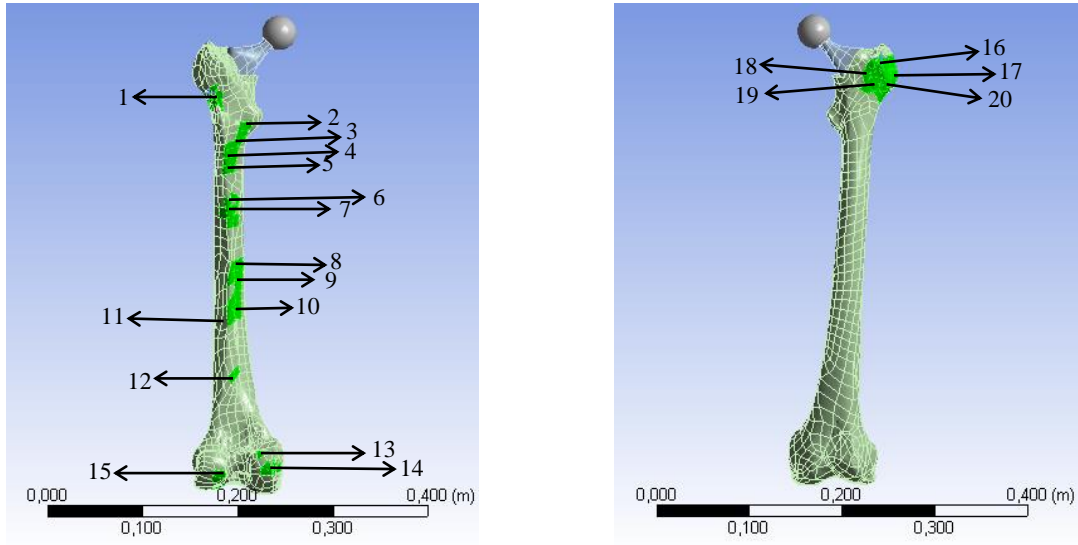
Şekil 3. Femur kemiğine protezlerin montajı

Sonlu Elemanlar Analizi için yapılan montaj ANSYS yazılımına aktarıldı ve montajdaki parçalara Tablo 1’de ifade edilen mekanik özellikler tanımlandı. Yükleme için kalça protezlerinin test edilmesi amacıyla belirlenen ISO 14242-1 Nolu standartta belirtilen maksimum 3000 N ve kas birim yüklemeleri kullanıldı. 3000 N’luk yükleme değeri femur kemiğinin uç kısmının sabit kabul edilmesi ile femur baş kısmından frontal düzlem ile aynı doğrultuda olmak şartı ile analizler gerçekleştirildi. Kas birim yükleme değerleri insan kalça eklemine göre konumlandırılarak yükleme sagittal düzleme dik olarak uygulandı [17]. Yüzeyler de oluşacak kayma gerilmesi, malzemelerin mekanik özelliklerinin maksimum değerlere göre değerlendirildi.

Tablo 1. Test edilen numunelerin mekanik özellikleri [18]

Biyomateriyaller	Elastik Modül (GPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Yorulma Dayanımı (MPa)	Poisson Oranı
Femur Kemği (Yüksek Basınçta)	15.2	114	150c/90t	30-45	“0.6
CoCrMo	210-253	448-841	655t	207-950	0.3
Ti6Al4V	116	897-634	965t	620-689	0.342

Analizlerde kullanılacak kas birim yüklemeleri kas-iskelet simülasyon yöntemine göre tanımlandı ve bu tanımlama Şekil 4’de gösterildiği gibidir. Femur kemiğinde sabitleme ve yükleme olarak görev alan bu kaslar Tablo 2’de ifade edilmiştir.



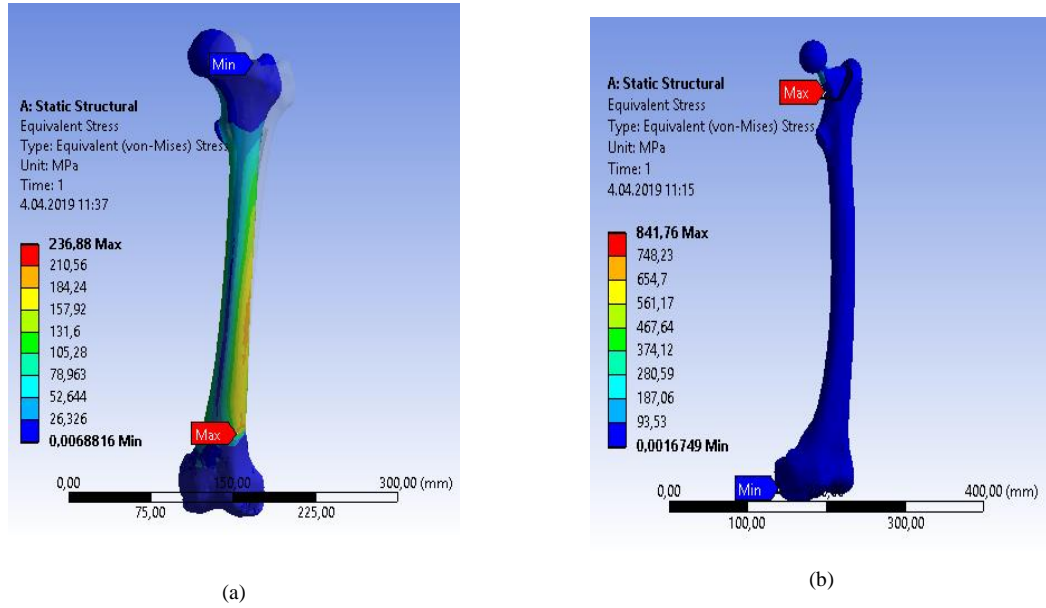
Şekil 4. Kas ve tendonların konum ve yük noktaları: (a) önden görünüm ve (b) arkadan görünüm.

Tablo 2. Analizde tanımlanan femur kemiğine etki eden kaslar [19]

Kaslar	Tanımlanan numaralar
Abductor brevis proximal	3
Adductor brevis distal	4,6
Adductor brevis mid	7
Adductor longus	8,9,10
Biceps femoris caput breve	11,12
Gastrocnemius lateralis	14
Gleatus medius anterior	16,17,18,19
Gleatus minimus mid	20
Iliacus lateralis	2
Diz kısıtlama reaksiyonu	15
Obturator externus inferior	1
Pectineus	5
Sartorius Distal	13

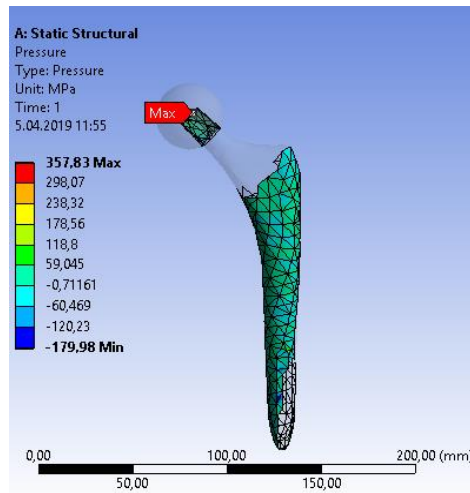
III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Protezlerin kemikteki gerilme dağılımı üzerindeki etkisini tahmin etmek için sonlu elemanlar analizi uygulandı ve eşdeğer gerilmelerdeki farklılıklar değerlendirildi (Şekil 5). Femur kemiğinde maksimum 236,8 MPa eşdeğer gerilmesi ve bununla birlikte sünger benzeri yapısından dolayı yer değiştirmeler görüldü (Şekil 5a). Protez yerleştirilmiş femur kemiğinde ise oluşan maksimum 841,7 MPa eşdeğer gerilmesinin oluştuğu gözlemlendi (Şekil 5b).



Şekil 5. Femur kemiği ve protez yerleştirilmiş femur kemiğinin sonlu elemanlar analizi

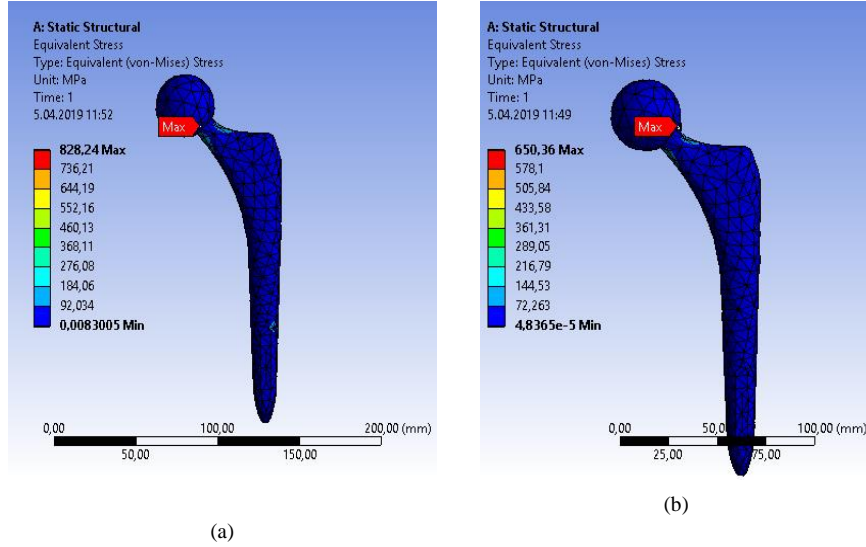
Yapılan analizlerde vücut ortamının birebir simüle edilmesi amacıyla tanımlanan kas birim değerleri ile stabilizeyi ve bacak dengesinin korunması sağlandı. Ayrıca bu kas birim yük değerlerinin kemiğe gelen yüklere karşı sönümleyici bir etkiye sahip olduğu belirlendi. Bu değerlerin tanımlanması ile gerçekleştirilen analiz sonuçlarında femur kemiğinde gerilme değerlerinin ve oluştuğu bölgelerin protezin yerleştirilmesi ile değişiklik gösterdiği Şekil 5’de görülmektedir. Bunun sebebi vücut konumu itibariyle dik gelen yükü, süngerimsi yapıda olan kemiğin yerine metal implantın taşımasıdır. Basınç dağılımında daha çok protezin kemiğe temas eden bölgelerinde ve femoral stem boynunda oluştuğu görüldü (Şekil 6).



Şekil 6. Kalça protezinde gerçekleşen temas basıncı

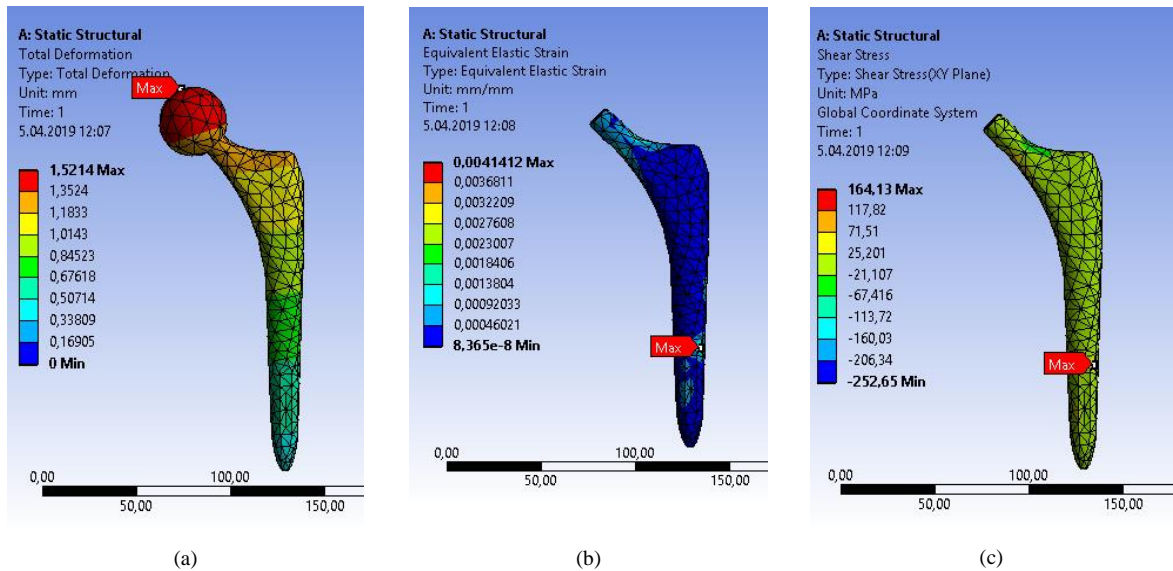
Femoral stem bileşenlerinde gerçekleşen gerilmelerin kas birim değerlerinin tanımlanmasıyla değiştiği belirlendi (Şekil 7). Kas birim yük değerlerinin tanımlanmadığı analiz sonucunda maksimum 828,24 MPa eşdeğer gerilme oluşurken tanımlanan analizde maksimum 650,36 MPa eşdeğer gerilme oluştuğu görüldü.

Oluşan bu maksimum gerilme değerleri ise her iki analiz sonucunda stem boyun kısmında birbirine göre yakın bölgelerde olduğu tespit edildi.



Şekil 7. (a) Kas birim yük değerlerinin tanımlanmadığı, (b) Kas birim yük değerlerinin tanımlandığı analiz sonuçları

Gerilme değerlerinin azalmasının yanında deformasyonun derinlik değerinde nispeten bir azalma görüldü (Şekil 8a). Daha çok femoral başta olduğu görülen deformasyon derinliği stem bileşeninin konik bölgesinde yoğunlaşmıştır. Şekil değiştirme değerleri boyun kısmına karşın femur kemiğine sabitlenen sap kısmında olduğu görüldü (Şekil 8b). Aynı bölgelerde kayma gerilmesinin de olduğu gözlemlendi (Şekil 8c).



Şekil 8. Kas birim yük değeri tanımlı analiz sonucunda femoral stem bileşeni

Femoral stemler bacak stabilitenin korunmasında ve vücut hareketlerinin gerçekleşmesinde oldukça önemli bir unsur olarak görev yapmaktadır. Gelen yüklemelere karşı basıncı ve gerilmelerin aktarılmasını ve oluşacak problemlerin engellenmesine yardımcı olmaktadır. Fakat malzeme özelliği itibarıyla ve kullanım süresine bağlı olarak maksimum gerilmelerin olduğu boyun kısmında aşınmalar gerçekleşmektedir. Revizyon operasyonlarının temel sebebi bu tür aşınma değerleridir ve daha çok femoral baş kısmından gerçekleştiği düşünülmektedir. Fakat literatürdeki çalışmalarda belirttiği üzere ve bu çalışmada yapılan analizler sonucunda stem bileşeninde oluşan deformasyon derinliği dikkate alınması gereken bir değerdedir. Bu tür aşınmaların engellenmesi için tasarım ve malzeme özelliklerinin incelenmesi için çalışmalar sağlanabilir. Ayrıca Sonlu Elemanlar Analizlerinin in vitro test koşullarının sağlanmasında önemli bir öncü olduğu görüldü. Kas-iskelet sisteminin tanıtımıyla gerçekleştirilecek analizler implant tasarımı ve malzeme analizleri için oldukça kısa süreli ve güvenilir sonuçlar elde edilebilir.

IV. SONUÇLAR

Kalça protezlerinin aşınma değerlerini belirlemek için kas-iskelet simülasyonu uygulanarak Sonlu Elemanlar Analizleri gerçekleştirildi. Bu Sonlu Elemanlar Analizi uygulanarak elde edilen sonuçlara dayanarak, aşağıdaki sonuçlara varılabilir:

- Genel olarak kas birim yük değerlerinin uygulanması sonuçlarda kasların sönümleyici etkisi nedeniyle %35-45'lik farkların oluşturduğu görüldü. Bu etkilerin göz önünde bulundurulması ile sonuçların deneysel ortamlara daha yakın ve daha gerçekçi verilerin oluşmasına katkı sağlayacaktır.
- Ti6Al4V femoral stemlerinde gerilmeler, kas birim etkisinin uygulanma durumundaki iki durum için de boyun kısmında yoğunlaşmaktadır. Bu alandaki gerilmelerin ve deformasyon derinliğinin azaltılması ile statik bacak dengesinin koruma ve aşınmalar engellenebilir.
- Sonlu Elemanlar Analizi, karmaşık kalça implantlarının gerilme-deformasyon analizleri için güvenilir ve güçlü bir araç olarak kullanılabilir. Sayısal sonuçlar, cerrahi operasyonda uygulanan boşluklara benzer yapıların gerçekleştirilebileceği ve analizlerin in vitro ortamında sağlanabileceğine katkıda bulundu.

KAYNAKLAR

- [1] Bitar, D., & Parvizi, J. (2015). Biological response to prosthetic debris. *World journal of orthopedics*, 6(2), 172.
- [2] Chen, F. M., & Liu, X. (2016). Advancing biomaterials of human origin for tissue engineering. *Progress in polymer science*, 53, 86-168.
- [3] Heller, M. O., Bergmann, G., Kassi, J. P., Claes, L., Haas, N. P., & Duda, G. N. (2005). Determination of muscle loading at the hip joint for use in pre-clinical testing. *Journal of biomechanics*, 38(5), 1155-1163.
- [4] Hussenbocus S., Kosuge D., Solomon L. B., Howie D. W., & Oskouei R. H. (2015). Head-neck taper corrosion in hip arthroplasty. *BioMed research international*, 2015:758123.
- [5] Ramos A., Relvas C., Completo A., & Simões J. A. (2013). The formation of cracks at cement interfaces of different femoral stem designs. *European Orthopaedics and Traumatology*, 4(4), 205-215.
- [6] Kara, F., Aslantaş, K., & Cicek, A. (2016). Prediction of cutting temperature in orthogonal machining of AISI 316L using artificial neural network. *Applied Soft Computing*, 38, 64-74.
- [7] Colic, K., Sedmak, A., Grbovic, A., Tatic, U., Sedmak, S., & Djordjevic, B. (2016). Finite element modeling of hip implant static loading. *Procedia Engineering*, 149, 257-262.
- [8] Arabnejad, S., Johnston, B., Tanzer, M., Pasini, & D. (2017). Fully porous 3D printed titanium femoral stem to reduce stress - shielding following total hip arthroplasty. *Journal of Orthopaedic Research*, 35(8), 1774-1783.

- [9] Brand, S., Bauer, M., Petri, M., Schrader, J., Maier, H. J., Krettek, C., & Hassel, T. (2016). Impact of intraprostatic drilling on the strength of the femoral stem in periprosthetic fractures: A finite element investigation. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 230(7), 675-681.
- [10] Saravana, K. G., & George S. P. (2017). Optimization of custom cementless stem using finite element analysis and elastic modulus distribution for reducing stress-shielding effect. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 231(2), 149-159.
- [11] Ashkanfar, A., Langton, D. J., & Joyce, T. J. (2017). Does a micro-grooved trunnion stem surface finish improve fixation and reduce fretting wear at the taper junction of total hip replacements? A finite element evaluation. *Journal of Biomechanics*, 63, 47-54.
- [12] Westerman, A. P., Moor, A. R., Stone, M. H., & Stewart, T. D. (2018). Hip stem fatigue: The implications of increasing patient mass. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 232(5), 520-530.
- [13] Korhonen, R. K., Koistinen, A., Kontinen, Y. T., Santavirta, S. S., & Lappalainen, R. (2005). The effect of geometry and abduction angle on the stresses in cemented UHMWPE acetabular cups—finite element simulations and experimental tests. *Biomedical engineering online*, 4(1), 32.
- [14] Saikko, V. (2019). Effect of wear, acetabular cup inclination angle, load and serum degradation on the friction of a large diameter metal-on-metal hip prosthesis. *Clinical Biomechanics*.
- [15] Baxmann, M., Pfaff, A. M., Schilling, C., Grupp, T. M., & Morlock, M. M. (2017). Biomechanical Evaluation of the Fatigue Performance, the Taper Corrosion and the Metal Ion Release of a Dual Taper Hip Prosthesis under Physiological Environmental Conditions. *Biotribology*, 12, 1-7.
- [16] Windrich, M., Grimmer, M., Christ, O., Rinderknecht, S., & Beckerle, P. (2016). Active lower limb prosthetics: a systematic review of design issues and solutions. *Biomedical engineering online*, 15(3), 140.
- [17] ISO 14242-1: 2014, Implants for surgery - Wear of total hip-joint prostheses - Part 1: Loading and displacement parameters for wear-testing machines and corresponding environmental conditions for test, 2012.
- [18] Aherwar, A., Singh, A. K., & Patnaik, A., (2015). Current and future biocompatibility aspects of biomaterials for hip prosthesis. *AIMS Bioengineering*, 3(1), 23-43.
- [19] Sobotta, J., 2006. *Atlas de anatomia humana* (Vol. 2). Ed. Médica Panamericana.

Araştırma Makalesi – Research Article

Hafif Raylı Sistem Aracına Hibrit Bir Sistem Entegre Edilmesinin Sistem Parametreleri Üzerine Etkileri

Gülşah ELDEN^{1*}, Abdurrahim TANŞU²

Geliş / Received: 25/10/2019

Revize / Revised: 25/11/2019

Kabul / Accepted: 27/11/2019

ÖZ

Bu çalışmanın amacı, hafif raylı hibrit sistem aracında araç tarafından talep edilen akımın, yakıt hücresi modülü çıkış geriliminin, anlık hidrojen tüketim miktarının, batarya çıkış geriliminin ve batarya şarj durumunun zamanla değişimini incelemektir. Hibrit sistem Proton Elektrolit Membranlı yakıt hücresi modülü ve Lityum-İyon batarya modülünden oluşmaktadır. Bu amacı gerçekleştirmek için, Kayseri ilinde bulunan hafif raylı sistem hattının sadece beş istasyonluk güzergahı pilot bölge olarak seçilip iki ayrı durumun incelendiği hibrit sistemler tasarlandı. Durum 1, raylı sistem aracının yakıt hücresi modülü ile tahrik edildiği, frenleme esnasında çıkan rejeneratif akımın batarya modülünde depolandığı ve bu depolanan enerjinin yardımcı sistemlerde kullanıldığı durumdur. Durum 2 ise aracın Lityum-İyon batarya modülü ile tahrik edildiği ve yakıt hücresi modülünün sadece batarya modülünü şarj etmek için kullanıldığı durumdur. Bu iki durum için matematiksel modeller oluşturuldu ve bu modeller MATLAB/Simulink programında kodlanarak çözümler gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlara göre, Durum 2'nin Durum 1'e göre anlık talep edilen akıma hızlı cevap verdiği ve hidrojen tüketimi açısından daha tercih edilebilir olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler- Proton Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi, Lityum-iyon Batarya, Hafif Raylı Sistemler.

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: gulsah@erciyes.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-2756-8483>)

Enerji Sistemleri Mühendisliği, Erciyes Üniversitesi, 38059 Melikgazi KAYSERİ/TÜRKİYE

²İletişim: abdtansu@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-2959-9892>)

Fen Bilimleri Enstitüsü, Erciyes Üniversitesi, 38059 Melikgazi KAYSERİ/TÜRKİYE

The Effects of Integration of a Hybrid System on System Parameters in a Light Rail System Vehicle

ABSTRACT

The aim of this study is to examine the changing of current demanded by the vehicle, fuel cell output voltage, instantaneous hydrogen consumption, battery output voltage and battery charge status with time in the light rail hybrid vehicle. The hybrid vehicle consists of a Proton Exchange Membrane fuel cell module and a Lithium-Ion battery module. In order to realize this aim, only five stations route of the light rail line in Kayseri was chosen as pilot region and hybrid systems designed to examine two different cases. Case 1 is where the rail vehicle is driven by the fuel cell module, the regenerative current generated during braking is stored in the battery module and this stored energy is used in auxiliary systems. Case 2 is where the vehicle is driven by a Lithium-Ion battery module and the fuel cell module is only used to charge the battery module. Mathematical models were derived for these two cases and these models were coded in MATLAB / Simulink program and solutions were realized. According to the results, it is seen that Case 2 is more preferable in terms of responding to the instantaneous demand current according to Case 1 and in terms of hydrogen consumption.

Keywords- *Proton Exchange Membrane Fuel Cell, Lithium-Ion Battery, Light Rail Vehicle.*

I. GİRİŞ

19. yüzyılda gerçekleşen sanayi devrimi sonrası kentlerde meydana gelen nüfus artışı ile birlikte bir çok sorun ortaya çıkmakta ve bu sorunların en önemlilerinden biri de kent içi ulaşım olarak görülmektedir. Kent içi ulaşım ihtiyacını karşılamak için toplu taşımacılık yapan sistemler geliştirilmiş olup günümüzde de sıkça kullanılan raylı sistem uygulamaları dünyada ve Türkiye'de gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde raylı sistemlerin enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil kökenli yakıtlardan sağlanmaktadır. Bu sistemleri daha çevreci yapmak ve çağımızın sorunu olan sera gazı emisyonlarını azaltmak için yenilenebilir enerji teknolojilerin yada hibrit uygulamaların kullanıldığı sistemler tasarlanmakta ve geliştirilmektedir. Literatürde raylı sistem, mobil ve statik uygulamalar için yakıt hücresi, batarya ve ultrakapasitör kullanımı üzerine birçok çalışma mevcuttur. Polimer Elektrolit Membranlı (PEM) yakıt hücrelerinin hidrojeni doğrudan elektriğe dönüştürmesi, temiz ve verimli olması sebebi ile mobil uygulamalarda, farklı araç tiplerinde ve harici güç kaynaklarında kullanıldığı görülmektedir. Yakıt hücresi tarafından sisteme sağlanan enerjinin düzenli olduğu fakat ani yük değişimlerine hızlı cevap veremediği, ani yükler altında yakıt hücresinde bozulmalar olduğu ve ömrünün azaldığı ifade edildi [1]. Bu yüzden yakıt hücresinin özel bir enerji yönetimi ile kullanılması gerektiği vurgulandı. Elektrikli araçların, hibrit elektrikli araçların ve yakıt hücresel hibrit araçların enerji ve çevresel sorunlar karşısında iyi birer çözüm olduğu görülmektedir. Bu araçlarda kullanılan batarya, ultrakapasitör ve yakıt hücrelerinin tek başına araçların enerji gereksinimlerini karşılayamayacağı Khaling ve Li tarafından öngörüldü [2]. Bubna ve arkadaşları [3] çalışmalarında yakıt hücrelerinin ani yüklerde yetersiz olmasının önüne geçmek, rejeneratif enerjinin kazanımını sağlamak amacı ile batarya ve ultrakapasitör modüllerini kullanarak altı farklı kombinasyondan oluşan hibrit modeller geliştirdiler. Modelleme sonucunda ultrakapasitör modülünün batarya modülü ile kullanılması durumunda yakıt hücresinde meydana gelen sıcaklık artışının önüne geçildiği ve yakıt hücresinin daha efektif çalıştığı görüldü. Literatürdeki mevcut yakıt hücresi, batarya ve ultrakapasitörden meydana gelen hibrit sistemler irdelenerek maliyet, verimlilik ve batarya çalışma süresinin uzunluğu açısından bu sistemler detaylı olarak Bauman ve Kazerani [4] tarafından incelendi. Ayrıca, çalışmalarında düşük güçlü bir konvektör kullanılmasıyla batarya ömrünün uzatılabileceği ve batarya boyutunun minimize edilebileceği böylelikle sistemin toplam yükünün azaltılabileceği ifade edildi. Fernandez ve arkadaşları [5] ele aldıkları tramvay için birincil enerji kaynağının PEM tipi yakıt hücresi modülü ikincil enerji kaynağı olarak da Ni-MH batarya modülünün olduğu hibrit bir mimari geliştirdiler. Çalışmanın sonucunda, tramvay hatlarında kullanılan görsel kirliliğe sebep olan havai hattın bu hibrit sistemin kullanılması ile ortadan kalkacağı ve atmosfere bırakılan CO₂ emisyonunun azalacağı vurgulandı. Yakıt hücresi, batarya ve ultrakapasitörden oluşan bir başka hibrit mimarinin modeli ise Bauman ve Kazerani [6] tarafından geliştirildi. Geliştirilen model, literatürde mevcut olan hibrit modellere göre daha verimli, maliyet ve kütle yönünden ise daha başarılıdır. Vural ve arkadaşları [7] araç üstü uygulamalar için geliştirilen yakıt hücresi ve ultrakapasitör içeren hibrit bir sistemin prototipini yaptılar. Kurdukları test düzeneği ile prototip üzerinde farklı enerji yönetim yaklaşımlarını kullanarak her bir yaklaşım için sistemin enerji karakteristiklerini incelediler. Ayrıca yakıt hücresinde oluşan dirençlerden dolayı meydana gelen bozulmaları bertaraf ederek yakıt hücresi yığınının ömrünün uzamasını sağladılar. Yaptıkları bir başka çalışmada [8] ise yine PEM tipi yakıt hücresi ve ultrakapasitör kullanarak hibrit bir model geliştirdiler. Geliştirilen modelde yakıt hücresi modülü aracın enerji talebini karşılarken, ultrakapasitör ise aracın ani yük değişimlerine cevap veriyordu. Gao [9] yakıt hücresi-ultrakapasitör hibrit mimarisi ile yakıt hücresi-batarya hibrit mimarisi olmak üzere iki ayrı model oluşturdu. Her iki modeli aynı şartlarda altında çalıştırarak karşılaştırdığında, yakıt hücresi-ultrakapasitör hibrit mimarisinin sistemin anlık yük gereksinimi durumunda daha iyi cevap verdiği görüldü [4]. Bulanık mantık algoritması esaslı enerji yönetimine sahip yakıt hücresi ve ultrakapasitörden oluşan bir hibrit model, MATLAB/Simulink yardımıyla Kısacıklıoğlu ve arkadaşları [10] tarafından geliştirildi. Geliştirilen model farklı yük koşulları altında çalıştırılarak modelin davranışı incelendi. Ayrıca, bulanık mantık yöntemi ile enerji yönetiminin istenilen şekilde sağlandığı görüldü. Li ve arkadaşları [11] bulanık mantık algoritması esaslı enerji yönetimi ile yakıt hücresi, batarya ve ultrakapasitör modüllerini farklı kombinasyonlarda ADVISOR programı kullanarak modellediler. Bu kombinasyonları verim açısından kıyaslayarak yakıt hücresi-batarya-ultrakapasitör içeren hibrit modelin diğer hibrit modellere göre yakıt ekonomisi açısından daha verimli olduğu belirlendi. Lie ve Zheng [12] geliştirdikleri adaptif kontrol sistemi ile enerji yönetimini sağladıkları, PEM tipi yakıt hücresi ve ultrakapasitörden oluşan hibrit bir model oluşturdu. Modelde, yakıt hücresi sistemin taban yükünü karşılarken, ultrakapasitör sistemin ani yük değişimlerini karşılamaktadır. Takizawa ve Kondo [13] çalışmalarında yakıt hücresi ve ultrakapasitörün çıkış geriliminin aracın maksimum hızını sınırladığını belirledikten sonra, yakıt hücresinin sistemin taban yükünü karşılayıp ultrakapasitörün de ani yüklerde devreye girmesi ile bu sınırlamanın ortadan kalkacağını tespit ettiler. Yoneyama

ve arkadaşları [14] 100kW gücünde yakıt hücresi yığını ile çalışan raylı sistem üzerinde hidrojen deposunu boyutlandırmak, tahrik zincirinin tasarımını belirlemek ve yakıt hücresinin gereksinimlerini belirlemek amacı ile bir takım testler gerçekleştirdiler. Testler sonucunda, sistemin maksimum hızının 104 km/h, maksimum gücünün 90 kW, yakıt hücresinin çıkış geriliminin 850 V ile 630 V aralığında değiştiği görüldü. Xiong ve arkadaşları [15] çalışmalarında PEM yakıt hücresi ve Lityum-İyon bataryadan oluşan hibrit bir sistemin harici yükler karşısında çalışma ömrünü uzatmak ve sistemi bu yüklerle karşı korumak üzerine bir araştırma yaptılar. Andaloro ve arkadaşları [16] hibrit elektrikli aracın tahrik sisteminin performansını farklı çalışma koşulları için incelediler. Hibrit elektrikli aracın verimliliğini optimize etmek, enerji kayıplarını azaltmak ve aracın menzilin artırmak için tahrik sistemini yapılandırdılar. Sarma ve Ganguly [17] yolcu trenleri için PEM yakıt hücreli hibrit bir sistem geliştirip bileşenlerin optimum boyutlandırmasını ve ayrıca, aracın anlık güç talebini karşılamak için enerji yönetimi yaptılar. Çalışmanın sonucunda, hibrit sistemin boyutlarının ortalama tren hızına, tren yolunun eğimine ve enerji yönetim sisteminin seçimine bağlı olduğunu ortaya koydular. Fathabadi [18] çalışmasında, hibrit elektrikli araçlar için yeni bir yakıt hücresi ve lityum-iyon bataryadan oluşan güç kaynağı önerdi. Bu güç kaynağı araca 155 km/s maksimum hız ve 530 km toplam seyir mesafesi sağladı.

Yapılan çalışmalar derinlemesine incelendiğinde, ele alınan sistemlere ait gerçek veriler kullanılarak hibrit modeller oluşturulmadığı görülmektedir. Bu çalışmada ise Kayseri şehrinde faaliyet gösteren hafif raylı sistem aracına ait gerçek veriler kullanılarak güç tahrik sistemini sayısal olarak modellemek için iki farklı durumu inceleyen iki ayrı hibrit sistem tasarlandı. Hibrit sistemler temiz enerji teknolojilerinden PEM yakıt hücresi ve Lityum-İyon batarya modüllerinden oluşmaktadır. Bu iki farklı hibrit sistem için araç tarafından talep edilen akımın, yakıt hücresi modülü çıkış geriliminin, anlık hidrojen tüketim miktarının, batarya çıkış geriliminin ve batarya şarj durumunun zamana bağlı nasıl değiştiği ayrı ayrı incelendi.

II. HAFİF RAYLI SİSTEM ARACI TEKNİK ÖZELLİKLERİ

PEM yakıt hücresi modülü ve Lityum-İyon batarya teknolojilerinin birlikte kullanılacağı araç üstü hibrit sistemin enerji analizini yapmak için Kayseri Büyükşehir Belediyesi tarafından Kayseri ili kent içi yolcu taşımacılığı yapan hafif raylı sistem, uygulama aracı olarak seçildi. Hafif raylı sistem aracı, 35 km uzunluğunda 52 istasyon bulunan güzergah üzerinde sefer yapmaktadır. Güzergah üzerinde bulunan bu istasyonların birbirleri ile olan mesafesi 400-800 m arasında olup asgari sefer süresi dört dakikadır. Hafif raylı sistemin kent içerisindeki konumu Şekil 1'de gösterilmektedir. Bu hat üzerinde çalışan aracın teknik özellikleri ise Tablo 1'de gösterilmektedir.

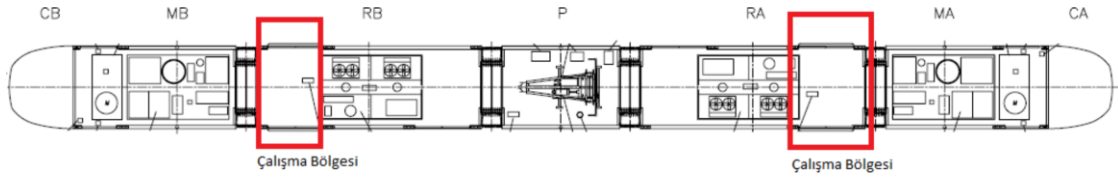


Şekil 1. Hafif raylı sistem hattının kent içerisindeki konumu

Tablo 1. Hafif raylı sistem aracının teknik özellikleri

Tip	İki yönlü, Mafsallı ve 5 Bölmeden oluşuyor
Ray Açıklığı	1453 mm
Voltaj	750 V DC
Maksimum Hız	80 km/h
Maksimum İvmelenme	1.1 m/s ²
Maksimum Servis Freni	1.2 m/s ²
Maksimum Acil Fren	2.8 m/s ²
Araç Uzunluğu	32.250 m
Boş Ağırlık	43.068 kg
Kataner Seyir Seviyesi	3.85 - 5.80 m

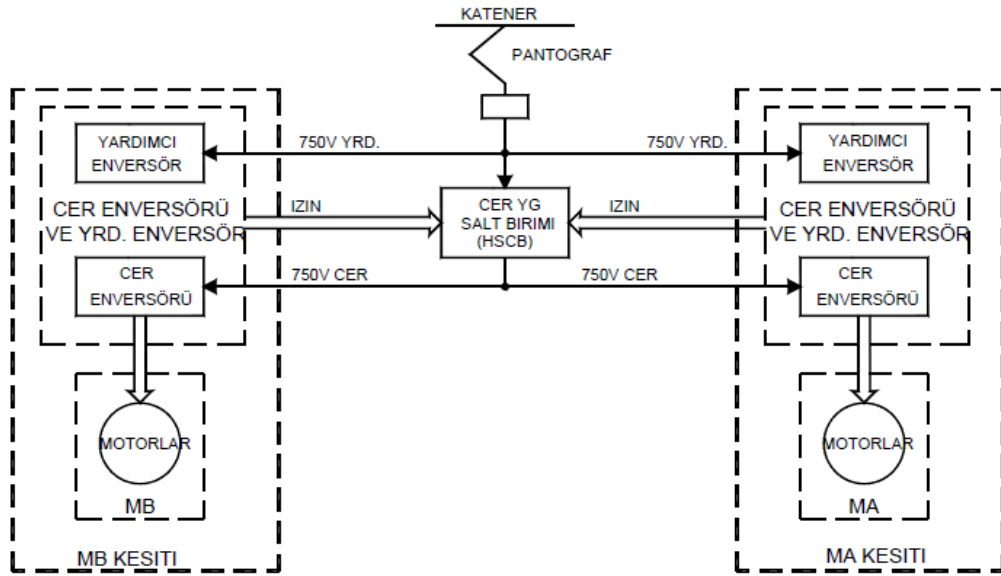
Hafif raylı sistemde kullanılan aracın düşük tabanlı olması ve araç altında kalan bölgenin sınırlı olmasından dolayı aracın güç tahrik sistemi ile ilgili ekipmanları araç üzerine simetrik bir şekilde yerleştirildi. Ekipmanların tamamı öncelikli olarak kendi buldukları taraf ile ilgili çalışırken ancak bir kısmı yedekli çalışma yada arıza durumunda aracın tamamını kapsayacak şekilde çalışmaktadır. Bu sebepten dolayı yakıt hücresi ve batarya modülleri araç üzerine simetrik ve doğrudan buldukları tahrik sistemi ünitesine bağlanacak şekilde yerleştirildi. Şekil 2’de araç üstü ekipman yerleşimi ve yakıt hücresi-batarya hibrit modülü için belirlenen çalışma bölgeleri görülmektedir.



Şekil 2. Hafif raylı sistem aracının araç üstü ekipman yerleşimi ve hibrit modül için belirlenen çalışma bölgesi

A. Hafif Raylı Sistem Aracının Tahrik Sistemi

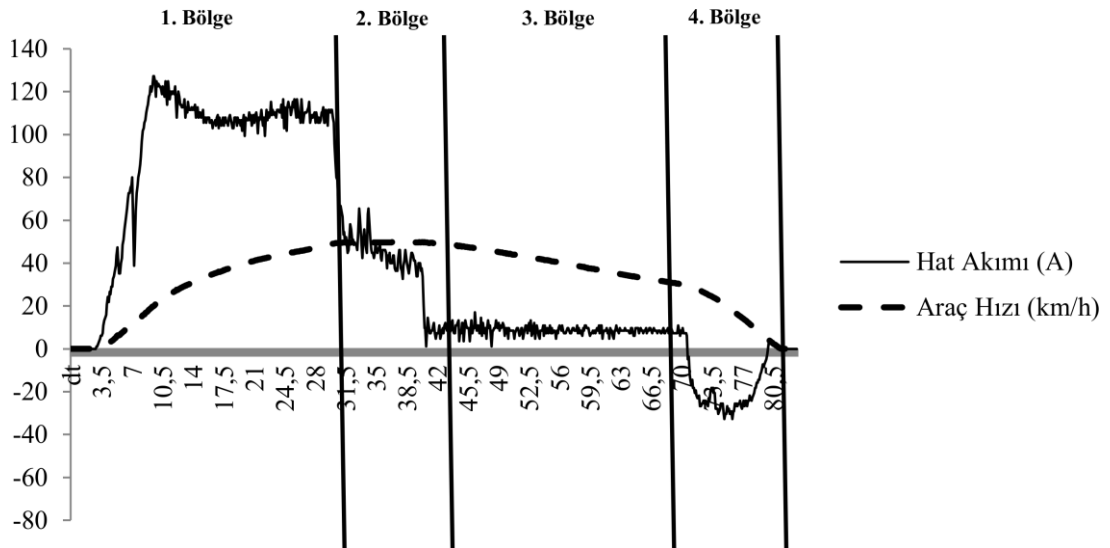
750 VDC gerilimde çalışan hafif raylı sistem aracının enerji beslemesi, havai hatta bulunan gerilimin pantograf vasıtası ile araca, araçtan raylara ve oradan trafo merkezine aktarılması sonucu devrenin tamamlanması ile sağlanmaktadır. Aracın güç tahrik sistemi bir önceki bölümde bahsedildiği üzere aracın üzerine simetrik olarak yerleştirildi. Araç üzerindeki güç tahrik sisteminin genel mimarisi Şekil 3’de gösterilmektedir. Bu tahrik sistemi belirlenen azami şartlar altında sistemde herhangi bir aksamının olmaması için yedekli olarak çalıştırılmaktadır.



Şekil 3. Hafif raylı sistem aracına ait güç tahrik sisteminin genel mimarisi

B. Hafif Raylı Sistem Aracının Enerji Profili

Hafif raylı sistem aracının iki istasyon arasındaki hareketini dört bölgeye ayırabiliriz. Birinci bölge aracın harekete başlayıp hızlandığı ve enerji tüketiminin en fazla olduğu bölgedir. İkinci bölge aracın sabit hızla ilerlediği ve enerji tüketiminin araç güzergahına bağlı olarak sabit kaldığı bölgedir. Üçüncü bölge araç hızının yavaş yavaş azaltıldığı, dördüncü bölge ise aracın hızla yavaşlatıldığı frenleme bölgesidir. Şekil 4'de bu dört bölge ve ele alınan aracın iki istasyon arasındaki enerji profili gösterilmektedir.



Şekil 4. İki istasyon arasında hafif raylı sistem aracının enerji profili

Ele alınan aracın enerji profili incelendiğinde raylı sistem araçlarında enerjinin verimli kullanılması, açığa çıkan rejeneratif enerjinin depolanması ve bu enerjinin tekrar kullanılmasının önemli bir

husus olduğu görülmektedir. Birinci bölgede araç hızının optimize edilmesi, ikinci ve üçüncü bölgede ise iki istasyon arasındaki işletme süresinin müsadde edilen ölçülerde uzun tutulması ile enerji tüketimi belirli ölçekte azaltılabilir. Dördüncü bölgede ise frenleme esnasında açığa çıkan enerjinin batarya ve ultrakapasitör gibi sistemlerde depolanıp tekrar kullanılması sonucu yine enerji tüketiminin kayda değer oranda azalacağı düşünülmektedir.

III. MATEMATİKSEL MODEL

Kayseri il merkezinde bulunan hafif raylı toplu taşıma sisteminin sadece beş istasyonluk güzergahı pilot bölge olarak seçilip aracın havai hat olmadan yani katanersiz şekilde tahrik edildiği varsayıldı. Katanersiz olarak hareket eden aracın güç tahrik sistemi için hibrit bir sistem geliştirildi ve bu hibrit sistem için iki ayrı durum incelendi. Durum 1, raylı sistem aracının yakıt hücresi modülü ile tahrik edildiği, frenleme esnasında çıkan rejeneratif akımın batarya modülünde depolandığı ve bu depolanan enerjinin yardımcı sistemlerde kullanıldığı

durumdur. Durum 2 ise aracın Lityum-İyon batarya modülü ile tahrik edildiği ve yakıt hücresi modülünün sadece batarya modülünü şarj etmek için kullanıldığı durumdur. Bu iki durumu analiz etmek için yakıt hücresi modülü ile batarya modülünün matematiksel modelleri ayrı ayrı oluşturuldu.

A. Yakıt Hücresi Modülünün Matematiksel Modeli

Yakıt hücresi modülünün dinamik modeli oluşturulurken hidrojenin molar debisi (q_{H_2}) ile kısmi basıncı (P_{H_2}) arasındaki ilişki referans nokta olarak alındı. Buna göre bu iki parametre arasındaki ilişki şu şekildedir:

$$\frac{q_{H_2}}{P_{H_2}} = K_{H_2} \cdot \sqrt{M_{H_2}} \quad (1)$$

Burada, K_{H_2} valf sabiti ve M_{H_2} ise hidrojenin mol kütesidir. Hidrojenin molar debisi hidrojenin yakıt hücresine giriş debisi ($q_{H_{2i}}$), çıkış debisi ($q_{H_{2o}}$) ve reaksiyon debisi ($q_{H_{2r}}$) olmak üzere üç değişkenle ilişkilidir. Bu ilişki 2 nolu eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$\frac{d}{dt} P_{H_2} = \frac{R \cdot T_{H_2}}{V_a} \cdot (q_{H_{2i}} + q_{H_{2o}} + q_{H_{2r}}) \quad (2)$$

Bu eşitlikte, T_{H_2} hidrojen gazının sıcaklığı ve V_a ise anot hacmidir. Hidrojenin reaksiyon debisi ($q_{H_{2r}}$) ise şu şekildedir:

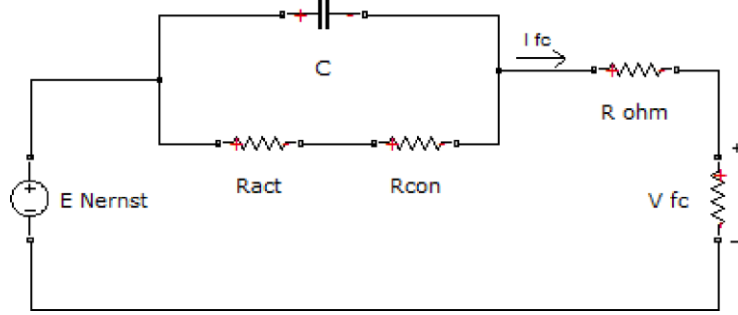
$$q_{H_{2r}} = \frac{N_0 \cdot I}{2 \cdot F} = 2 \cdot K_r \cdot I \quad (3)$$

Burada, N_0 stak içerisinde olan yakıt hücresi sayısı olup hücrelerin seri bağlı olduğu varsayıldı. I yakıt hücresi çıkış akımını, F Faraday sabitini ve K_r model sabitini ifade etmektedir. Eşitlikler 1, 2 ve 3'e Laplace dönüşümü uygulandığında hidrojen gazının sıcaklığı ve kısmi basıncı Eş. 4 ve 5 ile hesaplanmaktadır.

$$T_{H_2} = \frac{V_a}{K_{H_2} \cdot R \cdot T} \cdot s \quad (4)$$

$$P_{H_2} = \frac{1}{1 + T_{H_2} \cdot s} \cdot \frac{K_{H_2}}{K_{H_2}} \cdot (q_{H_{2i}} - 2 \cdot K_r \cdot I) \quad (5)$$

Benzer şekilde 1 ve 4 nolu eşitlikleri kullanarak yakıt hücresi modülüne giren oksijenin kısmi basıncı ve reaksiyon sonucu oluşan suyun kısmi basıncı da elde edilmektedir. Tek bir yakıt hücresi için çıkış gerilimini hesaplamak için oluşturulan elektriksel model Şekil 5'de verilmektedir.



Şekil 5. Tek bir yakıt hücresi için elektriksel model diyagramı

Şekil 5'den görüldüğü üzere çıkış gerilimi, Nernst gerilimine (E_{Nerst}), aktivasyon (R_{act}), ohmik (R_{ohm}) ve konsantrasyon (R_{con}) kayıplarına bağlıdır. Nernst gerilimi Eş. 6 ile ifade edilmektedir:

$$E_{Nerst} = -\frac{\Delta G}{2 \cdot F} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \log\left[\frac{P_{H_2} \cdot \sqrt{P_{O_2}}}{P_{H_2O}}\right] \quad (6)$$

Yakıt hücresi modülünün çıkış gerilimi (E_{cell}) ise şu şekilde hesaplanmaktadır.

$$E_{cell} = E_{Nerst} - R_{act} - R_{ohm} - R_{con} \quad (7)$$

Yakıt hücresi modülü talep edilen güç ile doğru orantılı olarak hidrojen yakıtına ihtiyaç duymaktadır. Sistem için talep edilen hidrojen miktarı aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmaktadır.

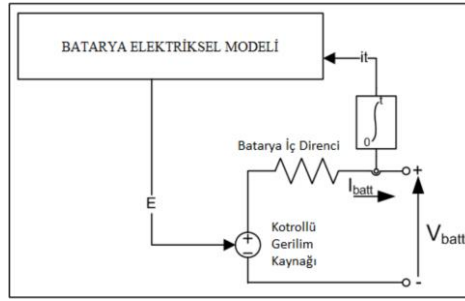
$$q_{H_2r} = \frac{N_0 \cdot I \cdot C}{2 \cdot F \cdot U} \quad (8)$$

Yukarıdaki eşitlikler kullanılarak yakıt hücresi modülünün dinamik modeli Matlab/SIMULINK ortamında oluşturuldu. Oluşturulan dinamik model Şekil 6'da, kullanılan parametreler ise Tablo 2'de verilmektedir. Şekil 6'da verilen dinamik model oluşturulurken yakıt hücresi modülünün çalışma sıcaklığı ve oksijenin kısmi basıncı sabit alındı. Ayrıca, yakıt hücresi yığınlarının ve hidrojen depolama tanklarının kullanımı ile ağırlık artışından kaynaklı enerji tüketimindeki değişim ihmal edildi.

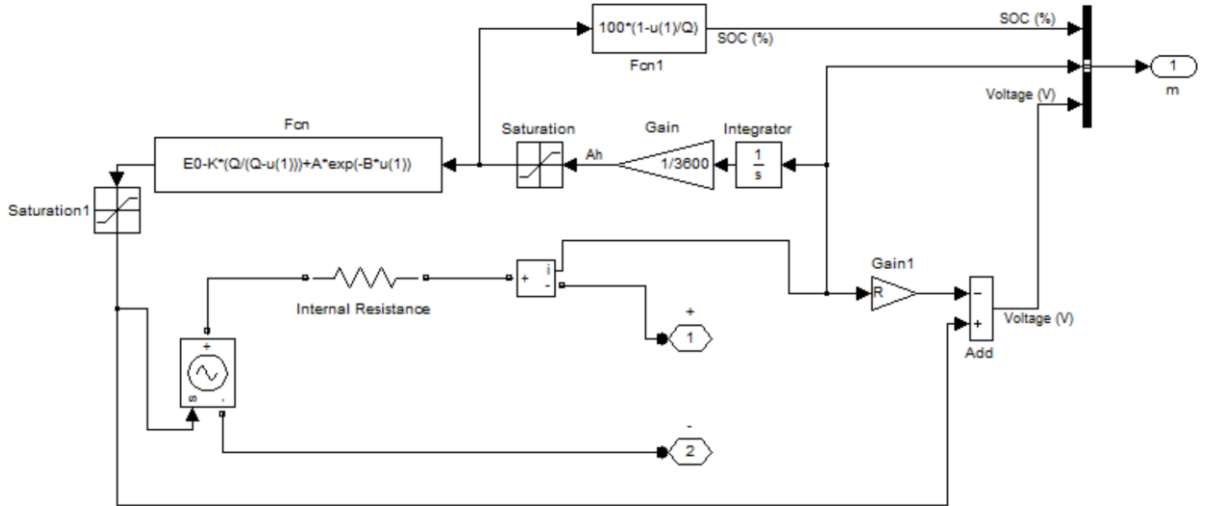
İyon batarya kullanıldı. Lityum-İyon batarya sisteminin modeli Matlab/SIMULINK ortamında oluşturulup şu varsayımlar altında model çalıştırıldı. Batarya iç direncinin şarj/deşarj çevrimleri boyunca ve ayrıca akımın yüksekliği ile değişmediği, Batarya kapasitesinin akımın genliği ile değişmediği, Çalışma sıcaklığının sabit kaldığı, Batarya hafıza etkisinin ihmal edildiği kabul edildi. Batarya çıkış gerilimi 9 nolu eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$E = E_0 - K \cdot \frac{Q}{Q - i \cdot t} + A \cdot e^{-B \cdot i \cdot t} \quad (9)$$

Burada, E yüksüz durumdaki potansiyel farkı, E_0 sürekli durumdaki potansiyel farkı, K polarizasyon voltajı, Q batarya kapasitesi, A üssel voltajı ve B üssel kapasiteyi ifade etmektedir. Lityum-İyon bataryanın elektriksel model diyagramı Şekil 7'de, batarya modülünün dinamik modeli ise Şekil 8'de gösterilmektedir.



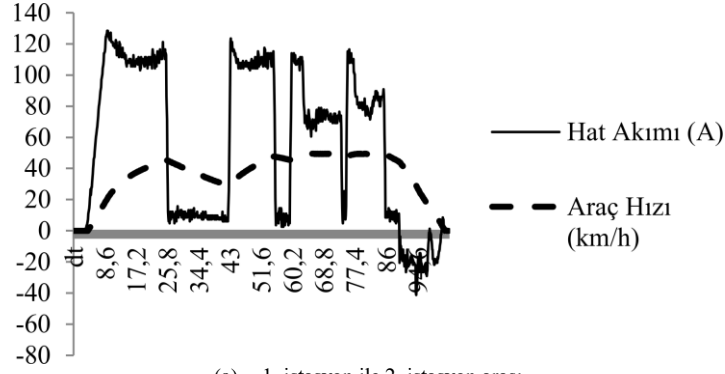
Şekil 7. Lityum-İyon bataryanın elektriksel model diyagramı



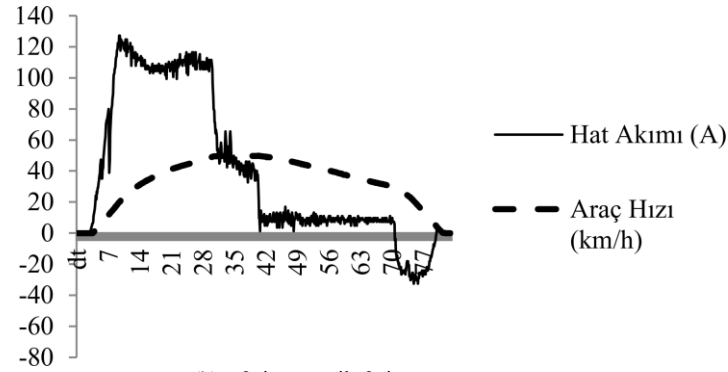
Şekil 8. Lityum-İyon batarya modülünün dinamik modeli

C. Hafif Raylı Sistem Aracının Enerji Talep Verileri

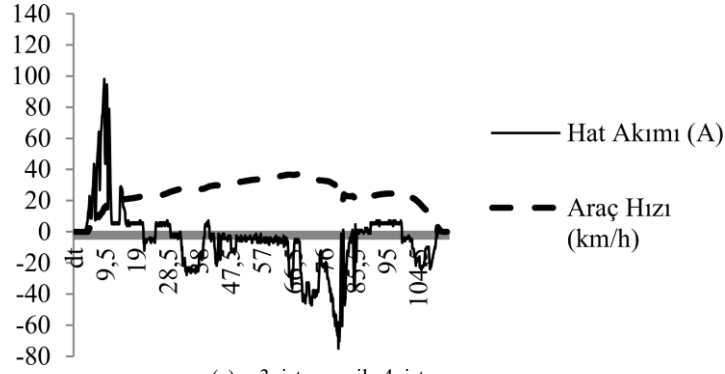
Ele alınan 5 istasyonluk pilot bölge için, aracın enerji tüketim verilerine göre araç tarafından talep edilen akım bilgilerinin zamana göre değişimi her bir istasyon için ayrı ayrı Şekil 9'da verilmektedir.



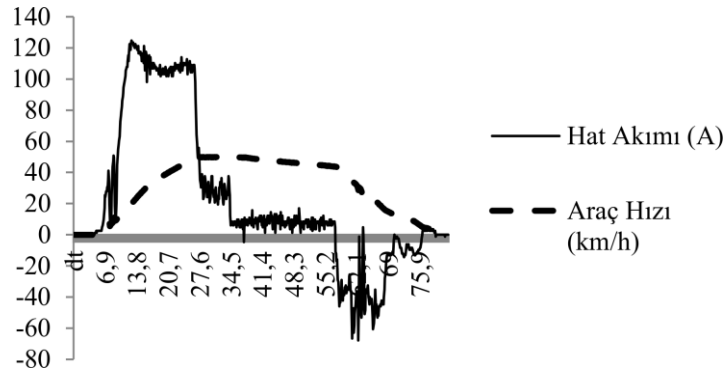
(a) 1. istasyon ile 2. istasyon arası



(b) 2. istasyon ile 3. istasyon arası



(c) 3. istasyon ile 4. istasyon arası.



(d) 4. istasyon ile 5. istasyon arası.

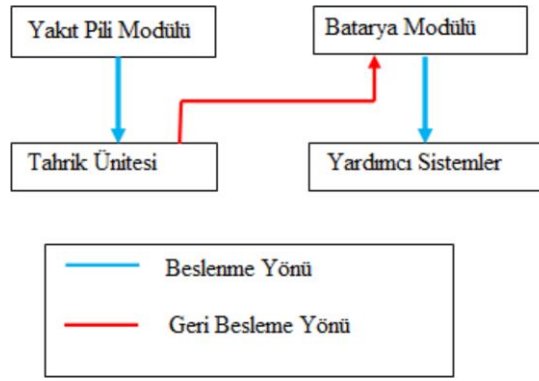
Şekil 9. Hafif raylı sistem aracı tarafından talep edilen akımın zamana göre değişimi

IV. MODELLEME SONUÇLARI

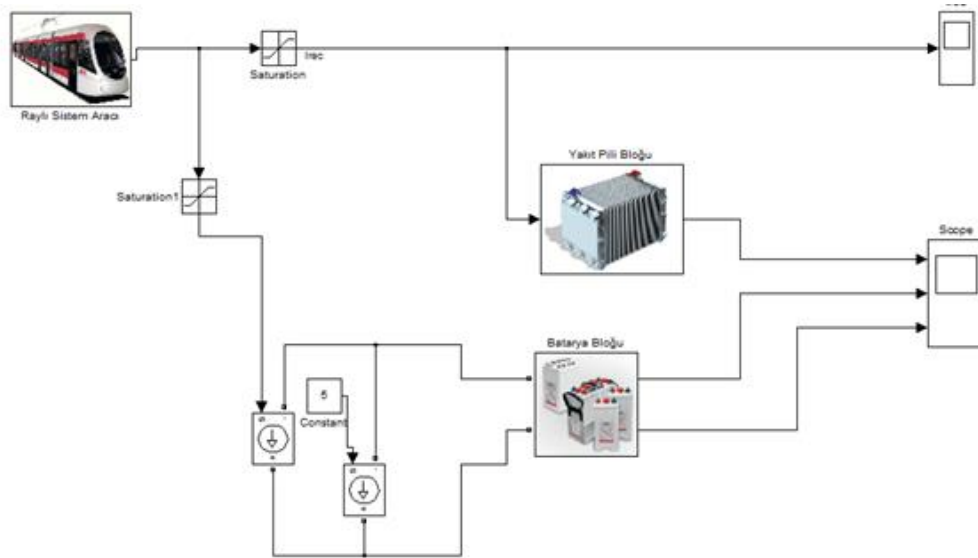
Bu çalışmada ele alınan raylı sistem aracı için yakıt hücresi modülü ve Lityum-İyon batarya modülünden oluşan iki ayrı hibrit mimari Matlab/SIMULINK ortamında oluşturuldu. Oluşturulan her iki hibrit mimari katanersiz bölgede aracın enerji ihtiyacını karşılayacak şekilde tasarlandı. Bu iki hibrit mimari ayrı ayrı iki durum olarak incelendi. Her iki durum içinde istasyonlardaki duraklama süreleri göz ardı edilerek aracın 5 istasyonluk güzergâhı 400 s’de tamamladığı kabul edildi.

A. Durum 1

Durum 1, seçilen pilot bölgede raylı sistem aracının katanersiz olarak çalıştırıldığı yakıt hücresi modülünün aracı tahrik ettiği, frenleme esnasında çıkan rejeneratif enerjinin batarya modülünde depolandığı ve bu depolanan enerjinin yardımcı sistemlerde kullanıldığı durumdur. Durum 1’deki sistemin enerji akış yönleri Şekil 10’da, tasarlanan hibrit mimari ise Şekil 11’de gösterilmektedir.



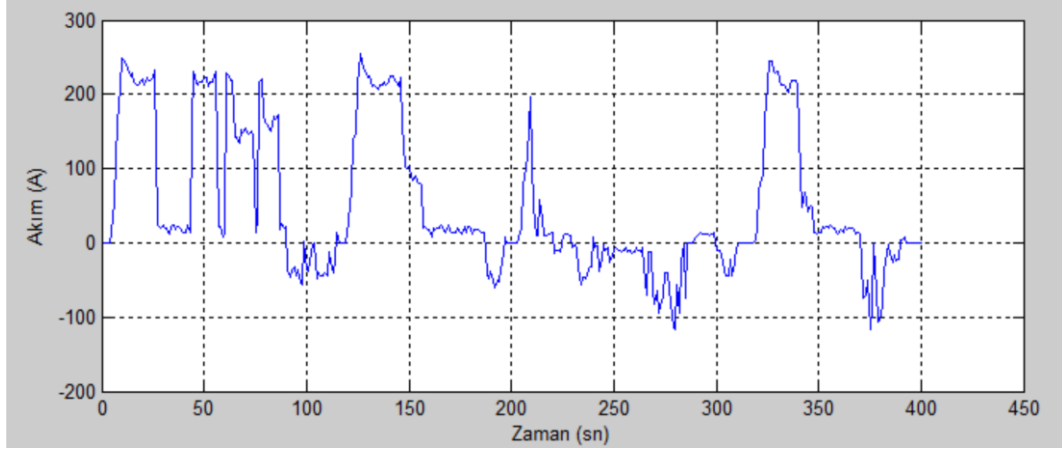
Şekil 10. Araç üzerindeki enerji akış yönleri



Şekil 11. Durum 1'in genel mimarisi

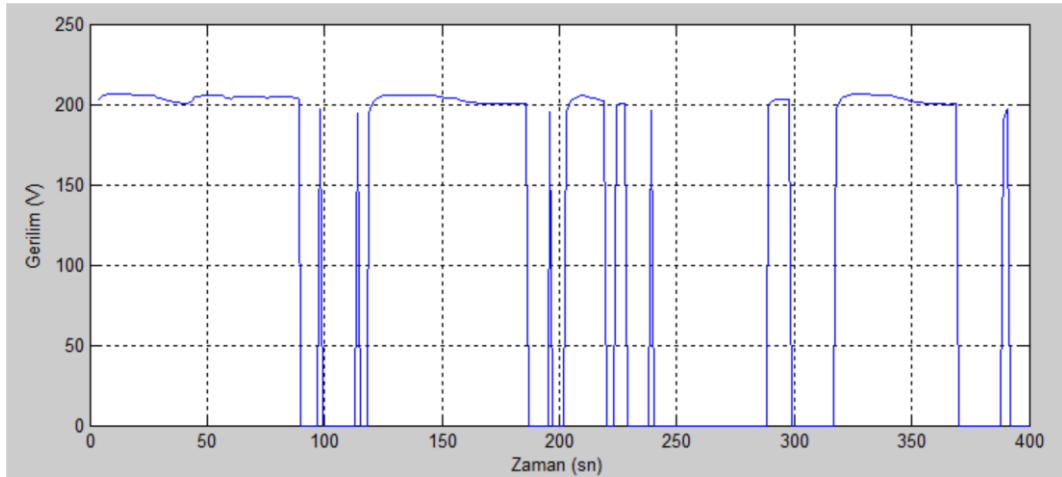
Oluşturulan bu hibrit model için araç üzerinde bulunan yardımcı sistemlerin yükü sabit 5A olarak alındı. Seçilen güzergâh için raylı sistem aracı tarafından talep edilen akımın zamanla değişimi Şekil 12’de gösterilmektedir. Araç tarafından talep edilen akımın maksimum değeri 250 A civarındadır. Ayrıca şekilden

görüldüğü üzere negatif bölgede de akım değerleri mevcuttur. Bu negatif akım aracın frenlemesi esnasında üretilen akım olup bu akıma rejeneratif akım denmektedir. Üretilen bu rejeneratif akım, batarya modülünde yardımcı sistemlerde kullanılmak üzere depolanmaktadır.



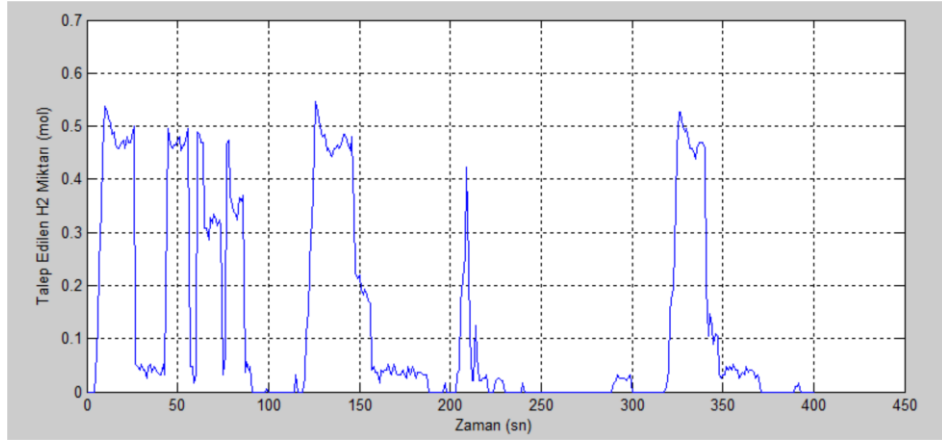
Şekil 12. Durum 1 için araç tarafından talep edilen akımın zamana göre değişimi

Şekil 13'de yakıt hücresi modülüne ait çıkış geriliminin zamana göre değişimi gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere araç talep akımının pozitif olduğu zamanlarda çıkış gerilimi devrede olup modülün çıkış gerilimi maksimum 200 V civarındadır.



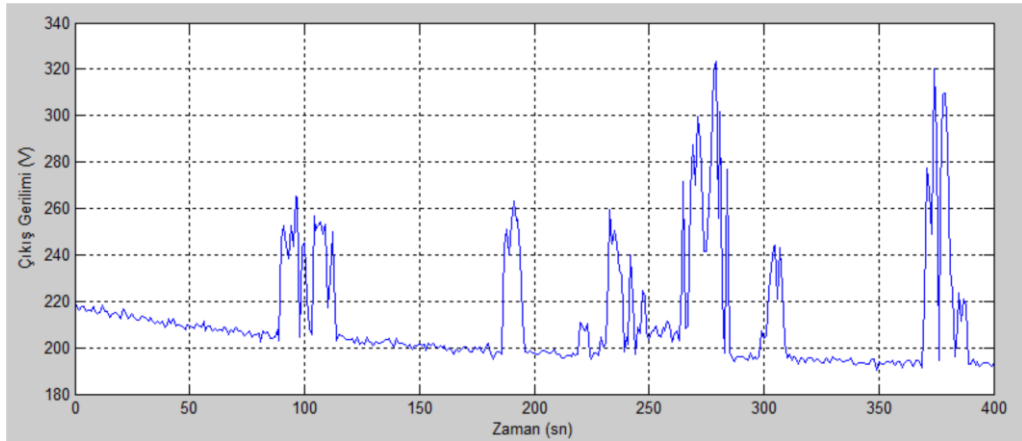
Şekil 13. Durum 1 için yakıt hücresi modülüne ait çıkış geriliminin zamana göre değişimi

Yakıt hücresi modülü tarafından talep edilen H_2 miktarının zamana göre değişimi Şekil 14'de gösterilmektedir. Hafif raylı sistem aracının akım talep ettiği zamanlarda talep akımı ile ilişkili olarak hidrojen tüketimi artmaktadır. Seçilen pilot bölgeden hafif raylı sistem aracının bir sefer geçmesi durumunda yakıt hücresi modülü tarafından talep edilen H_2 miktarı 52.5 mol'dür.



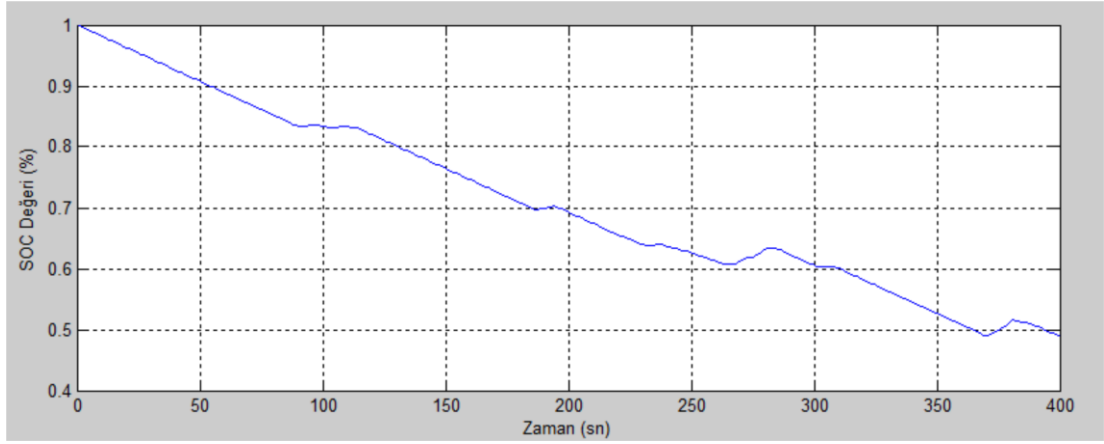
Şekil 14. Durum 1 için talep edilen H₂ miktarının zamana göre değişimi

Hafif raylı sistem aracının frenlemesi esnasında meydana gelen rejeneratif enerjinin depolanması ve bu enerjinin yardımcı ekipmanlarda kullanılması için kullanılan Lityum-İyon batarya modülünün çıkış geriliminin zamana göre değişimi Şekil 15’de gösterilmektedir. Batarya modülünün çıkış geriliminin yaklaşık olarak 190 V ile 320 V arasında değiştiği görülmektedir.



Şekil 15. Durum 1 için Lityum-İyon batarya modülünün çıkış geriliminin zamana göre değişimi

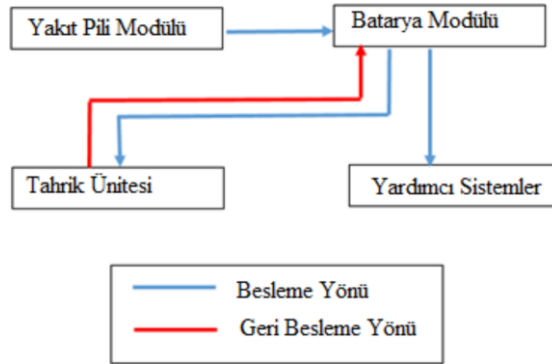
Şekil 16’da Lityum-İyon batarya modülüne ait batarya şarj durumunun (SOC) zamanla değişimi gösterilmektedir. Rejeneratif akımın batarya modülünde depolanma yüzdesine bakıldığında zamanla depolanan akımın %50 oranlarında azaldığı görülmektedir. Fakat, başlangıçta aracın katınerli bölgede olması durumunda, havai hattın şebekeden beslenmesinden dolayı batarya modülünün şarj durumunun %100 olduğu görülmektedir.



Şekil 16. Durum 1 için Lityum-İyon batarya modülünde batarya şarj durumunun zamana göre değişimi

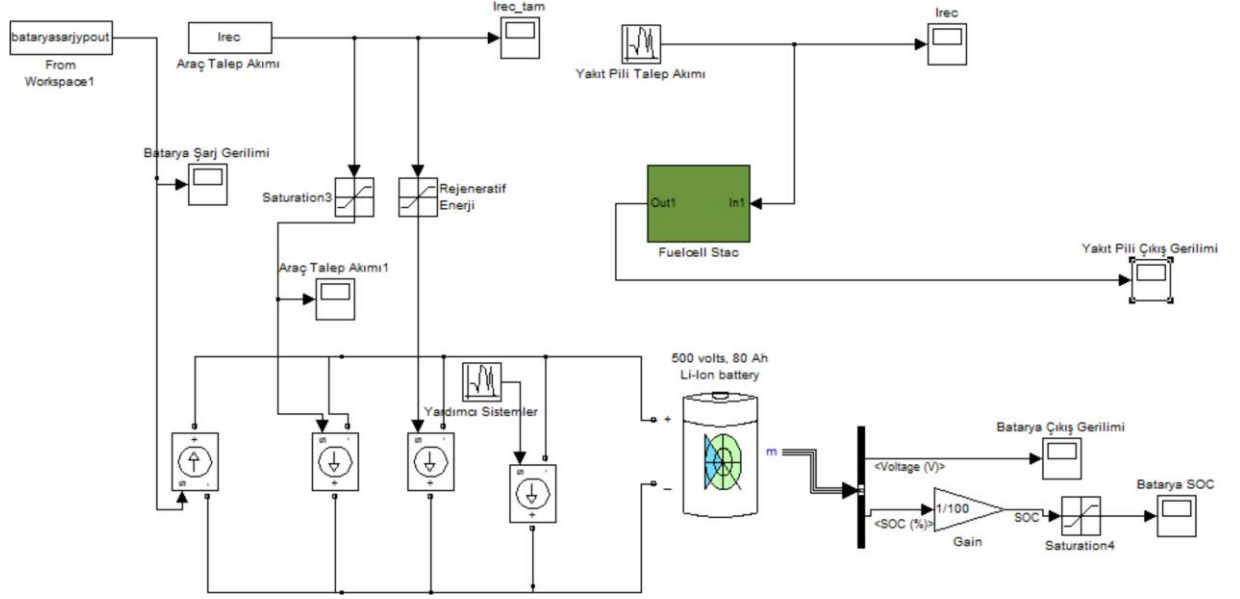
B. Durum 2

Durum 2, seçilen pilot bölgede raylı sistem aracının katanersiz olarak çalıştırıldığı, aracın Lityum-İyon batarya modülü ile tahrik edildiği ve yakıt hücresi modülünün batarya modülünü şarj etmede kullanıldığı durumdur. Ayrıca Durum 2’de de rejeneratif enerji batarya modülünde depolanmaktadır. Şekil 17 araç üzerindeki güç tahrik sisteminin enerji akış yönlerini göstermektedir. Görüldüğü gibi yakıt hücresi modülü sadece batarya modülünü beslemektedir.



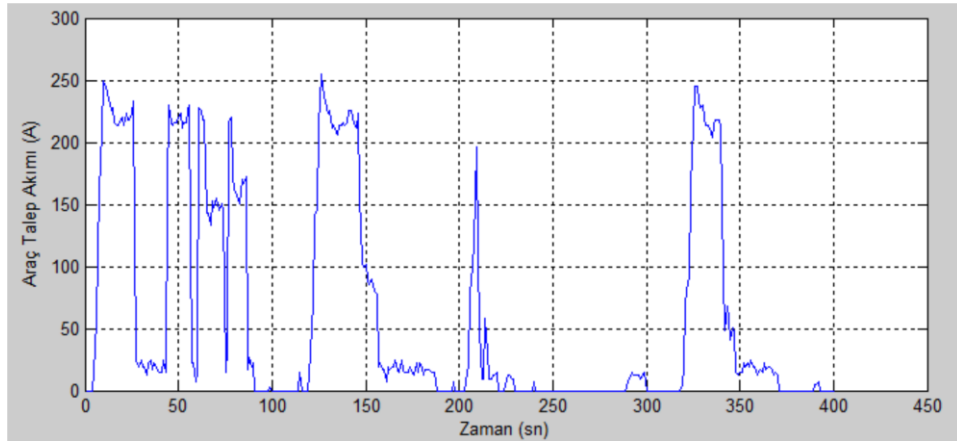
Şekil 17. Araç üzerindeki enerji akış yönleri

Durum 2 için tasarlanan hibrit sistemin genel mimarisi ise Şekil 18’de detaylı olarak gösterilmektedir.



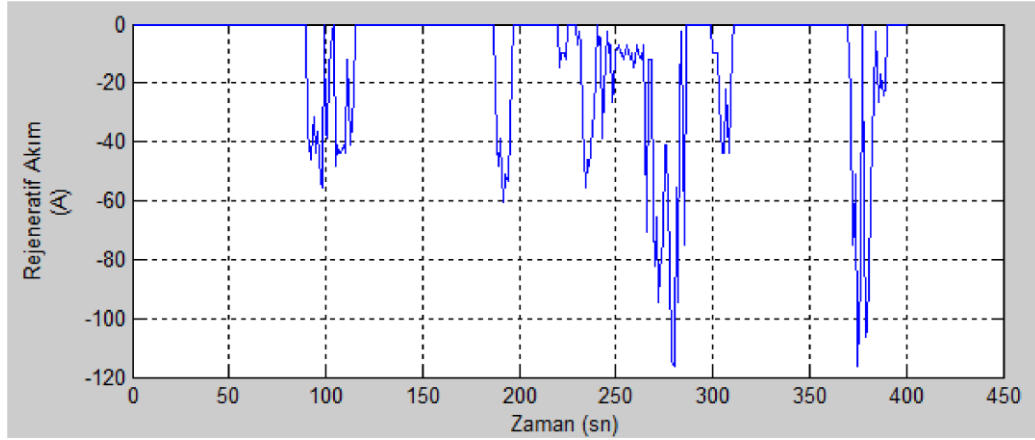
Şekil 18. Durum 2 için hibrit sistemin genel mimarisi

Lityum-İyon batarya modülü ile tahrik edilen raylı sistem aracı tarafından talep edilen akımın zaman göre değişimi Şekil 19'da sunulmaktadır. Araç tarafından batarya modülünden talep ettiği akımın 250 A seviyelerine kadar çıktığı görülmektedir. Talep edilen akım aracın ilk harekete geçtiği anda ve izlediği güzergahın eğimine göre maksimum değerleri ulaşmaktadır.



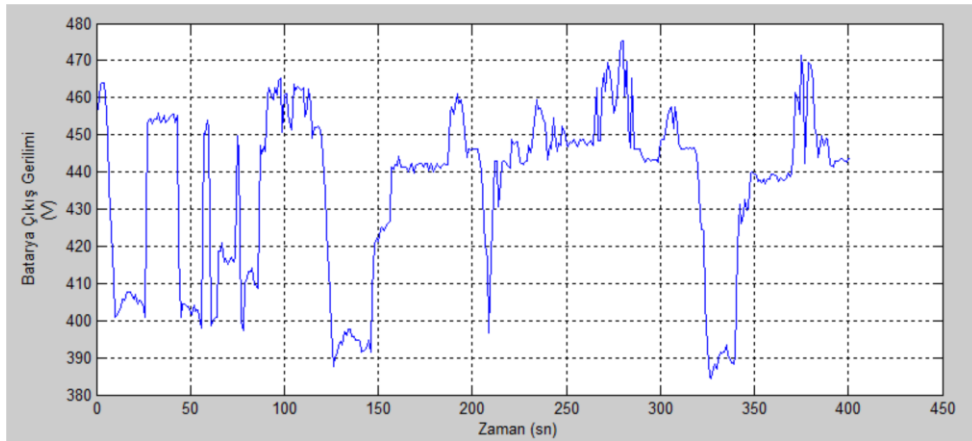
Şekil 19. Durumu 2 için araç tarafından talep edilen akımın zamana göre değişimi

Şekil 20'de batarya modülünde depolanmak üzere raylı sistem aracı tarafından geri basılan rejeneratif akımın zamanla değişimi gösterilmektedir. Frenleme esnasında açığa çıkan bu rejeneratif akım 120 A değerine kadar çıkmaktadır.



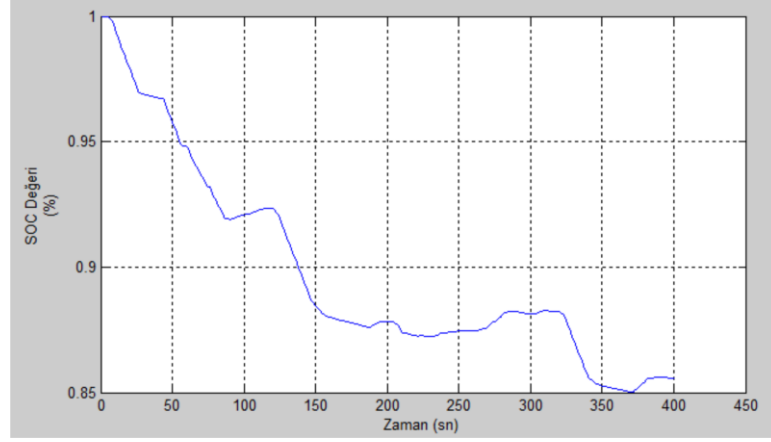
Şekil 20. Durum 2 için araç tarafından sisteme geri basılan rejeneratif akımın zamana göre değişimi

Lityum-İyon batarya modülü çıkış geriliminin zamana göre değişimi Şekil 21'de gösterilmektedir. Durum 2'de tasarlanan hibrit sistemde başlangıçta tam dolu olarak kabul edilen batarya modülünden çekilen akım ile batarya çıkış geriliminin 385 V ile 480 V değerleri arasında değişim gösterdiği tespit edildi.



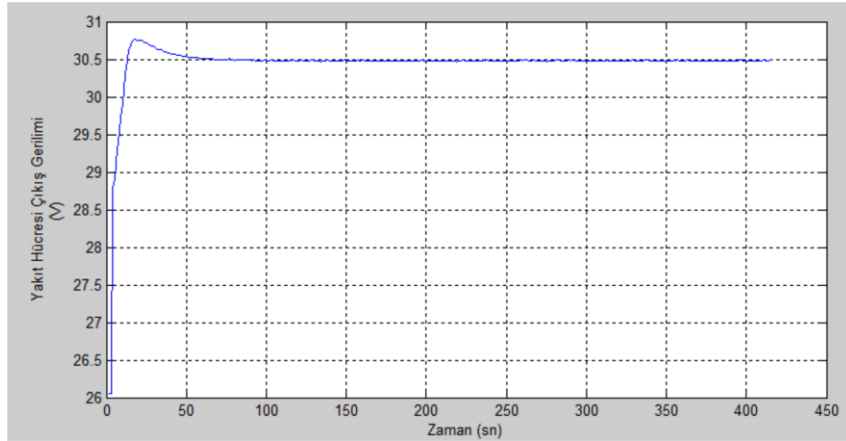
Şekil 21. Durum 2 için Lityum-İyon batarya modülü çıkış geriliminin zamana göre değişimi

Şekil 22'de batarya modülü SOC'un zamana göre değişimi gösterilmektedir. Şekilden de görüleceği üzere modül başlangıçta %100 dolu iken aracın katenersiz bölgeden tek bir seferde geçmesi durumunda batarya modülü şarj durumunun zamanla %85'lere kadar düştüğü görülmektedir. Durum 2 için batarya modülü şarj durumu Durum 1 ile karşılaştırıldığında Durum 2'de batarya modülünün şarj seviyesi daha yüksektir. Bunun sebebi Durum 2'de batarya modülü hem rejeneratif akımdan hem de yakıt hücresi modülünden beslenmektedir.



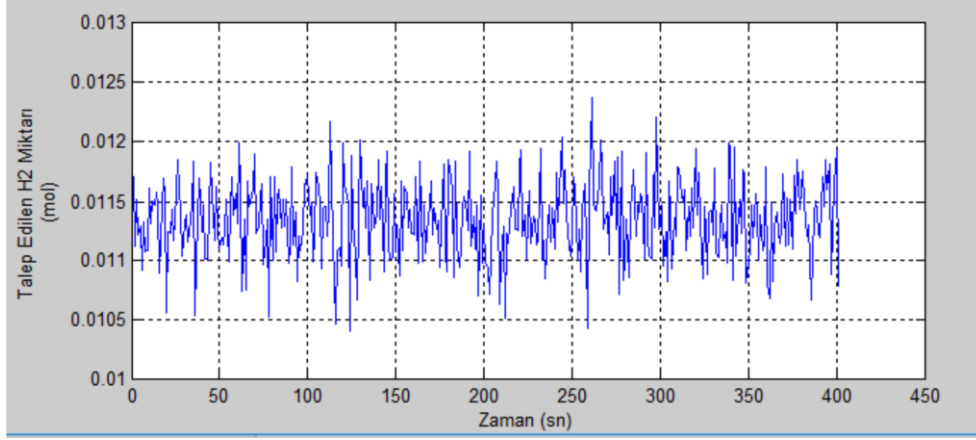
Şekil 22. Durum 2 için batarya modülü şarj durumunun zamana göre değişimi

Yakıt hücresi modülünün çıkış geriliminin zamana göre değişimi Şekil 23'de gösterilmektedir. Durum 2'de yakıt hücresi modülü sadece bataryayı şarj ettiği için çıkış gerilimi aracın seyri esnasında 50. saniyeden sonra gerilimin değişmediği ve 30.5 V civarında sabit kaldığı görülmektedir.



Şekil 23. Durum 2 için yakıt hücresi çıkış geriliminin zamana göre değişimi

Şekil 24'te yakıt hücresi modülü tarafından talep edilen H_2 miktarının zamana göre değişimini gösterilmektedir. Hafif raylı sistem aracının seçilen güzergahtan bir sefer geçmesi durumunda yakıt hücresi modülü tarafından harcanacak H_2 miktarı yaklaşık olarak 4.6 mol'dür.



Şekil 24. Durum 2 için talep edilen hidrojen miktarının zamana göre değişimi

V. SONUÇLAR

Bu çalışmada, hafif raylı sistem aracının güç tahrik sistemi için temiz enerji teknolojilerinden PEM yakıt hücresi ve Lityum-İyon batarya modüllerinin kullanıldığı iki ayrı hibrit sistem tasarlandı. Bu iki hibrit sistem için ayrı ayrı araç tarafından talep edilen akımın, yakıt hücresi modülü çıkış geriliminin, anlık hidrojen tüketim miktarının, batarya çıkış geriliminin ve batarya şarj durumunun zamanla değişimi incelendi. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar kısaca şu şekildedir:

✓ Aracın yakıt hücresi modülü ile tahrik edildiği Durum 1 için aracın enerji profilindeki anlık pikler karşısında yakıt hücresi modülünde enerji yönetiminin zor olacağı görülmektedir. Yakıt hücresi modülünün anlık akım değişimlerinden etkilenmediği aracın Lityum-İyon batarya modülü ile tahrik edildiği Durum 2'deki hibrit sistem uygulaması seçilen güzergah ve araç için daha uygun olduğu görüldü.

✓ Raylı sistem aracının seçilen güzergahta gün içerisinde 10 sefer yapması durumunda Durum 1'de tüketilen hidrojen miktarı 526 mol/gün iken Durum 2'de ise 46 mol/gün'dür. Durum 2 yakıt maliyeti açısından da daha uygundur.

✓ Frenleme esnasında açığa çıkan rejeneratif akımın depolandığı batarya modülünün şarj durumu Durum 1'de %50 iken Durum 2'de %85'dir. Durum 2 de rejeneratif akımın daha verimli bir şekilde depolandığı tespit edildi.

TEŞEKKÜRLER

Çalışma için gerekli olan gerçek verileri paylaştığı için Kayseri Büyükşehir Belediyesine teşekkür ederiz. Ayrıca 2017 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde sunulan “Yakıt Pili Teknolojisinin Raylı Sistemlere Entegre Edilmesinin Sayısal Olarak İncelenmesi” adlı tez çalışmasına da katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] Chen, Q., Gao, L., Dougal, R., & Quan, S. (2009). Multiple model predictive control for a hybrid proton exchange membrane fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 191 (2), 473–482.
- [2] Khaligh, A., Li, Z. (2010). Battery, Ultracapacitor, Fuel Cell, and Hybrid Energy Storage Systems for Electric, Hybrid Electric, Fuel Cell, and Plug-In Hybrid Electric Vehicles: State of the Art. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 59, 6, 2806 - 2814.
- [3] Bubna, P., Advani, S., Prasad, A. (2012). Integration of batteries with ultracapacitors for a fuel cell hybrid transit bus. *Journal of Power Sources*, 199, 360–366.

- [4] Bauman, J., & Kazerani, M. (2009). An Analytical Optimization Method for Improved Fuel Cell–Battery–Ultracapacitor Powertrain. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 58 (7), 3186 - 3197.
- [5] Fernandez, L., Garcia, P., Garcia, C. A., Jurado, F. (2011). Hybrid electric system based on fuel cell and battery and integrating a single dc/dc converter for a tramway. *Energy Conversion and Management*, 52 (5), 2183–2192.
- [6] Bauman, J., Kazerani, M. (2008). An improved powertrain topology for fuel cell-battery-ultracapacitor vehicles. *IEEE International Symposium on Industrial Electronics*. Cambridge, UK: IEEE.
- [7] Vural, B., Erdinc, O., Uzunoglu, M. (2010). Parallel combination of FC and UC for vehicular power systems using a multi-input converter-based power interface. *Energy Conversion and Management*, 51, (12), 2613–2622.
- [8] Vural, B., Boynuegri, A., Nakir, I., Erdinc, O., Balicki, A., Uzunoglu, M., Dusmez, S. (2010). Fuel cell and ultra-capacitor hybridization: A prototype test bench based analysis of different energy management strategies for vehicular applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 20, 11161–11171.
- [9] Gao, W. (2005). Performance comparison of a fuel cell-battery hybrid powertrain and a fuel cell-ultracapacitor hybrid powertrain. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 54 (3), 846 - 855.
- [10] Kisacikoglu, M., Uzunoglu, M., Alam, M. (2009). Load sharing using fuzzy logic control in a fuel cell/ultracapacitor hybrid vehicle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (3), 1497–1507.
- [11] Lia, Q., Chena, W., Lia, Y., & Liub, S. (2012). Energy management strategy for fuel cell/battery/ultracapacitor hybrid vehicle based on fuzzy logic. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 43(1), 514–525.
- [12] Lin, W.-S., Zheng, C.-H. (2011). Energy management of a fuel cell/ ultracapacitor hybrid power system using an adaptive optimal-control method. *Journal of Power Sources*, 196, (6), 3280–3289.
- [13] Takizawa, K., Kondo, K. (2010). A designing method of the power source specifications for hybrid powered traction systems with fuel cells and EDLCs. *International Conference on Electrical Machines and Systems*. IEEE.
- [14] Yoneyama, T., Yamamoto, T., Kondo, K. (2007). Fuel cell powered railway vehicle and experimental test results. *European Conference on Power Electronics and Applications*. Aalborg, Denmark: IEEE.
- [15] Wang, Y.-X., Ou K., Kim Y.-B. (2017). Power source protection method for hybrid polymer electrolyte membrane fuel cell/lithium-ion battery system. *Renewable Energy*. 111, 381-391.
- [16] Arista ,A.A., Agnello, G., Napoli, G., V. (2017). Antonucci Study and design of a hybrid electric vehicle (Lithium Batteries-PEM FC) *International Journal of Hydrogen Energy*. 42(5), 3166-3184.

Araştırma Makalesi – Research Article

***Lythrum salicaria* L. Tohumlarının Morfolojik Özelliklerine Etki Eden İki Önemli Ekolojik Faktör: Tepe Tacı Kapalılığı ve Lokasyon**

Sema LEBLEBİCİ^{1*}, Mustafa Sabri ÖZYURT²

Geliş / Received: 19/06/2019

Revize / Revised: 22/10/2019

Kabul / Accepted: 22/10/2019

ÖZ

Bitkinin yayılış gösterdiği lokasyon ve tepe tacı kapalılığı bitkinin vejetatif ve generatif gelişiminde farklılık meydana getiren önemli ekolojik faktörler arasında yer almaktadır. Bu çalışmada *Lythrum salicaria* L. türünün Batı Anadolu’da yer alan ve üç farklı fitocoğrafik bölgeyi temsil eden Kütahya, Eskişehir, Bilecik ve Antalya illerinde yayılış gösteren popülasyonlarının tohum ağırlığı ve tohumun en-boy uzunlukları ile lokasyon ve tepe tacı kapalılığı arasındaki ilişkiler belirlenmiştir. Ortalama tepe tacı kapalılığı en düşük olan Antalya ilinde (0.8±0.2) en ve boy uzunluğu en büyük tohumlar (1219.6±4.6µm-519.4±3.6µm), tepe tacı kapalılığı en yüksek olan Eskişehir ilinde (87.3±3.8) ise en ve boy uzunluğu en küçük tohumlar (961.5±45.7µm-423.6±3.4µm) tespit edilmiştir. *L. salicaria* popülasyonlarının tohum en ve boy uzunlukları ile tepe tacı kapalılığı arasında negatif bir ilişki olduğu; tepe tacı kapalılığı azaldıkça bitkinin ortalama tohum en ve boy uzunluğunun arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca *L. salicaria* popülasyonlarının tohum en ve boy uzunlukları ile enlem koordinatları arasında negatif bir ilişki olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler- *Lythrum salicaria*, Tohum, Tepe Tacı Kapalılığı, Lokasyon

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: leblebicisema@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-3762-6408>)

Moleküler Biyoloji ve Genetik, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Bilecik

²İletişim: mustafasabriozyurt@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0003-4468-6799>)

Biyoloji Bölümü, Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Evliya Çelebi Yerleşkesi Kütahya

Two Important Ecological Factors Affecting the Morphological Characteristics of *Lythrum salicaria* L. Seeds: Canopy Coverage and Location

ABSTRACT

The location of the plant and the canopy coverage are important ecological factors that make a difference in the vegetative and generative development of the plant. In this study, the relation between seed weight, seed length and width of *Lythrum salicaria* L. taxon spreading in the West Anatolia (Kütahya, Eskişehir, Bilecik ve Antalya) and its canopy coverage which is crucial for the plant's development and spreading were studied. Seeds with the highest width and length ($1219.6 \pm 4.6 \mu\text{m}$ - $519.4 \pm 3.6 \mu\text{m}$) were determined in Antalya with the lowest mean canopy coverage (0.8 ± 0.2) whereas seeds with the lowest width and length ($961.5 \pm 45.7 \mu\text{m}$ - $423.6 \pm 3.4 \mu\text{m}$) were determined in Eskişehir with the highest mean canopy coverage (87.3 ± 3.8). It was determined that there was a negative relation between seed length – width of *L. salicaria* stands and canopy coverage. It was determined that as the mean seed length and width increased, canopy coverage decreased. In addition, a negative relation was determined between seed length and width of *L. salicaria* population and latitude-longitude coordinates of their locations.

Keywords- *Lythrum salicaria*, Seed, Canopy Coverage, Location

I. GİRİŞ

Dünya üzerindeki en önemli ekosistemlerden biri sulak arazilerdir. Su baskınlarını engellemeleri, su kalitesini yükseltmeleri, birçok organizma için habitat oluşturmaları ve fosil kaynaklı yakıtların temelini oluşturmaları sebebiyle büyük öneme sahiptirler [1]. Fakat günümüzde sulak araziler çeşitli nedenlerden dolayı büyük kayıplara uğramaktadır. Bu sebepler, sulak arazilerin tarım amaçlı kullanılması baraj ve yol yapımı, madencilik, deniz seviyesinin yükselmesi, erozyon ve kuraklıktır. Sulak arazilerin yok olmasına bir diğer sebep de sulak arazilerde yayılış gösteren istilacı bitkilerdir [2]. Bu bitkilerin başında sulak habitatlarda yayılış gösteren *Lythrum salicaria* gelmektedir [3-7].

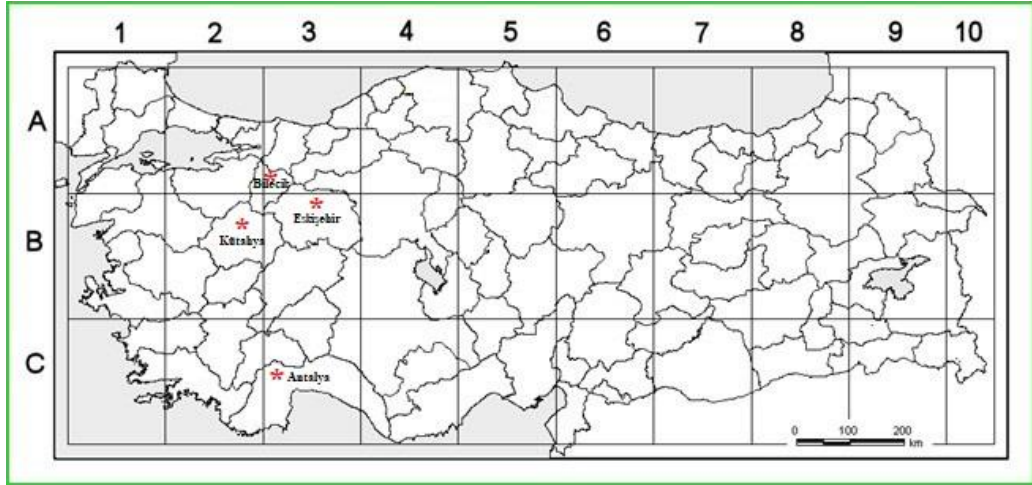
Araştırmanın materyalini oluşturan *L. salicaria*, Lythraceae familyasına ait bir türdür ve Türkiye’de 12 tür ile temsil edilirken Avrupa’da 30 türü bulunmaktadır. Bitkinin özellikle Kuzey Amerika’da kontrolsüz yayılış göstermesi ve doğal hayatı tehdit etmesinin nedenlerinin başında vejetatif organları aracılığı ile çoğalma kabiliyetinin olması ve çok sayıda tohum üretmesidir [2,8,9]. Ayrıca ürettiği tohumların optimum yaşam şartları oldukça geniştir [10]. *L. salicaria* tohumları yaklaşık 1 mm boyunda olup olgun bireylerde yılda 2 milyonun üzerinde tohum elde edilmektedir [11]. Kendine tozlaşan tohumlar özellikle yağmur, rüzgar, sulak alanda yaşayan hayvanlar ve su kuşlarının dışkıları ile taşınırlar [12]. Tohumlar suyun yüzeyinde bulunur ve oluşan su akımlarıyla kolaylıkla taşınabilmektedir. Besin ve ışık gereksinimleri oldukça düşük olan tohumlar asit ya da alkali topraklarda çimlenebilmektedir. Optimum çimlenme için gerekli olan pH 4.0-9.1 arasında olup, sıcaklık 15- 20 °C arasında değişmektedir. Çimlenmede en önemli belirleyici ise nemdir. 35-40 cm derinlikte bulunan hayatta kalmayı başarmış tohumlar çimlenme yeteneklerini uzun süre koruyabilmektedirler [13].

Son yıllarda Türkiye’de nehir ve göl kenarlarında bulunan çok yıllık bitkilerin yok edilmesi, bu alanların tarım arazisine dönüştürülmesi ve *L. salicaria*; fiziksel, kimyasal ve biyolojik mücadele yöntemleri kullanılmasına rağmen sulak alanlardaki yayılışı artmıştır. Hatta bitki baskın tür haline gelme potansiyeline sahiptir [3, 10, 14-20]. Bitkilerin yayılışında ürettiği tohum sayısı ve tohumların özellikleri oldukça önemlidir. *L. salicaria* fazla sayıda tohum üretmekte ve bu tohumların olumsuz ekolojik koşullara dayanıklı olduğu bilinmektedir [10].

Bitkinin vejetatif ve generatif özellikleri maruz kaldığı güneş ışığının süresi ve kalitesi, yetiştiği coğrafi alan ve iklimsel özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Bu çalışmada üç farklı fitocoğrafik bölgeyi temsil etmesi amacıyla Kütahya, Eskişehir, Bilecik ve Antalya’da belirlenen lokalitelerde yayılış gösteren *L. salicaria* popülasyonlarının tohum büyüklükleri ve ağırlıkları bitkinin yayılışında önemli faktörler olan tepe tacı kapallığı ve lokasyona bağlı olarak araştırılmıştır.

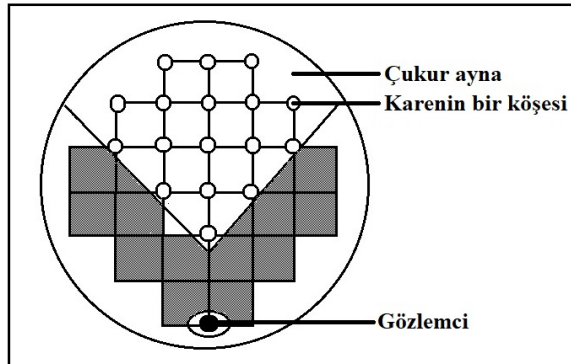
II. MATERYAL METOD

Araştırmanın materyalini oluşturan *L. salicaria* türüne ait tohumlar Türkiye’de farklı fitocoğrafik bölgelerin etkisi altında bulunan Kütahya (Akdeniz), Eskişehir (İran-Turan), Bilecik (Avrupa-Sibirya) ve Antalya (Akdeniz) il sınırları içerisinde bitkinin optimum gelişim gösterdiği toplam 12 farklı habitattan toplanmıştır (Şekil 1). Toplanan tohum örnekleri laboratuvara getirilerek gerekli ölçümler alınmıştır.



Şekil 1. Davis (1965)'in Grid Sistemi haritası üzerinde çalışma alanlarının gösterimi [21]

Seçilen lokalitelerdeki örneklik alanlarda bulunan *L. salicaria* popülasyonlarının tepe tacı kapalılığı, yapılan arazi çalışmaları sırasında “küresel densiyometre” kullanılarak ölçülmüştür. Küresel densiyometre 5cm çapında bir çukur ayna içerisine çizilmiş 1x1cm boyunda 24 adet kare ve bu karelerin birleşiminden oluşan toplam 37 noktadan meydana gelmiştir (Şekil 1). Tepe tacı kapalılığı, küresel densiyometre ile ölçümü yapılacak popülasyonun tam üzerinde veya yanında durularak ölçülmüştür. Küresel densiyometre bel hizasında tutulmuş, gözlemcinin görüntüsü aynada kaybolana dek sağa-sola ve yukarı-aşağı doğru hareket ettirilmiştir. Densiyometreyi kullanan kişinin görüntüsü aynada kaybolduğu anda alet fazla kımlatılmadan, aynada bulunan karelerin köşelerine düşen yaprakların görüntüleri sayılmıştır. Bu sayımlar pusula kullanılarak dört ana yönde (kuzey, güney, doğu ve batı yönlerinde) tekrarlanmıştır. Tepe tacı kapalılığı yüzdesini hesaplamak için dört ana yön için okunan tepe tacı kapalılığı değerleri toplanmış ve 1,5 katsayısıyla çarpılmıştır. Çarpımdan sonra elde edilen sonuç 30-65 arasında ise 1, üstünde ise 2 sabit sayısı sonuçtan çıkarılmıştır. Hesaplanan bu değer bize yüzde cinsinden tepe tacı kapalılığını vermiştir [22].



Şekil 2. Küresel densiyometre

Çalışmada *L. salicaria* popülasyonlarının ürettiği tohumların en ve boy uzunlukları laboratuvarında ışık mikroskopunun okülerine yerleştirilen mikrometre kullanılarak ölçülmüş ve mikron cinsinden hesaplanmıştır. *L. salicaria* popülasyonlarının ürettiği tohumların ağırlıkları ise hassas terazi kullanılarak mikrogram cinsinden ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar JMP istatistik programı kullanılarak analiz edilmiştir [23]. Seçilen çalışma alanlarının iklimsel özellikleri (minimum, maksimum, ortalama sıcaklık ve ortalama yağış) düzenli periyotlarla ölçüm yapılan ve çalışma alanlarına en yakın olan meteoroloji istasyonlarının son 15 yıllık verileri göz önüne alınarak incelenmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Çalışma alanlarına ait iklimsel veriler

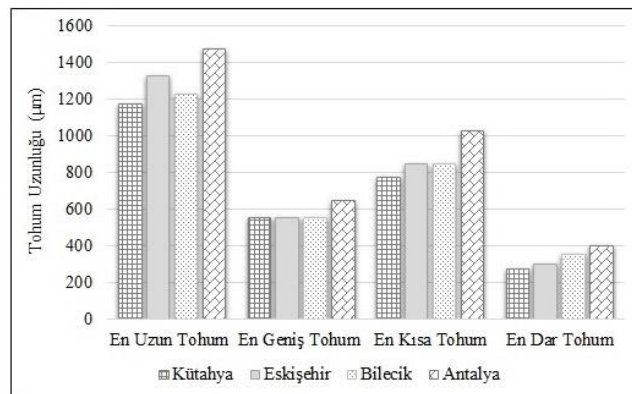
Çalışma Alanı	Rakım (m)	Yıllık Ort. Sıcaklık (°C)	En soğuk ayın ort. Min. sıcaklığı (°C)	En sıcak ayın ort. Min. sıcaklığı (°C)	Yıllık Yağış Miktarı (mm)
Kütahya	969	10.6	-11.6 (Ocak)	12.4 (Temmuz)	531.2
Eskişehir	732	10.6	-12.2 (Ocak)	12.5 (Temmuz)	348.4
Bilecik	526	10.6	-7.3 (Şubat)	12.4 (Temmuz)	447.5
Antalya	43	28.2	0.5 (Şubat)	19.6 (Temmuz)	1101.3

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Belirlenen çalışma alanlarından toplanan *L. salicaria* popülasyonlarına ait tepe tacı kapalılıkları küresel densiometre ile ölçülerek karşılaştırılmıştır. Buna göre Kütahya'da seçilen örneklik alanlardaki popülasyonların tepe tacı kapalılığı % 71.5-100; Eskişehir'de seçilen örneklik alanlardaki popülasyonların tepe tacı kapalılığı % 82-98.5; Bilecik'te seçilen örneklik alanlardaki popülasyonların tepe tacı kapalılığı %1-90; Antalya'da seçilen örneklik alanlardaki popülasyonların tepe tacı kapalılığı ise % 0-1 arasında değişmektedir. Tohum örneklerinin toplandığı lokalitelerin tepe tacı kapalılığı ortalama değerleri Tablo 2'de yer almaktadır. *L. salicaria* türüne ait tohum en-boy uzunlukları ile tohum ağırlıkları ölçülmüş ve yapılan ölçümlerin sonuçları çalışma alanları göz önünde bulundurularak karşılaştırılmıştır. Kütahya'dan toplanan *L. salicaria* popülasyonlarında en uzun ve en geniş tohumun 1175-550 µm, en kısa ve en dar tohumun ise 775-275 µm; Eskişehir'deki popülasyonlarda en uzun ve en geniş tohumun 1325-550 µm, en kısa ve en dar tohumun ise 850-300 µm olduğu tespit edilmiştir. Bilecik ilinin örneklerinde en uzun ve en geniş tohumun 1225-550 µm, en kısa ve en dar tohumun ise 850-350 µm olduğu; Antalya'daki *L. salicaria* popülasyonlarında en uzun ve en geniş tohumun 1475-650 µm, en kısa ve en dar tohumun ise 1025-400 µm olduğu belirlenmiştir (Şekil 2). Çalışma alanlarından toplanan tohum örneklerin ortalama değerleri ise Tablo 2'de verilmiştir. En-boy uzunlukları en fazla olan tohumlar Antalya ilinde, en düşük olan tohumlar ise Kütahya ilinde tespit edilmiştir.

Tablo 2. Çalışma alanlarının ortalama tepe tacı kapalılığı ile tohum örneklerinin ortalama en-boy uzunluğu ve ortalama ağırlıkları

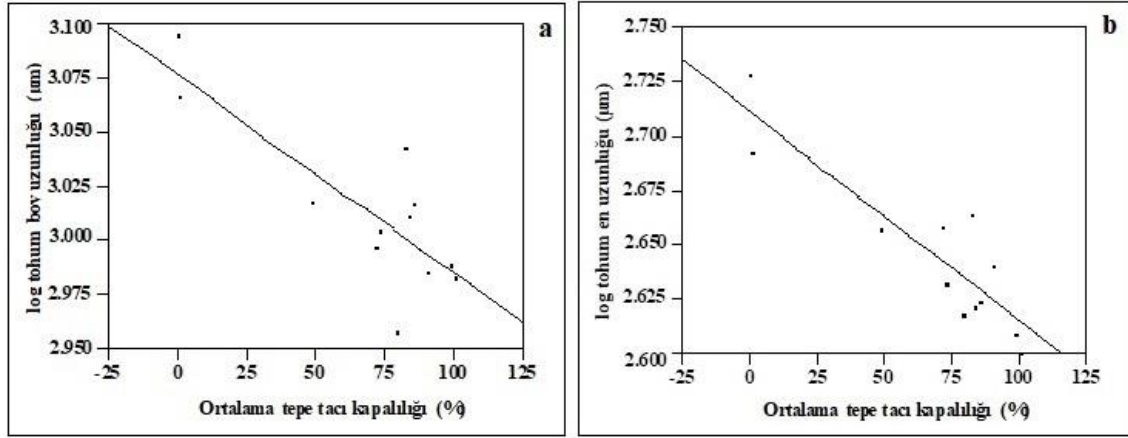
Çalışma Alanı	Ortalama Tepe Tacı Kapalılığı (%) ± SE	Ortalama Tohum Boy Uzunluğu (µm) ± SE	Ortalama Tohum En Uzunluğu (µm) ± SE	Ortalama Tohum Ağırlığı (µg ± SE)
Kütahya	85 ± 6,2	1024,4 ± 4,1	443,8 ± 2,4	60,2 ± 2,1
Eskişehir	87,3 ± 3,8	961,5 ± 5,7	423,6 ± 3,4	95,8 ± 4,7
Bilecik	53,1 ± 6,4	1042,6 ± 4,9	424,0 ± 2,8	76,4 ± 2,5
Antalya	0,8 ± 0,2	1219,6 ± 4,6	519,4 ± 3,6	109,7 ± 5,5



Şekil 3. Çalışma alanlarında seçilen farklı lokalitelere ait tohumların en ve boy uzunluklarının karşılaştırılmaları

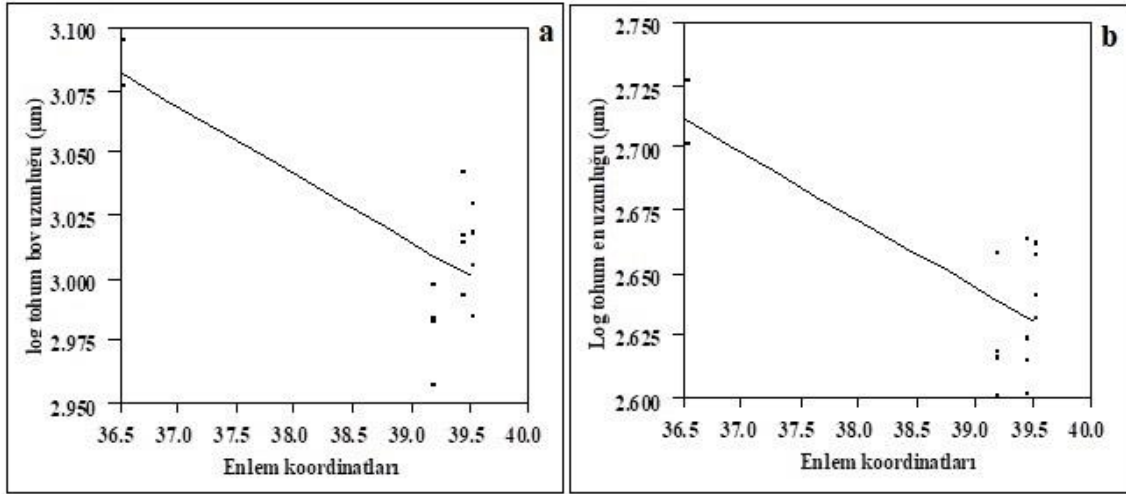
İstatistiksel analizlerden elde edilen sonuçlar tohum boyu ile tepe tacı kapalılığı arasında negatif bir ilişki olduğunu, tepe tacı kapalılığı yüzdesi arttıkça *L. salicaria* tohumlarının boyunun kısaldığını göstermiştir

($r^2=0.67$, $F=20.4374$, $p<0.0011$, Şekil 3a). Ayrıca, tohum eni ile tepe tacı kapalılığı arasında da negatif bir ilişki olduğu, tepe tacı kapalılığı yüzdesi arttıkça *L. salicaria* tohumlarının eninin azaldığı tespit edilmiştir ($r^2=0.80$, $F=41.3078$, $p<0.0001$, Şekil 3b).



Şekil 4. a) Log tohum boy uzunluğu-ortalama tepe tacı kapalılığı (%) regresyon hattı grafiği, b) Log tohum en uzunluğu-ortalama tepe tacı kapalılığı (%) regresyon hattı grafiği

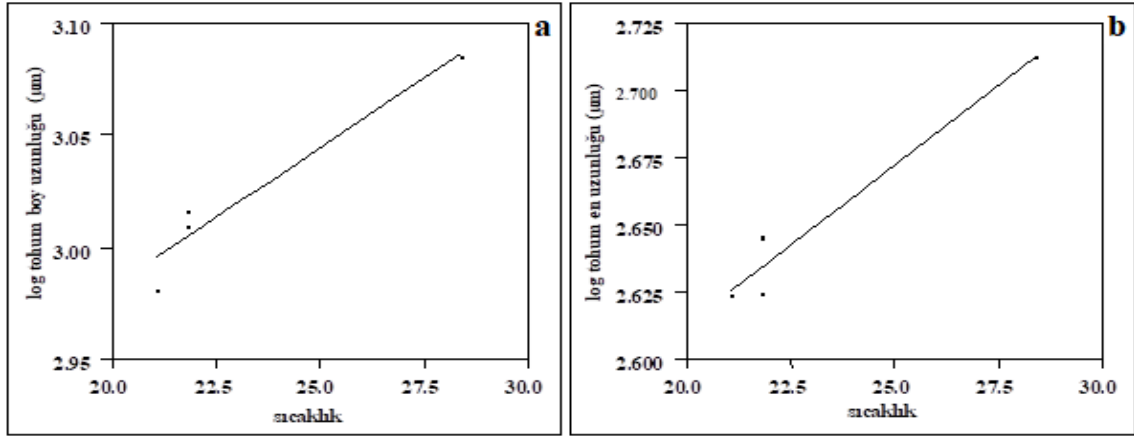
Genel olarak ışıktaki yetişen bitkilerle gölgede yetişen bitkiler karşılaştırıldığında ışıktaki yetişen bitkilerin gölgede yetişen bitkilere göre daha iyi gelişim gösterdiği saptanmıştır [24-26]. Kuzey Amerika'da yayılış gösteren *L. salicaria* popülasyonlarının ortalama tohum boyutları Thompson ve arkadaşları (1987) ile Young ve Clements (2001) tarafından $400 \times 200 \mu\text{m}$ olarak tespit edilmiştir [3,27]. Ayrıca büyük tohumların tohumlar daha fazla depolanmış besin içerdiği ve büyük tohumlardan çimlenen fidelerin küçük tohumlardan çimlenen fidelere göre çevresel streslerle daha iyi baş ettiği rapor edilmiştir [28]. Bu durum çalışmamızın sonuçlarının tam tersini ifade etmektedir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre Türkiye'de yayılış gösteren *L. salicaria* türünün ortalama boy uzunluğunun $1065.9 \mu\text{m}$ ve ortalama en uzunluğunun $454.2 \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır. Küçük tohum üreten türlerin tepe tacı kapalılığı düşük olan habitatlarda, büyük tohum üreten türlerin ise tepe tacı kapalılığı yüksek olan habitatlarda bulunduğu belirtilmiştir [28]. *L. salicaria* popülasyonlarının ortalama tepe tacı kapalılığı ile bitkinin tohum eni ve boy uzunluğunun arasında negatif bir ilişkinin olduğu ortalama tepe tacı kapalılığı arttıkça bitkinin tohum eni ve boy uzunluğunun azaldığı belirlenmiştir (Şekil 3a ve 3b). Ayrıca tohum büyüklüğü ile depolanan besin maddesi arasındaki ilişkiyi ortaya koyan çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. Lönnberg ve Eriksson'un (2012) yapmış oldukları çalışmada tepe tacı kapalılığı düşük ve yüksek olan ekotonlara *Convallaria majalis*, *Frangula alnus*, *Prunus padus* ve *Prunus spinose* türlerine ait tohumlar tek tek tartılarak ekilmiş, sadece *C. majalis* türünde yüksek tepe tacı kapalılığı ile tohum büyüklüğü etkisi arasında bir ilişkinin olduğu belirtilmiştir [28]. Elde edilen sonuçlara göre, tohum ağırlığı ile tepe tacı kapalılığı arasında ($r^2=0.05$, $F=0.5886$, $p<0.4607$) ve tohum ağırlığı ile enlem koordinatları arasında herhangi bir ilişkinin olmadığı belirlenmiştir ($r^2=0.06$, $F=0.8861$, $p<0.3637$). *L. salicaria* popülasyonlarının ortalama tepe tacı kapalılığı ile bitkinin ürettiği tohumların ortalama ağırlıkları arasında bir ilişkinin olmadığı, bitki ister güneşte ister gölgede yetişsin tohum ağırlıklarında bir farklılığın olmadığı tespit edilmiştir. Kuzey Amerika ve Avrupa'da yayılış gösteren *L. salicaria* türü ile yapılan çalışmada bitkinin ürettiği tek bir tohum ağırlığının $50-60 \mu\text{g}$ olduğu belirtilmiştir [3]. Bu çalışmada ise *L. salicaria* bitkisinin ürettiği tek bir tohumun ortalama ağırlığının oldukça yüksek olduğu en ağır tohumun Antalya'da $230.76 \mu\text{g}$ iken, en hafif tohumun Kütahya'da $74.07 \mu\text{g}$ olarak tespit edilmiştir. Soya fasulyesi ile yapılan bir çalışmada tohum ebatları 5.15mm ile 6.75mm arasında değişen ve tohum ağırlığı 100 tohum başına 10 ile 20 g olan tohumlar tercih edilmiş; tohum büyüklüğünün bitkinin rekabet edebilirliğini arttırmak için bir yöntem olabileceği belirtilmiştir [29].



Şekil 5. a) Log tohum boy uzunluğu-enlem koordinatları regresyon hattı grafiği, b) Log tohum en uzunluğu-enlem koordinatları regresyon hattı grafiği

L. salicaria popülasyonlarının enlem koordinatları ile bitkinin tohum en ve boy uzunlukları arasında negatif bir ilişkinin olduğu enlem koordinatları arttıkça bitkinin tohum boy uzunluğu ve tohum en uzunluğunun azaldığı belirlenmiştir (Şekil 4a ve 4b). Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar daha önce yapılan ve literatürde yer alan araştırmalarla paralellik göstermektedir [30]. Ayrıca *L. salicaria* popülasyonlarının enlem koordinatları ile bitkinin ürettiği tohumların ortalama ağırlıkları arasında bir ilişkinin olmadığı bitki ister güneşte ister gölgede büyüsün tohum ağırlıklarında bir farklılığın olmadığı tespit edilmiştir.

Sıcaklık; bitki büyümesi, çimlenmesi, vejetatif gelişim gibi bitkinin yaşamında önem taşıyan özelliklerini etkilemektedir. Bitkiler sıcaklığa bağlı olarak büyüme ve gelişme hızlarında farklılık gösterirler. Sıcaklıktaki değişiklik bitkinin yetiştiği bölgenin lokalitesi ile yakından ilişkilidir. Ekvatora doğru gidildikçe sıcaklığın arttığı, enlem derecesinin artması durumunda ise sıcaklığın düştüğü bilinmektedir [31-33]. Çalışma alanlarının meteorolojik verilerine göre sıcaklığın en yüksek olduğu ay olan Temmuz ayı ortalama sıcaklıklarının 24.7 – 30.2 °C arasında değiştiği saptanmıştır. Temmuz ayı ortalama sıcaklığı ile tohum en ve boyu arasında pozitif bir ilişki olduğu sıcaklık arttıkça bitkinin tohum en uzunluğu ve tohum boy uzunluğunun da arttığı saptanmıştır (Şekil 5a ve 5b). Tohum en-boy uzunluğu ve tohum ağırlıklarının çalışma alanlarındaki Temmuz ayı ortalama sıcaklığına bağlı olarak ANOVA ve regresyon analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda Temmuz ayı ortalama sıcaklığı ile tohum en ve boy uzunlukları arasında pozitif bir ilişki olduğu sıcaklık arttıkça tohum boy ($F=45.9825$, $p>0.0211$, $r^2=0.95$, Şekil 5a) ve en uzunluklarının ($F=28.8342$, $p>0.033$, $r^2=0.93$, Şekil 5b) arttığı bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Shamsi ve Whitehead (1974) ile Young ve arkadaşları (2001)'nin yapmış olduğu çalışmaları desteklemektedir [25,27]. Yapılan bir çalışmada *Miscanthus* cinsine ait küçük tohumlara sahip türlerin daha geç çimlendiğini ancak düşük sıcaklıklarda çimlenmenin erken olduğunu belirtmiştir [34].



Şekil 6. a) Log tohum boy uzunluğu-sıcaklık (Temmuz ayı) regresyon hattı grafiği, b) Log tohum en uzunluğu-sıcaklık (Temmuz ayı) regresyon hattı grafiği

Kütahya'da seçilen örneklik alanlardan toplanan *L. salicaria* popülasyonlarında en ağır tohumun 83.3 µg, en hafif tohumun ise 33.3 µg, Eskişehir'de seçilen örneklik alanlardan toplanan *L. salicaria* popülasyonlarında en ağır tohumun 214.3 µg, en hafif tohumun 28.6 µg, Bilecik'te seçilen örneklik alanlardan toplanan *L. salicaria* popülasyonlarında en ağır tohumun 125.0 µg, en hafif tohumun ise 46.5 µg, Antalya'da seçilen örneklik alanlardan toplanan *L. salicaria* popülasyonlarında en ağır tohumun 230.8 µg, en hafif tohumun ise 52.6 µg olduğu tespit edilmiştir. Kütahya, Eskişehir, Bilecik ve Antalya olmak üzere dört çalışma alanında belirlenen *L. salicaria* popülasyonlarının ürettiği tohumların ortalama ağırlığı ise sırası ile 60.2 ± 2.1 µg, 95.8 ± 4.7 µg, 76.4 ± 2.5 µg, 109.7 ± 5.5 µg olarak belirlenmiştir (Tablo 2).

Amerika'da ve Türkiye'de yayılış gösteren *L. salicaria* popülasyon büyüklüklerinin morfolojik ve taksonomik özelliklerinin, ürettiği tohum sayısı ve büyüklüklerindeki farklılıkların zaman içerisinde geçirdiği genetik değişiklikler, predatörlerin farklılıkları ve ortamdaki ekolojik faktörlerin, örneğin ışık, etkisinden kaynaklandığı belirtilmektedir [25,26,30,35,36]. Çalışmanın yapıldığı üç fitocoğrafik bölgeyi temsil eden Kütahya, Eskişehir ve Bilecik illerinin de ekolojik koşullarının birbirinden farklı olduğu; ayrıca bu illerde bitki örneklerinin toplandığı lokalitelerde tepe tacı kapalılığına bağlı olarak *L. salicaria* üzerinde etkili olan ışık miktarının %0.8 ile %85 arasında değiştiği belirlenmiştir. Bitki yaşam döngüsünde en kritik olaylardan biri generatif gelişimin son aşaması olan tohum oluşumdur. Sağlıklı tohum meydana getirebilen bitkiler nesillerinin devamlılığını sağlarlar. Tohumların oluşmasında ise bitki için en önemli faktörler sıcaklık ve nemdir [37]. Bitkinin yeterli miktarda ışık almasında tepe tacı kapalılığının düşük olması, bitkinin istediği sıcaklığın sağlanmasında ise lokasyonun önemi büyüktür. Generatif gelişim evresinde optimum koşullara sahip olan bitkiler az ışık alan ve düşük sıcaklığa sahip olan bölgelere göre daha kaliteli tohumlar oluşturur [31,33]. Literatürde yer alan birçok çalışma tohum büyüklüğü ve çimlenme başarısı; erken gelişim evresindeki ekofizyolojik özellikler ve tohum ağırlığı ve ürün kalitesi; enlem ile bitki büyüme hızı ve çiçeklenme zamanının ilişkisi ile ilgilidir. Ancak bitkinin tohum üretiminde etkili olan ekolojik faktörler ve bu faktörlerin etkileri üzerine yapılan araştırmalar yok denecek kadar azdır [38-40].

IV. SONUÇ

Bu çalışmada Türkiye'de dengeli bir yayılış gösterirken; son yıllarda, Kuzey Amerika ve Kanada'da olduğu gibi istilacı özelliği öne çıkan *L. salicaria* türünün özellikle tepe tacı kapalılığı düşük olan sulak alanların doğal vejetasyonunda popülasyon sayısının arttığı tespit edilmiştir. Türkiye'de gerek düşük tepe tacı kapalılığına sahip Antalya ilindeki lokaliteler gerek yüksek tepe tacı kapalılığına sahip Eskişehir ve Kütahya illerindeki lokalitelerin tamamında yetişen bitkilere ait tohumların Kuzey Amerika'daki tohumlara göre daha büyük ve ağır olması tohumların yayılma oranını azaltsa da *L. salicaria* türünün istilacı bir tür olması riskini ortadan kaldırmamaktadır. Bu araştırmada ekolojik olarak oldukça önemli olan sulak alanların istilacı türü *L. salicaria* başta olmak üzere bitkilerin yayılışında tohum büyüklüğünün etkili olduğu; tohum büyüklüğünün ise tepe tacı kapalılığı, enlem koordinatları ve sıcaklığa bağlı olarak değiştiği üç fitocoğrafik bölgeyi temsil eden

dört ilde belirlenen lokalitelerden toplanan tohumlar ile belirlenmiştir. Bu çalışma, başta istilacı türler olmak üzere bitkilerin yayılış alanlarının belirlenmesi ve popülasyonların genişleme oranlarında etkili olan ekolojik faktörlerin belirlenmesi ile ilgili diğer çalışmalara temel oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Mitsch, W. J. ve Gosselink, JM. “Wetlands”, *John Wiley and Sons, Inc*, New York, ABD, 2000.
- [2] Shi, J., Macel, M., Tielbörger, K., ve Verhoeven, KJF., “Effects of Admixture in Native and Invasive Populations of *Lythrum salicaria*”, *Biol Invasion*, 20: 2381-2393, 2018.
- [3] Thompson, D., Stuckey, R. ve Thompson EB., “Spread, impact and control of purple loosestrife (*Lythrum salicaria*) in North America Wetlands”, *United States Department of the Interior Fish and Wildlife Service Research 2*, Washington, DC, 1987.
- [4] Flottum, K., “Loosing loosestrife”, *Bee Culture*, 7: 374-378, 1993.
- [5] Welling, CH. ve Becker, RL., “Reduction of purple loosestrife establishment in Minnesota Wetlands”, *Wildlife Society Bulletin*, 21: 56-65, 1993.
- [6] Fransworth, EJ. ve Ellis, DR., “Is purple loosestrife (*Lythrum salicaria*) an invasive threat to freshwater wetlands? Conflicting evidence, from several ecological metrics”, *Wetlands*, 21: 199-209, 2001.
- [7] Chun, Y. J., Kim, C. G. ve Moloney, K. A., “Comparison of Life History Traits Between Invasive and Native Populations of Purple Loosestrife (*Lythrum salicaria*) Using Nonlinear Mixed Effects Model”, *Aquatic Botany*, vol. 93, pp. 221-226, 2010.
- [8] Colautti, R. I., White, N. A., Barret, S. C. H., “Variation of Self-Incompatibility within Invasive Populations of Purple Loosestrife from Eastern North America”, *Int. J. Plant. Sci.*, vol. 171(2), pp. 158-166, 2010.
- [9] Middleton, BA., Travis, SE., Kubatova, B., Johnson, D. ve Edward, KR., “Morphology and genetics of *Lythrum salicaria* from Latitudinal Gradients of the Northern Hemisphere Grown in Cold and Hot Common Gardens”, *Plos One*, 3: 1-24, 2019.
- [10] Blossey, B. Skinner, L. C., Taylor, J., “Impact and management of purple loosestrife (*Lythrum salicaria* L.) in North America”, *Biodiversity and Conservation*, vol. 10: 1787-1807, 2001.
- [11] Lindgren, CJ., Walker, D., “Growth Rate, Seed Production, and Assessing the Spatial Risk of *Lythrum salicaria* using Growing Degree-Days”, *Wetlands*, 32: 885-893, 2012.
- [12] Balogh, C. M., Barrett, S. C. H., “Genetic and Environmental Influences on Partial Self-Incompatibility in *Lythrum salicaria* (Lythraceae)”, *Int. J. Plant. Sci.*, vol. 179(6), pp. 423-435, 2018.
- [13] Uva, RH. ve Joseph, MDT., *Weeds of the Northeast Comstock Publishing Associates*, London, UK, 1997.
- [14] Malecki, RA., Blossey, B., Hight, SD., Schroeder, D., Kok, LT. ve Coulson, JR., “Biological control of purple loosestrife”, *BioScience*, 43: 680-686, 1993.
- [15] Hight, SD., Blossey, B., Laing, J. ve Declerck-Floate, R., “Establishment of insect biological control agents from Europe against *L. salicaria* in North America”, *Environmental Entomological*, 24: 967-976, 1995.

- [16] Agren, J., "Population size, pollinator limitation and seed set in the self-incompatible herb *Lythrum salicaria*", *Ecology*, vol. 77(6), pp. 1779-1790, 1996.
- [17] Hager, SD. ve Mccoy, KD., "The implications of accepting untested hypotheses: A review of the effect of *Lythrum salicaria* in North America", *Biodiversity and Conservation*, 7: 1069-1079, 1998.
- [18] Thomas, MB. Ve Willis, AJ., "Biocontrol-risky but necessary?", *Tree*, 13: 325-329, 1998.
- [19] Gardner, SC., Grue, CE., Major, IWW. ve Conquest, LL., "Aquatic invertebrate communities associated with purple loosestrife (*Lythrum salicaria*), cattail (*Typha latifolia*), and bulrush (*Scirpus acutus*) in Central Washington, USA", *Wetlands*, 21: 593-601, 2001.
- [20] Katovich, EJS., Ragsdale, DW., Skineer, LC. ve Becker, RL., "Effect of *Galerucella* ssp. feeding on seed production in purple loosestrife", *Weed Science*, 49: 190-194, 2001.
- [21] Davis, PH., *Flora of Turkey and East Aegean Islands* . Vol. 4, Edinburgh University Press, Edinburgh, Edinburgh, pp: 174-179, 1965.
- [22] Hills, B., The spherical densiometer revisited, *A News Letter for Wildlife Habitat Managers*, 6, 2-3, 1985.
- [23] JMP SAS., SAS Institute Inc., NC, USA, 1995.
- [24] Crone, E. E., Jones, C. G., "The dynamics of carbon-nutrient balance: Effects of cottonwood acclimation to short and long term shade of beetle feeding preferences", *J. of Chemical Ecology*, vol. 25, pp. 635-656, 1999.
- [25] Shamsi, SRA., Whitehead, FH., "Comparative eco-physiology of *Epilobium hirsutum* L. and *Lythrum salicaria* L: Growth and development in relation to light", *Journal of Ecology*, 62: 631-645, 1974.
- [26] Weihe, PE. ve Neely, RK., "The effect of shading on competition between purple loosestrife and broad-leaved cattail", *Aquatic Botany*, 59: 127-138, 1997.
- [27] Young, JA. ve Clements, CD., "Purple loosestrife (*Lythrum salicaria*) seed germination", *Weed Technology*, 15: 337-342, 2001.
- [28] Lönnberg, K. ve Eriksson, O., "Relationships Between Intra-specific Variation in Seed Size and Recruitment in Four Species in Two Contrasting Habitat", *Plant Biology*, 15: 601-606, 2012.
- [29] Place, GT., Reberg-Horton, SC., Carter, TE. ve Smith, AN., "Effects of Soybean Seed Size on Weed Competition", *Agronomy Journal*, 103(1): 175-181, 2011.
- [30] Türe, C., Akanlı, BN. ve Middleton, BA., "Characterization of the habitat of *Lythrum salicaria* L.'ın floodplain forests in western Turkey – effects on stem height and seed production", *Wetlands*, 24: 711-716, 2004.
- [31] Graham, LE., Graham, JM. ve Wilcox, LW., "Bitki Biyolojisi", *Palme Yayıncılık*, Yayın No: 283, pp. 344-398, Ankara-Türkiye, 2004.
- [32] Gökmen, S., "Genel Ekoloji", *Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Tic. Ltd. Şti.*, Yayın No: 37, pp. 40-83, Ankara-Türkiye, 2011.
- [33] Mauseth, JD., "Botanik Bitki Biyolojisine Giriş", *Nobel Akademik Yayıncılık*, Yayın No: 400, pp. 311-334, Ankara-Türkiye, 2012.

- [34] Dwiyantri, MS., Stewart, JR., Nishiwaki, A. ve Yamada, T., “Natural Variation in *Miscanthus sinensis* Seed Germination Under Low Temperatures”, *Japanese Society of Grassland Science*, 60: 194–198, 2014.
- [35] Edwards, KR., Kvet, J. ve Adams, MS., “Comparision of *Lythrum salicaria* L. study sites in the Midwest U. S. and Central Europe”, *Ekologia*, 18: 113-124, 1999.
- [36] Bingöl, N., “Batı Anadolu’da yayılış gösteren *Lythrum salicaria* L. (Lythraceae)’nın taksonomik ve ekolojik özellikleri”, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, 2002.
- [37] Ünal, M., “Bitki (Angiosperm) Embriyolojisi”, *Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Yayınları*, Yayın No: 11, pp. 184-203, İstanbul-Türkiye, 2004.
- [38] Debieu, M., Tang, C., Stich, B., Sikosek, T., Effgen, S., Josephs, E., Schmitt, J., Nordborg, M., Koornneef, M. ve Meaux, J., “Co-Variation between Seed Dormancy, Growth Rate and Flowering Time Changes with Latitude in *Arabidopsis thaliana*”, *Plos One*, 2013, vol. 8(5), pp. 1-12.
- [39] Harker, KN., O’Donovan, JT., Smith, EN., Peng, JG., Willenborg, CJ., Gulden, RH., Mohr, R., Gill, KS. ve Grenkow, LA., “Seed Size and Seeding Rate Effects on Canola Emergence, Development, Yield and Seed Weight”, *Canadian Journal of Plant Science*, 95(1): 1-8, 2015.
- [40] Li, Z., Lu, W., Yang, L., Kong, X., Deng, X., “Seed Weight and Germination Behavior of the Submerged Plant *Potamogeton pectinatus* in the Arid Zone of Northwest China”, *Ecology and Evolution*, 5(7): 1504-1512, 2015.

Araştırma Makalesi - Research Article

Üretim-Satın Alma Karar Problemi için Otomotiv Yedek Parça Sektöründe Bütünleşik Bulanık DEMATEL ve Bulanık TOPSIS Uygulaması

Alper KİRAZ^{1*}, Necdet GÜRİSOY²

Geliş / Received: 18/04/2019

Revize / Revised: 10/11/2019

Kabul / Accepted: 12/11/2019

ÖZ

Üretim-satın alma kararlarının verilmesinde karar vericilerin kolay karar verememesinin nedeni karar vericilerin değerlendirmesi gereken çok sayıda ana ve alt kriterin olmasıdır. Aynı zamanda bu kriterler farklı departmanların yorumlarının alınmasını gerektiren çok disiplinli bir sistematığe ihtiyaç duymaktadır. Bu sebeple bu çalışma günümüzde işletmelerin en kritik karar verme konularından biri olan "Üretim-Satın Alma Kararları"nın verilmesinde karar vericilere bir rehber olması amacıyla hazırlanmıştır. Bu çalışmada üretim-satın alma kararlarının verilmesindeki sebepler ve üretim-satın alma kararlarının verilmesindeki teknikler üzerinden bir literatür araştırması yapılmıştır. Bu araştırmalar sonrasında da otomotiv yedek parça sektöründe örnek bir üretim-satın alma karar problemi çok kriterli karar verme yöntemlerinden Bulanık DEMATEL ve Bulanık TOPSIS yöntemleri ile bütünleşik bir çözüm önerisi sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler- Üretim-Satın Alma Kararları, Çok Kriterli Karar Verme, Bulanık DEMATEL, Bulanık TOPSIS, Otomotiv Yedek Parça Sektörü

*Sorumlu yazar iletişim: kiraz@sakarya.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-7067-1473>)

¹Endüstri Mühendisliği, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.

²İletişim: necdet.gursoy@ogr.sakarya.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-4119-4695>)

Endüstri Mühendisliği, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.

Integrated Fuzzy DEMATEL and Fuzzy TOPSIS Application in Automotive Spare Parts Industry for Make-or-Buy Decision Problem

ABSTRACT

The reason why decision makers can not make easy decisions in make-or-buy decisions is that there are lots of main and sub-criteria that decision makers need to evaluate. At the same time these criteria require a multidisciplinary systematic that requires the interpretation of different departments. For that reason, this study has been prepared as a guide for decision makers in the “Make-or-Buy Decisions” of companies which is one of the most critical decision making issues. In this study, a literature research has been made for finding the reasons and for the techniques behind make-or-buy decisions. After these investigations, a solution proposal integrated with Fuzzy DEMATEL and Fuzzy TOPSIS methods has been presented for an exemplary make-or-buy decision problem in automotive spare parts industry.

Keywords- *Make-or-Buy Decisions, Multi-Criteria Decision Making, Fuzzy DEMATEL, Fuzzy TOPSIS, Automotive Spare Parts Industry*

I.GİRİŞ

Günümüz dünyasında artan rekabet koşulları altında işletmelerin hayatlarını idame ettirmeleri çok kritik bir durum haline gelmiştir. Bu durumda olan işletmeler bir yandan pazar paylarını arttırmaya çalışıp bir yandan da maliyetlerini düşürerek karlılıklarını ve şirketin genel amaçlarından biri olan literatürde FAVÖK (Faiz, Amortisman ve Vergi Öncesi Kar) olarak geçen değerinin yükselmesini sağlamaya çalışmaktadırlar. Bu görev işletmelerin Genel Müdürlerinin temel görevidir. Bu görevin başarıyla yerine getirilmesinden sorumlu kişiler ise işletmenin içindeki birçok departmanın yöneticileridir diyebiliriz. Kısacası bu temel görev işletme içinde dağılmış olan bazı performans değerlendirme kriterlerinden beslenir. Bu performans değerlendirme kriterlerinden en önemlilerini barındıran departman ise Satın Alma Departmanıdır. Satın Alma Departmanları son yıllarda artan global fiyat hareketlilikleri nedeniyle dikkat çeken bir departman halini almıştır.

Son yıllarda rekabetin küresel ortama iyice yayılmasıyla birlikte Türkiye’de ve Dünyada işletmelerin maliyetlerinin yarısından fazlasını satın alma maliyetleri oluşturmaktadır. Bu da işletmelerde Satınalma Departmanları’nın ya da Satınalma Departmanları’nı da kapsayan Tedarik Zinciri Departmanları’nın çok daha kritik bir duruma gelmesine sebep olmuştur. Tedarik maliyetlerinin genel ürün maliyetleri içerisindeki payının artışıyla birlikte işletmeler müşteriye sevk edecekleri ürünlerin tüm alt komponentleri ile ilgili üretme-satın alma kararlarını çok daha sıkı kontrolden geçirmeye başlamışlardır. Bu kontrollerin artışıyla birlikte işletmelerde Maliyet Kontrol adı altında yeni departmanların oluşumu da son yıllarda oldukça fazla oranlarda artış göstermektedir.

Üretme-satın alma kararları noktasında karar vericiler birbirleriyle çelişen birden fazla kriter içerisinde karar verme durumunda kalmaktadırlar. Aynı zamanda karar verilirken değerlendirilen kriterler ölçülebilen ve ölçülemeyen kriterlerden oluştuğu için böyle bir ortamda geleneksel matematiksel yaklaşımlar bu problemlerin çözümlerinde yetersiz duruma gelmeye başlamışlardır. Bu sebeple son yıllarda üretme-satın alma kararlarının verilmesinde literatürdeki ÇKKV (Çok Kriterli Karar Verme) yöntemleri üretme-satın alma kararlarının çözümlerinde çözümü kolaylaştırmakta ve karar vericilerin de doğru kararlar vermelerini sağlamaktadır.

A. Literatür Araştırması - Üretme-Satın Alma Kararları

Üretme-satın alma kararları ilk kez 1915’te Ford ve Porter tarafından literatüre girmiştir. Ford ve Porter değişen durumlarda üreticilerin üretme-satın alma kararlarını sürekli olarak vermeleri gerektiğini dile getirmişlerdir [10]. Sonrasında 1937 yılında Coase *Economica* dergisinde yayınlanan “The Nature of the Firm” yani “Firmaların Doğası” adlı makalesinde “Firmalar neden vardır?” sorusunu dile getirerek özünde bir örgüt teorisi yaklaşımı olan fakat üretme-satın alma kararlarının da temellerinden olan İşlem Maliyetleri Yaklaşımı’nın temellerini atmış oldu [6]. Williamson ise 1975 yılında yine örgütsel bir yaklaşım kitabı olan “Markets and Hierarchies” yani “Pazarlar ve Hiyerarşiler” adlı kitabında bu yaklaşımı şekillendirmiş ve daha fazla uygulanabilir bir hale getirmiştir [29].

Hayır amacıyla kurulmamış tüm organizasyonların en büyük ortak amacı karlılıktır. Karlılık, organizasyonların tüm süreçlerinde sürekli olarak gözden geçirilmesi gereken ve şirketlerin hayatlarını devam ettirebilmeleri için gereken en temel faktördür. Satın alma faaliyetlerinde ise karlılık satın alma faaliyetlerinin en başında gerçekleştirilmelidir. Satın almaya başlanılan bir ürün eğer ederinden pahalı alınmaya başlandıysa sonraki yıllarda sağlanan tasarrufun herhangi bir etkisi olmaz çünkü sürecin başında eder derecesinde satın alma yapmayı sağlayan firmalar her zaman pazarın kaymağını alır ve rekabette de sürekli olarak ön sıralarda yer alır. Bununla birlikte işletmeler üretim için kullandıkları girdileri kendi içlerinde üretme yeteneğine de sahip olabilirler ya da bir kısmını üretme bir kısmını satın alma şeklinde de yapar kurabilirler. Bu seçeneklerin hepsi işletmelerin karlılıklarını doğrudan etkileyen faktörlerdir.

Üretme-satın alma kararları karlılık yönüyle işletmeler için çok büyük önem arz etmekteyken; aynı zamanda çok büyük bir karar verme sürecini içine almaktadır. Üretme-satın alma kararları genel olarak karlılığın en büyük belirleyicisidir ve şirketlerin mali yapılarında kritik bir öneme sahiptirler [27].

Üretme-satın alma karar verme sürecini genel olarak şirketlerde belirli birimler yönetiyor olsa da bu sürece şirketler içindeki farklı disiplinler/departmanlar da katkıda bulunmaktadır. Üretme-satın alma kararları, farklı birimlerden gelen birçok girdiyi kullanır ve yapılandırılmış stratejik bir yaklaşım getirir [11]. Çoğu zaman

tek amaç kısa vadeli maliyet avantajları elde etmektir [25]. Bununla birlikte Probert tarafından yapılan araştırma, üretici firma yöneticilerinin üretme-satın alma kararının şirket stratejisinin bir parçası olması gerektiğine inandığını göstermektedir [23].

Üretme-satın alma problemi ile ilgili geniş bir araştırma alanı bulunmasına rağmen önerilen birçok model ve metodolojiler dar bir şekilde finansal düşüncelere dayanmaktadır. Başka türlü ifade etmek gerekirse üretme-satın alma analizi genellikle maliyet muhasebesi ve/veya nakit akışı modellerinin kullanımıyla sınırlı kalmaktadır. Finansal performans üretme-satın alma kararlarının verilmesinde önemli bir rol oynamasına rağmen genel olarak tek önemli faktör değildir. Karar sürecine maliyetin yanı sıra diğer kriterlerin dahil edilmesi firma tarafından alınacak olan karar türünü büyük ölçüde etkileyecek potansiyele sahip olacaktır [21].

Kısacası literatürde yer alan tanımlardan da anlaşılacağı üzere üretme-satın alma kararları sadece maliyet unsurlarını içeren bir karar problemi değil bunun yanında çok farklı departmanları ve bilim alanlarını ilgilendiren stratejik bir karar sürecidir. Bunun yanında her bilim dalı bu karar verme sürecini farklı bakış açılarıyla yorumlamıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde üretme-satın alma kararlarının verilmesindeki sebepler, üçüncü bölümünde üretme-satın alma kararlarının verilmesinde kullanılan ÇKKV teknikleri kısaca bir tablo üzerinden aktarılmıştır. Makalenin dördüncü bölümünde örnek uygulamada kullanılan ÇKKV tekniklerinden Bulanık DEMATEL ve Bulanık TOPSIS yöntemlerinin nasıl uygulandığı aktarılmış ve beşinci bölümde de otomotiv yedek parça sektöründeki bir üretme-karar verme problemi için kurulan karar modelinin uygulama adımları açıklanmıştır.

II. ÜRETME-SATIN ALMA KARARLARININ VERİLMESİNDEKİ SEBEPLER

Firmalar kendi üretimlerinde kullanmaları gereken malzemelerin tamamını üretip bitmiş ürün ortaya çıkartabileceği gibi tamamını satın alıp son operasyonları yaparak da bitmiş ürün elde edebilirler fakat üretme-satın alma kararlarının verilmesindeki etkenler yani üretme-satın alma kararlarının verilmesine firmaları zorlayan sebepler vardır. Bu sebepler firmaların maliyet yapısı, kapasite durumu vb. kendi iç özelliklerine göre değişebileceği gibi herhangi bir t anındaki firmaların üretme-satın alma kararlarına firmaları yönlendiren sebeplerle başka bir zamandaki sebepler de birbirinden farklı olabilir. Örneğin sadece kapasite yetersizliğinden dolayı üretme-satın alma kararı yapmak zorunda kalan bir firma sonraki dönemlerde yapacağı yatırımlarla kapasitesini arttırabilir dolayısıyla da artık kapasite firmayı üretme-satın alma kararına yönlendiren sebep olmaktan çıkmıştır fakat yeni durumda da maliyet baskısı firmayı bu kararı verilmeye yönlendiren bir etken olabilir. Örneğin; Moschuris 2007 yılında hazırladığı makalede üretme-satın alma kararlarının verilmesindeki sebeplerin öneminin organizasyon karakteristiklerine ve ürün/hizmet karakteristiklerine göre değişebileceğini belirtmiştir [18].

A. Üretme-Satın Alma Kararlarının Verilmesindeki Sebepler

Literatürde bu konuda çok sayıda değerlendirme yapılmıştır fakat bu değerlendirmelerden birçoğu birbirlerini tekrar eden yaklaşımlar olduğu için örnek olması açısından üç farklı yazarın değerlendirmesi aşağıda açıklanmaya çalışılmıştır;

Bergen 1977 yılında yayınladığı makalesinde üretme-satın alma kararının üretim şirketlerinin ekonomisi için kritik öneme sahip olduğunu belirtmiş ve aynı zamanda üretme-satın alma kararının genel olarak kabul edilenden daha sıklıkla ve daha çok sayıda şirket işlevi tarafından alındığını belirtmiştir. Bu kararlardan etkilenen şirket faaliyetlerinin geniş yelpazesi ve bunlara dahil olan çok sayıda departman nedeniyle, genel değerlendirmenin bir parçasını oluşturmaktan ziyade, departman değerlendirmelerine ilişkin karar kriterleri ile, anlık bazda ele alınmaları tehlikesi vardır [2].

Bergen satın almanın ve üretmenin uygun olduğu durumları aşağıdaki gibi aktarmıştır [2]. Satın almanın uygun olduğu durumlar;

- Fabrikanın kapasitesini arttırma ihtiyacı olduğunda
- Açık ve rekabetçi pazarda özel bir teknolojiyi elde etme ihtiyacı olduğunda
- Daha iyi fiyatlar elde etmek istendiğinde

- Ticari pozisyonu geliştirmek istediğinde
- Sermaye yatırımlarını önlemek istediğinde

Üretmenin uygun olduğu durumlar;

- Açık ve rekabetçi bir pazar yoksa
- Üretim kapasitesi ve yeterliliği uygunsu
- Dışarıda yaptırılacak olan iş fabrikadaki iş yükü azaldığında şirket içine alınmazsa
- Katma değeri yüksek bir iş ise
- Tek bir kaynak oluşacak ve tedarikçilerin güvenilirliği şüpheli aynı zamanda normal teknolojilerini geliştirme olanağı bulacaklarsa
- Şirket tarafından üst düzey bir denetime ihtiyaç varsa
- Özel ve tedarikçi için düşük hacimli bir iş ise
- Derinlemesine teknolojinin bilgisi şirket için önemliyse

Platts ve arkadaşları 2002 yılında yayınladığı makalede üretme-satın alma kararları sürecini bir şemada göstermiş ve bu şemanın ilk aşamasında üretme-satın alma kararlarının tetikleyicilerini açıklamıştır [22]. Platts 2000 yılında Canez ve Probert ile birlikte yayınladıkları makaledeki üretme-satın alma kararları için oluşturdukları çerçeve içindeki tetikleyicileri 2002 yılında hazırladığı makalede de kullanmıştır. Kısacası üretme-satın alma kararlarını tetikleyen sebepler aşağıdakilerdir [5];

- Maliyet düşürme
- Kapasite yetersizliği
- Pazara çıkma süresini kısaltmak
- Kaliteyi arttırmak
- Yeni ürün tanıtımı
- Odak yatırım
- Yetenekleri dengelemek
- Beceri eksikliği
- Cevap verebilirliği arttırmak

Bu konuda yapılan en güzel araştırmalardan birisi Hwang ve arkadaşlarının 2007 yılında hazırladıkları makalede sunulmuştur. Hwang ve arkadaşları 2007 yılında yayınlanan makalelerinde üretme-satın alma kararlarının verilmesindeki faktörleri 19 ana faktör ve onların ana başlıkları şeklinde değerlendirmişlerdir [12]. Aşağıda Tablo 1’de bu faktörler belirtilmiştir.

Tablo 1. Üretme-satın alma kararlarının verilmesindeki faktörler

Başlıklar	Ana Faktörler
Üretim Teknolojisi	Rekabet Avantajı için Teknolojinin Önemi
	Teknolojinin Olgunluğu
	Teknolojinin Belirsizliği
	Gelecekteki Gelişmelerin Olasılığı
Dış Satın Alma Riski	El Koyma Riski (Kendine ait Hissetme)
	Teknolojinin Yayılması
	Son Ürün Bozulması
	Karşılaştırma (Kıyaslama)
Yönetimsel Konular	İş Gücü İstikrarı
	Planlama, Kontrol veya Denetimde Karmaşıklık Seviyesi
	Tedarik Güvenilirliği ve Güvencesi
	Karşılaştırma (Kıyaslama)
Finansal Konular	Maliyet
	Yatırım
	Yatırımın geri dönüşü
Operasyonel Konular	Üretim yetkinliği
	Kalite
	Termin süresi
	Hacim belirsizliği

B. Otomotiv Yedek Parça Sektöründe Üretim-Satın Alma Kararlarının Verilmesindeki Sebepler

Gerek otomotiv sektöründe gerekse farklı sektörlerde olsun genel anlamda yedek parça demek çeşitlilik demektir. Otomotiv yedek parça sektöründe de firmalar kendilerinin üstün özelliklerini anlatırken birçok özellik anlatır fakat en ön planda kaç farklı çeşit ürüne sahip olduklarını anlatırlar. Türkiye’de de otomotiv yedek parça sektöründe üretim-satın alma kararlarının verilmesindeki ana faktörler aşağıdaki gibi belirtilmiştir;

- Çin gibi bir ülkenin yedek parça sektöründe lider rekabet ortamında fiyat baskısı
- Müşterilerden gelen ürün çeşitliliği talebi
- Ürünün pazara sürülmesi için geçen süre
- Yatırım maliyeti
- Talep dalgalanmalarından etkilenme
- Tedariğin aksaması/kesilmesi riski ve nakliye maliyetleri
- Değişiklik yönetimi
- Açık ve rekabetçi pazarda özel teknolojiyi elde etme ihtiyacı

III. ÜRETME-SATIN ALMA KARARLARININ VERİLMESİNDE KULLANILAN ÇKKV TEKNİKLERİ

Literatür araştırmasında kavramsal ve sayısal metotlar kullanarak üretim-satın alma problemlerini çözen yazarların yöntemlerini incelediğimizde genel olarak yazarların bir model oluşturup bu model üzerinden aşama aşama ilerleyip üretim-satın alma kararlarının verileceği sonuçlar elde etmeye çalışmışlardır. Bunlarla birlikte İşlem Maliyetleri Yaklaşımı’nın ortaya çıkmasından sonra da özellikle bu yaklaşımı kullanarak bu karar verme probleminin çözümünü bulmaya çalışan birçok yazar olmuştur. 2000’li yılların başlarına kadar bu metodolojiler kullanmaya devam etmiş fakat bu yıllardan sonra özellikle ÇKKV yöntemlerinin hakimiyeti belirgin olmaya başlamıştır [3]. ÇKKV yöntemleri daha gerçekçi senaryolarla, kararı çok sayıda etkileyen kriterlerin birlikte ele alındığı, çok boyutlu karar verme problemlerinin çözümüne olanak sağlamaktadır [1].

Literatürde üretim-satın alma kararlarını ÇKKV yöntemleriyle ele alan çalışmalar ve çalışmaların kısa özetleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Literatürde üretim-satın alma kararlarının ÇKKV yöntemleriyle ele alındığı çalışmalar

Sıra	Yazar(lar)	Yıl	Kapsam ve Kullanılan Yöntem
1	Padillo ve Diaby	1999	AHP Üretim-satın alma kararları için AHP ile dört seviyeli bir model önermiştir [21].
2	Öncü ve ark.	2006	AHP Firmaların üretim-satın alma kararlarını ülkelere yaymış ve ülkeler için ithalat veya milli üretim olarak değerlendirip bu kararlar için AHP kullanmışlardır [19].
3	Water ve Peet	2006	AHP Literatürde yer alan üretim-satın alma mevcut modellerinin temel elemanlarıyla bir AHP uygulaması yapmıştır [25].
4	Hwang ve ark.	2007	Bulanık AHP Web tabanlı ve iki aşamalı bir model geliştirdiler. 1.aşama beyin fırtınası, 2.aşama AHP ile model geliştirme [12].
5	Wang ve Yang	2007	AHP ve PROMETHEE II Dış kaynak kullanımı için 6 kriterli bir model geliştirdiler. AHP ile kriter ağırlıkları bulunup, PROMETHEE ile alternatif sıralaması yapılmıştır [26].
6	Kahraman ve ark.	2008	Bulanık TOPSIS Dış kaynak kullanımını bulanık TOPSIS ile modellemişlerdir [13].
7	Özbıyık	2010	AHP, Bulanık AHP, ANP, PROMETHEE ABC analizi ile seçtikleri malzemelerin üretim-satın alma kararları için belirtilen 4 metodu kullanarak karar problemini çözmüşlerdir [20].
8	Cheshmberah	2010	Bulanık TOPSIS 2 aşamalı bir model geliştirdiler. 1.aşama faaliyetin ana yetkinlik olup olmadığı değerlendirilir, 2.aşamada Bulanık TOPSIS uygulaması [8].
9	Minh	2011	AHP Japonyada otomotivde kullanılan parçaların üretim-satın alma kararları ile ilgili değerlendirmeyi AHP ile yapmıştır [17].
10	Şentan	2013	DEMATEL, ANP, TOPSIS Savunma Sanayi helikopter projesi için 3 yöntemli bir metod geliştirerek alternatifleri sıralamıştır [24].

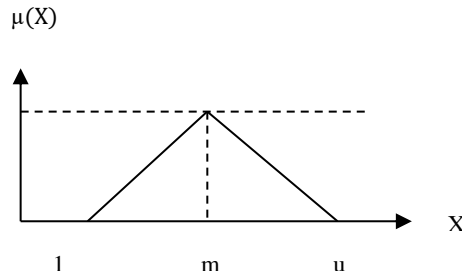
IV. METODOLOJİ

Bu çalışmada kriterler arasındaki etkileşimin tümünün nicel olarak ifade edilmesinin mümkün olmamasından dolayı kriterlerin ağırlıklarının belirlenmesinde DEMATEL yöntemi bulanık küme teorisi ile genişletilerek Bulanık DEMATEL yöntemi kullanılmıştır. Üretme-satın alma kararının alternatifleri arasında en iyi çözümü bulmak amacıyla da karar verme sürecinde insan yargılarının sebep olduğu belirsiz durumları ortadan kaldırmak için TOPSIS yöntemi bulanık küme teorisi ile genişletilerek Bulanık TOPSIS yöntemi kullanılmıştır.

A. Bulanık Mantık

Bulanık mantık Lotfi A. Zadeh'in 1965 yılında yayınlanan Bulanık Kümeler isimli makalesinin "Information and Control" dergisinde çıkmasıyla ortaya atılmış oldu [28]. Bulanık mantık, insanın düşünme biçiminden esinlenilerek geliştirilmiş, bulanık küme teorisine dayanan genel bir hesaplama sistemidir ve bu sistemde kullanılan dilsel değişkenler ile mantıksal ifadeler arasında bağıntılar bulunmaktadır [14]. Gerçek hayatta üretme-satın alma kararlarında olduğu gibi birçok karar verme probleminde kararlar, karar kriterleri ve alternatifler kesin olarak bilinmez. Belirsizlik ortamında insanlar karar vermek için genel olarak olasılık teorisi, karar teorisi gibi teorileri kullanmışlardır. Bu durumda ise belirsizlik ile rassallık kavramları birbirlerini dengelerler. Rassallık bir kümeye üye olmak ya da olmamak arasındaki belirsizlik iken bulanıklıkta üye olmak ya da olmamanın dışında derecelendirilmiş üyelikler de mevcuttur. Kısaca değerlendirmek gerekirse bulanık mantık "evet-hayır", "doğru-yanlış" gibi kavramlar yerine "çok az, az, orta, yüksek, çok yüksek" gibi ortalama değerleri kullanarak dereceli veri modellemesi yapmaktadır. Güncel hayatta da örnek vermek gerekirse havanın sıcak ya da soğuk olmasını "bugün biraz soğuk, bugün hava çok soğuk, havalar biraz ısındı" gibi kelimelerle anlatırız. Bulanık mantığın amacı da günlük hayatta kullanılan bu kelimeleri matematiksel ifadelerle dökmektir. Bulanık küme üyeler arasındaki kesin geçişlerin elenerek belirsizlik kavramını ortaya çıkartarak kümedeki tüm üyelere üyelik derecesi verir ve matematiksel olarak tanımlar. Klasik küme yaklaşımında iki seviyeli sistem $[0,1]$ varken bulanık küme, bulanık mantık yaklaşımında $[0,1]$ arasında çok seviyeli bir sistem kullanır.

Bulanık sayılar çok çeşitli olsa da teoride de uygulamalarda da en fazla kullanılan bulanık sayılar üçgen bulanık sayılardır. Üçgen bulanık bir sayı (l, m, u) şeklinde gösterilir. "l" değeri mümkün olan en küçük değeri, "m" değeri en çok beklenen değeri ve "u" değeri de mümkün olan en büyük değeri ifade eder. Şekil 1'de üçgen bulanık sayının gösterimi yer almaktadır.



Şekil 1. Üçgen bulanık sayı

B. Bulanık DEMATEL

DEMATEL yöntemi 1973 yılında Fontela ve Gabus tarafından ortaya atılmış olan bir ÇKKV yöntemidir. Bu yöntem de diğer ÇKKV yöntemleri gibi uzmanların deneyim ve görüşlerini karar verme problemlerinin analizlerinde kullanmaktadır. Bu yöntem karmaşık kriterler arasındaki ilişkileri sebep sonuç ilişkisi açısından dikkate alarak kriterler arasındaki ilişkilerin ağırlıklarının değerlendirilmesini sağlar.

DEMATEL yöntemi karar verme sürecini etkileyen çok sayıda faktör arasındaki sebep sonuç ilişkisini görselleştirerek anlamlı sonuçlar çıkartmaya çalışır fakat tüm kriterler nicel yani sayısal olarak ifade edilemediğinden dolayı bu kriterleri ifade etmek zordur. Bu zorluğu ortadan kaldırmak için bulanık küme teorisi

kapsamında kriterler alınan uzman görüşleri sonrasında bulanık sayılara dönüştürülür. Kısacası DEMATEL yöntemi bulanık ortama taşınır [16]. Literatürde Bulanık DEMATEL özellikle 2000’li yıllar ile birlikte çok daha sıklıkla yerini bulmaya başlamıştır fakat genel olarak makine seçimi, tedarikçi seçimi, üçüncü parti lojistik firma seçimi gibi seçim süreçlerinde kriterler arasındaki önem derecelerini bulmak için uygulanmış. Üretme-satın alma karar verme süreci için kullanılmamıştır.

Bulanık DEMATEL yönteminin uygulanması için sırasıyla aşağıdaki adımlar izlenir [16, 9, 4];

1.Adım: Kriterlerin belirlenmesi ve bulanık değerlendirme skalasının oluşturulması

Bu adımda uzman görüşleri tarafından ortaya çıkartılan karar verme probleminde etkisi bulunması gerektiği düşünülen tüm kriterler belirlenir. Sonrasında belirlenen bu kriterler arasında ikili karşılaştırmalar yapılır fakat bu karşılaştırmaları yaparken bir kriterin diğer bir kriteri ne derece etkilediği dilsel değişken olarak düşünülmüş, bunların karşısında bir sayısal skala ve onun da karşısında bir bulanık skala ortaya koyulmuştur [15]. Bu bulanık skala Tablo 3’te gösterilmiştir.

Tablo 3. Dilsel değişkenler, sayısal ve bulanık karşılıkları

Dilsel Değişkenler	Sayısal Karşılıklar	Bulanık Karşılıklar
Çok az etkili	0	(0,00;0,00;0,25)
Az etkili	1	(0,00;0,25;0,50)
Normal etkili	2	(0,25;0,50;0,75)
Çok etkili	3	(0,50;0,75;1,00)
Çok fazla etkili	4	(0,75;1,00;1,00)

2.Adım: Bulanık direkt ilişki matrisinin oluşturulması

$C = \{C_i \mid i=1,2,\dots,n\}$ kriterleri arasındaki ilişkilerin belirlenmesi için p tane uzman kişiden oluşan bir karar verici grup yukarıda verilen dilsel değişkenlerin karşılığı olan sayısal karşılıklarla kriterler arasındaki etkileşimi çıkarmak için ikili karşılaştırmalar yaparlar. Bu şekilde p tane $\tilde{z}^1, \tilde{z}^2, \dots, \tilde{z}^p$ bulanık matris oluşturulur.

Buna göre elemanları i . kriterin j . kriteri etkileme derecesini gösteren k uzmanına ait $\tilde{z}_{ij}^k = (l_{ij}^k, m_{ij}^k, u_{ij}^k)$ üçgen bulanık sayılarından oluşan direkt ilişki matrisi 1 numaralı formülde gösterildiği gibi olacaktır.

$$\tilde{Z}_k = \begin{bmatrix} 0 & \dots & \tilde{z}_{1n}^k \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \tilde{z}_{n1}^k & \dots & 0 \end{bmatrix}, \quad k=1,2,\dots,p; \quad i=1,2,\dots,n \quad (1)$$

3.Adım: Normalize bulanık direkt ilişki matrisinin oluşturulması

Normalize bulanık direkt ilişki matrisi 2 ve 3 numaralı formüllerle oluşturulur.

$$\tilde{x}_{ij}^k = \frac{\tilde{z}_{ij}^k}{r^k} = \left(\frac{l_{ij}^k}{r^k}, \frac{m_{ij}^k}{r^k}, \frac{u_{ij}^k}{r^k} \right) \quad (2)$$

$$r^k = \max_{1 < i < n} \left(\sum_{j=1}^n u_{ij}^k \right) \quad (3)$$

Burada direkt ilişki matrisindeki u sütunları toplanır ve onların maksimum değeri bulanık direkt ilişki matrisindeki tüm sayılar bu değere bölünür ve bu sayede normalleştirme işlemi yapılmış olur ve aşağıdaki gibi 4 numaralı normalize bulanık direkt ilişki matrisi aşağıdaki gibi oluşur.

$$\tilde{X} = \begin{bmatrix} \tilde{X}_{11} & \tilde{X}_{12} & \cdots & \tilde{X}_{1n} \\ \tilde{X}_{21} & \tilde{X}_{22} & \cdots & \tilde{X}_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{X}_{n1} & \tilde{X}_{n2} & \cdots & \tilde{X}_{nn} \end{bmatrix} \quad (4)$$

4.Adım: Toplam bulanık direkt ilişki matrisinin oluşturulması

Normalize bulanık direkt ilişki matrisinin üzerine formül 5 uygulanarak Toplam direkt ilişki matrisi oluşturulur.

$$\tilde{T} = \tilde{X} + \tilde{X}^2 + \tilde{X}^3 + \cdots = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{X}^i = \tilde{X}(I - \tilde{X})^{-1} \quad (5)$$

Üçgensel sayılardan oluşmuş olan normalize bulanık direkt ilişki matrisine bunu uygulamak zor olduğu için l, m, u sayılarının her birinden ayrı birer matris oluşturulup öyle uygulanır. Üç matris için de aynı işlem uygulanır yani önce birim matristen çıkarılır, sonrasında ortaya çıkan matrisin tersi alınır, en son işlem olarak da matrisin ilk haliyle çarpılır. Bu işlem üç matris için de uygulandıktan sonra üç matris de birleştirilir ve 6 numaralı toplam ilişki matrisi oluşturulmuş olur.

$$\tilde{T} = \begin{bmatrix} \tilde{T}_{11} & \tilde{T}_{12} & \cdots & \tilde{T}_{1n} \\ \tilde{T}_{21} & \tilde{T}_{22} & \cdots & \tilde{T}_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{T}_{n1} & \tilde{T}_{n2} & \cdots & \tilde{T}_{nn} \end{bmatrix} \quad (6)$$

5.Adım: Neden sonuç ilişkilerinin (Gönderici alıcı gruplarının) belirlenmesi

Toplam ilişki matrisi oluşturulduktan sonra bu matrisin sütun elemanları toplamı \tilde{D}_i ve satır elemanları toplamı olan \tilde{R}_i değerleri bulunur. Bu değerlerin toplanmasıyla $\tilde{D}_i + \tilde{R}_i$ ve $\tilde{D}_i - \tilde{R}_i$ değerleri ortaya çıkar. Bu değerler hala üçgensel bulanık sayılardan oluşmakta olduğu için bu değerlere 7 ve 8 formülleri uygulanarak durulaştırma işlemi yapılır.

$$\tilde{D}_i^{def} + \tilde{R}_i^{def} = \frac{1}{4} (x_{ij,l} + 2x_{ij,m} + x_{ij,u}) \quad (7)$$

$$\tilde{D}_i^{def} - \tilde{R}_i^{def} = \frac{1}{4} (x_{ij,l} - 2x_{ij,m} + x_{ij,u}) \quad (8)$$

$\tilde{D}_i^{def} + \tilde{R}_i^{def}$ değeri bir kriterin diğer kriterler içindeki önemini ve toplam etkisini gösterirken, $\tilde{D}_i^{def} - \tilde{R}_i^{def}$ değeri ise kriterlerin gönderici ya da alıcı olarak iki gruba ayrılmasını sağlar. Bu değer pozitifse kriter gönderici grubunda olup diğer kriterler üzerindeki etkisi yüksektir. Eğer bu değer negatifse kriter alıcı grupta yer almakta olup diğer kriterler üzerindeki etkisi düşüktür. Bu veriler yardımıyla neden sonuç ilişki diyagramı çizilebilir, buna etki yönlü graf diyagramı da denir.

6.Adım: Ağırlıkların hesaplanması

9 numaralı formülle göre kriter ağırlıkları hesaplanır.

$$w_i = \left\{ \left(\tilde{D}_i^{def} + \tilde{R}_i^{def} \right)^2 + \left(\tilde{D}_i^{def} - \tilde{R}_i^{def} \right)^2 \right\}^{1/2}, \quad W_i = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (9)$$

C. Bulanık TOPSIS

TOPSIS yöntemi 1981 yılında Hwang ve Yoon tarafından geliştirilmiş ve yaygın olarak kullanılan bir ÇKKV yöntemidir. TOPSIS yöntemi de diğer ÇKKV yöntemlerinde olduğu gibi uzman görüşlerini, karar verme sürecindeki alternatiflerin değerlendirilmesinde kullanır. TOPSIS yönteminin temel mantığında ideal çözüm için gerekli olan yakınlıklar hesaplanır ve bu yakınlıklar pozitif ideal çözüme uzaklık ile negatif ideal çözüme uzaklık

olarak ayrı ayrı değerlendirilir. Amaç alternatifler arasında en iyi alternatifi seçmek ve bir sıralama yapmak olduğu için en iyi alternatif çözümü pozitif ideal çözüme en yakın ve negatif ideal çözüme en uzak olan alternatif verir.

Chen 2000 yılında belirsizliğin olduğu ve çok sayıda karar vericinin bulunduğu karar verme problemlerinde ortamın daha fazla gerçeği yansıtması için karar vericilerin dilsel değişkenler kullanmalarını ve bu dilsel değişkenlerin de bulanık küme teorisi kapsamında genişletilerek çözümün bulanık ortamda yapılmasını ortaya koymuş ve bu sayede Bulanık TOPSIS yöntemini ortaya çıkarmıştır [7].

Bulanık TOPSIS yönteminin uygulanması için sırasıyla aşağıdaki adımlar izlenir.

1.Adım: Karar vericilerin ve çözüm alternatiflerinin seçimi

Kararının verilmesinde yetkisi olan uzmanlardan bir karar verici grup oluşturulur ve alternatifler belirlenir.

2.Adım: Kriter ve alternatiflerin dilsel değişkenler ile değerlendirilmesi

Kriterlere göre alternatifler dilsel değişkenler ile değerlendirilir. Dilsel değişkenlerin karşılığı bir bulanık skala oluşturulur.

3.Adım: Değerlendirmelerin bulanık sayılara dönüştürülmesi

2.adımda yapılan değerlendirmeler Tablo 3'te belirtilen bulanık skalaya göre bulanık sayılara dönüştürülür.

4.Adım: Bulanık karar matrisinin oluşturulması

Bu aşamada karar verici grubun her birinin verdiği kararların bulanık sayılara dönüştürülmesi sonucu, bu sayıların ortalaması alınarak bulanık karar matrisi oluşturulur. Karar vericiler (K tane), $C = \{C_i | i=1,2,\dots,n\}$ ile tanımlanmış karar kriterlerini dikkate alarak A_1, A_2, \dots, A_m alternatif çözümleri arasından değerlendirmelerini yapar. \tilde{D} bulanık karar matrisi 11 numarada gösterilmiş olup 10 numaralı formülasyonda gösterildiği üzere \tilde{x}_{ij} elemanlarından oluşur ve bu elemanlar da C_j ($j=1,2,\dots,n$) kriterlerine göre A_i ($i=1,2,\dots,m$) alternatiflerinin performansını gösterir. W ise C_j ($j=1,2,\dots,n$) kriterlerinin önem ağırlıklarını temsil eden \tilde{w}_i elemanlarının oluşturduğu karar kriterlerinin matrisidir ve 12 numarada gösterilmiştir.

$$\tilde{x}_{ij} = \frac{1}{K} [\tilde{x}_{ij}^1 + \tilde{x}_{ij}^2 + \dots + \tilde{x}_{ij}^K] \quad (10)$$

$$\tilde{D} = \begin{bmatrix} \tilde{x}_{11} & \dots & \tilde{x}_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{x}_{m1} & \dots & \tilde{x}_{mn} \end{bmatrix} \quad (11)$$

$$W = [\tilde{w}_1, \tilde{w}_2, \dots, \tilde{w}_n] \quad (12)$$

5.Adım: Normalize edilmiş bulanık karar matrisinin oluşturulması

4.adımda oluşturulmuş olan bulanık karar matrisi 13 ve 14 formülleriyle normalize edilir. Burada \tilde{r}_{ij} normalize edilmiş bulanık karar matrisinin elemanlarını oluşturur.

$$\tilde{r}_{ij} = \left(\frac{a_{ij}}{c_j^*}, \frac{b_{ij}}{c_j^*}, \frac{c_{ij}}{c_j^*} \right), \quad j \in B, \quad c_j^* = \max_i c_{ij} \quad (13)$$

$$\tilde{r}_{ij} = \left(\frac{a_j^-}{c_{ij}}, \frac{a_j^-}{b_{ij}}, \frac{a_j^-}{a_{ij}} \right), \quad j \in C, \quad a_j^- = \min_i a_{ij} \quad (14)$$

Karar kriterleri fayda ve maliyet olarak ikiye ayrılabilir. 13 numaralı formülasyonda yer alan B fayda, 14 numaralı formülasyonda yer alan C ise maliyeti ifade etmektedirler. Normalize edilmiş bulanık karar matrisi de R ile ifade edilir ve 15 'e göre formülleştirilir.

$$\tilde{R} = [\tilde{r}_{ij}], i = 1, 2, \dots, m, j = 1, 2, \dots, n \quad (15)$$

6.Adım: Ağırlıklı normalize edilmiş bulanık karar matrisinin oluşturulması

Ağırlıklı normalize edilmiş bulanık karar matrisi \tilde{v}_{ij} elemanlarından oluşan \tilde{V} matrisidir ve 16 da gösterilmiştir.

$$\tilde{V} = [\tilde{v}_{ij}] = \tilde{r}_{ij} \times \tilde{w}_j, \quad i = 1, 2, \dots, m, \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (16)$$

7.Adım: Bulanık pozitif ve negatif ideal çözümlerin belirlenmesi

A^+ = Bulanık pozitif ideal çözümü ifade eder, formül 17'ye göre hesaplanır.

A^- = Bulanık negatif ideal çözümü ifade eder, formül 18'e göre hesaplanır.

$$A^+ = (\tilde{v}_1^*, \tilde{v}_2^*, \dots, \tilde{v}_n^*) \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (17)$$

$$A^- = (\tilde{v}_1^-, \tilde{v}_2^-, \dots, \tilde{v}_n^-) \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (18)$$

8.Adım: Yakınlık katsayılarının hesaplanması

Her bir çözüm alternatifinin bulanık pozitif ideal çözümden ve bulanık negatif ideal çözümden uzaklıkları 19 ve 20 numaralı formülasyonlara göre hesaplanır. d_i^* bulanık ideal çözümden olan uzaklığı, d_i^- ise bulanık negatif ideal çözümden olan uzaklığı ifade eder.

$$d_i^* = \sum_{j=1}^n d(\tilde{v}_{ij}, \tilde{v}_j^*), \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (19)$$

$$d_i^- = \sum_{j=1}^n d(\tilde{v}_{ij}, \tilde{v}_j^-), \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (20)$$

$d(\dots, \dots)$ iki bulanık sayı arasındaki uzaklığı ifade eder ve Vertex yöntemine göre hesaplanır. Bu yöntem $\tilde{m} = (m_1, m_2, m_3)$, $\tilde{n} = (n_1, n_2, n_3)$ gibi iki üçgen bulanık sayı arasındaki uzaklık 21 numaralı formüle göre hesaplanır.

$$d(\tilde{m}, \tilde{n}) = \sqrt{\frac{1}{3} [(m_1 - n_1)^2 + (m_2 - n_2)^2 + (m_3 - n_3)^2]} \quad (21)$$

9.Adım: Yakınlık katsayılarının alternatifler için bulunması

Tüm alternatifler için yakınlık katsayıları 22 numaralı formüle göre hesaplanır.

$$CC_i = \frac{d_i^-}{d_i^* + d_i^-}, \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (22)$$

10.Adım: Alternatiflerin Sıralanması

Her bir alternatif için hesaplanan yakınlık katsayılarına göre en büyük sayıdan en küçüğe doğru sıralama yapılır. En büyük yakınlık katsayısına sahip alternatif, alternatif çözüm olarak seçilir. Yakınlık katsayısı yüksek ise alternatif bulanık pozitif ideal çözüme daha yakın, bulanık negatif ideal çözüme de daha uzaktır.

V. UYGULAMA

Bu çalışma Otomotiv Yedek Parça sektöründe faaliyet gösteren bir eşdeğer yedek parça üreticisi firmada ortaya çıkan yeni bir proje için yapılmıştır. Uygulama aşaması 4 aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir.

A. Amaç, Kriter ve Alternatiflerin Belirlenmesi

Bu çalışmanın amacı yeni bir pazara giren firmanın o pazarda satışı gerçekleşen bir otomobil markasının ön süspansiyonunda kullanılan salıncak parçasının eşdeğer parça olarak üretme-satın alma kararı için yapılmıştır.

Bu üretme-satın alma probleminde karar vericiler müdür ve üst seviye yöneticiler olmak üzere makale yazarı da dahil 10 kişilik bir yönetici grubu olarak belirlenmiştir. Makale yazarı tarafından yapılan literatür araştırmaları sonucunda literatürde üretme-satın alma kararları ile ilgili çalışmalar incelenerek bu çalışmalar içindeki kriterler arasından uzmanlar tarafından en uygun kriterler seçilmiştir. Aynı zamanda karar sürecinde yer alan yöneticilerin belirledikleri kriterler de bu değerlendirmeye dahil edilmiştir. Sonrasında karar vericiler tarafından bu üretme-satın alma problemi için önemli olduğu düşünülen kriterler 4 ana kriter ve 20 alt kriter olarak belirlenmiştir. Kriterler dışında üretme-satın alma alternatifleri de yine aynı yöneticiler tarafından beş farklı alternatif olarak belirlenmiştir. Ana kriterler, alt kriterler ve alternatifler ile alt kriterler ve alternatiflerin kodlamaları Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4: Ana Kriter, Alt Kriter ve Alternatifler

Ana Kriter	Alt Kriter Kodu	Alt Kriter	Alternatif ve Kodu
Finansal Değerlendirme	K1	Birim parça maliyeti	A1-Bitmiş olarak üretim A2-Bitmiş olarak satın alma A3-Rotilsiz burçlu satın alma/rotıl üretim A4-Rotilli burçsuz satın alma/burç üretim A5-Rotilsiz burçsuz üretim/rotil&burç satın alma
	K2	Yatırım maliyeti	
	K3	Genel giderler	
	K4	Ödeme koşulları	
	K5	Nakliye maliyeti	
Operasyonel Değerlendirme	K6	Değişiklik yönetimi	
	K7	Pazara giriş süresi	
	K8	Talep dalgalanmalarından etkilenme	
	K9	Tedarik aksamaması/kesilmesi riski	
	K10	Üretim geçiş sonrası taleplere hızlı yanıt verme	
Stratejik Değerlendirme	K11	Ürüne sahip olma	
	K12	Şirketin rakiplere göre tanınma hedefleri	
	K13	Verimlilik	
	K14	İşgücü planlaması	
	K15	Aynı sürede daha basit ve daha fazla ürün devreye alma	
Kalite Değerlendirmesi	K16	Üretim esnasında ortaya çıkabilecek hatalar	
	K17	Proses ve makine yeterlilik kontrolleri	
	K18	Genel ürün kalite kontrol süreçleri	
	K19	Satış sonrası kalite/garanti sorumluluğu	
	K20	Alanında uzmanlaşmış üreticilerin kalitesi	

B. Ana Kriterler Arasındaki İlişkinin ve Kriter Ağırlıklarının Tespit Edilmesi

Bu aşamada ana kriterler arasındaki ilişki ve kriter ağırlıkları 4. bölüm 2. kısımda aktarıldığı üzere Bulanık DEMATEL yöntemi ile bulunur.

1.Adım: Kriterlerin belirlenmesi ve bulanık değerlendirme skalasının oluşturulması

Bu adımda 10 karar vericiden alınan veriler bulanık skalaya göre bulanık sayılara dönüştürülür.

2.Adım: Bulanık direkt ilişki matrisinin oluşturulması

10 karar vericinin bulanık sayılara dönüştürdüğü matrislerin ortalaması alınarak bulanık direkt ilişki matrisi Tablo 5'te olduğu gibi tespit edilir.

Tablo 5: Bulanık direkt ilişki matrisi

Bulanık Direkt İlişki Matrisi	Finansal Değerlendirme			Operasyonel Değerlendirme			Stratejik Değerlendirme			Kalite Değerlendirmesi		
	l	m	u	l	m	u	l	m	u	l	m	u
Finansal Değerlendirme	0,00	0,00	0,25	0,15	0,28	0,53	0,50	0,75	0,93	0,03	0,20	0,45
Operasyonel Değerlendirme	0,10	0,33	0,58	0,00	0,00	0,25	0,40	0,65	0,85	0,60	0,85	0,95
Stratejik Değerlendirme	0,50	0,75	0,95	0,23	0,43	0,63	0,00	0,00	0,25	0,23	0,48	0,73
Kalite Değerlendirmesi	0,03	0,23	0,48	0,48	0,73	0,93	0,38	0,63	0,85	0,00	0,00	0,25
Toplam u	2,25			2,325			2,875			2,375		

3.Adım: Normalize bulanık direkt ilişki matrisinin oluşturulması

2 ve 3 numaralı formüllere göre bulanık direkt ilişki matrisi normalize edilir. Tablo 6’da gösterilmiştir.

Tablo 6: Normalize bulanık direkt ilişki matrisi

Normalize Bulanık Direkt İlişki Matrisi	Finansal Değerlendirme			Operasyonel Değerlendirme			Stratejik Değerlendirme			Kalite Değerlendirmesi		
	l	m	u	l	m	u	l	m	u	l	m	u
Finansal Değerlendirme	0,00	0,00	0,09	0,05	0,10	0,18	0,17	0,26	0,32	0,01	0,07	0,16
Operasyonel Değerlendirme	0,03	0,11	0,20	0,00	0,00	0,09	0,14	0,23	0,30	0,21	0,30	0,33
Stratejik Değerlendirme	0,17	0,26	0,33	0,08	0,15	0,22	0,00	0,00	0,09	0,08	0,17	0,25
Kalite Değerlendirmesi	0,01	0,08	0,17	0,17	0,25	0,32	0,13	0,22	0,30	0,00	0,00	0,09

4.Adım: Toplam bulanık direkt ilişki matrisinin oluşturulması

5 numaralı formül uygulanarak 6 numaralı toplam bulanık direkt ilişki matrisi Tablo 7 de olduğu gibi oluşturulur.

Tablo 7: Toplam bulanık direkt ilişki matrisi

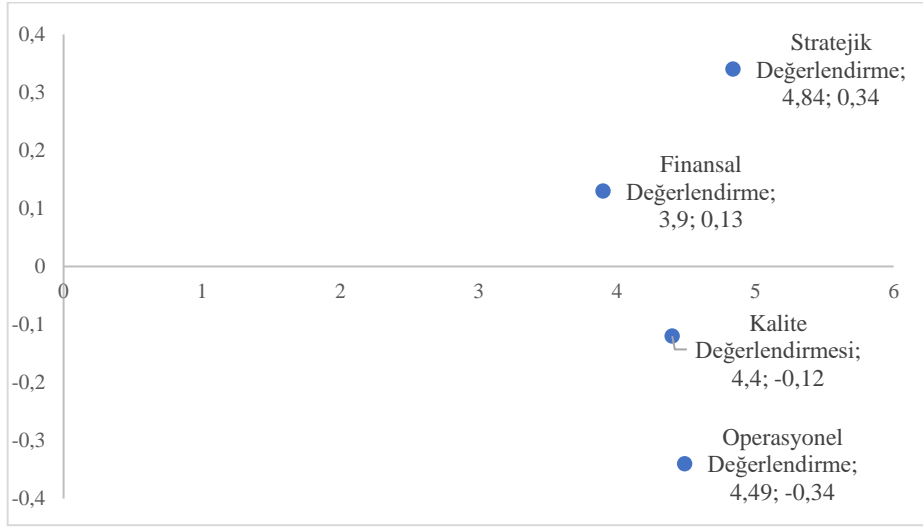
Toplam Bulanık Direkt İlişki Matrisi	Finansal Değerlendirme			Operasyonel Değerlendirme			Stratejik Değerlendirme			Kalite Değerlendirmesi		
	l	m	u	l	m	u	l	m	u	l	m	u
Finansal Değerlendirme	0,04	0,14	1,17	0,07	0,22	1,26	0,19	0,39	1,58	0,04	0,21	1,26
Operasyonel Değerlendirme	0,07	0,29	1,48	0,06	0,21	1,40	0,19	0,45	1,82	0,24	0,45	1,63
Stratejik Değerlendirme	0,19	0,38	1,53	0,11	0,30	1,45	0,06	0,24	1,59	0,11	0,32	1,50
Kalite Değerlendirmesi	0,05	0,25	1,41	0,19	0,39	1,54	0,17	0,41	1,77	0,05	0,20	1,38

5.Adım: Neden sonuç ilişkilerinin (Gönderici alıcı gruplarının) belirlenmesi

7 ve 8 numaralı formüllere istinaden Tablo 8’deki değerler bulunur ve Şekil 2’deki neden sonuç diyagramı oluşur.

Tablo 8: $\tilde{D}_i^{def} + \tilde{R}_i^{def}$ ve $\tilde{D}_i^{def} - \tilde{R}_i^{def}$ değerleri

Ana Kriter	$\tilde{D}_i^{def} + \tilde{R}_i^{def}$	$\tilde{D}_i^{def} - \tilde{R}_i^{def}$
Finansal Değerlendirme	3,90	0,13
Operasyonel Değerlendirme	4,49	-0,34
Stratejik Değerlendirme	4,84	0,34
Kalite Değerlendirmesi	4,40	-0,12



Şekil 2: Neden sonuç ilişki diyagramı

Bu diyagrama göre Kalite Değerlendirmesi ve Operasyonel Değerlendirme alıcı ya da etkilenen, Stratejik Değerlendirme ve Finansal Değerlendirme ise gönderici ya da etkileyen gruptadır. Stratejik Değerlendirme kriteri en çok etkileyen kriter olarak ortaya çıkmıştır.

6.Adım: Ana kriter ağırlıklarının belirlenmesi

9 numaralı formüle göre kriter ağırlıkları belirlenir, Tablo 9’da gösterilmiştir.

Tablo 9: Ana kriter ağırlıkları

Ana Kriter	w	W
Finansal Değerlendirme	3,90	0,22
Operasyonel Değerlendirme	4,50	0,25
Stratejik Değerlendirme	4,86	0,27
Kalite Değerlendirmesi	4,41	0,25

C. Alt Kriterler Arasındaki İlişkinin ve Kriter Ağırlıklarının Tespit Edilmesi

5.2.deki uygulama gibi alt kriterlerin ağırlıklarının tespiti için de aynı adımlar ilerletilir ve Tablo 10’daki gibi ağırlıklar ortaya çıkar.

Tablo 10: Alt kriter ağırlıkları

Alt Kriter	w	W
Birim parça maliyeti	2,40	0,055
Yatırım maliyeti	1,97	0,045
Genel giderler	1,82	0,041
Ödeme koşulları	1,81	0,041
Nakliye maliyeti	1,71	0,039
Değişiklik yönetimi	2,06	0,047
Pazara giriş süresi	2,01	0,046
Talep dalgalanmalarından etkilenme	1,76	0,040
Tedarığın aksamaması/kesilmesi riski	2,38	0,054
Üretime geçiş sonrası taleplere hızlı yanıt verme	2,49	0,057
Ürüne sahip olma	3,24	0,074
Şirketin rakiplere göre tanınma hedefleri	2,32	0,053
Verimlilik	2,76	0,063
İşgücü planlaması	2,74	0,062
Aynı sürede daha basit ve daha fazla ürün devreye alma	2,06	0,047
Üretim esnasında ortaya çıkabilecek hatalar	2,22	0,051
Proses ve makine yeterlilik kontrolleri	1,65	0,038
Genel ürün kalite kontrol süreçleri	2,73	0,062
Satış sonrası kalite/garanti sorumluluğu	2,10	0,048
Alanında uzmanlaşmış üreticilerin kalitesi	1,67	0,038

D. Alternatiflerin Değerlendirilmesi ve En İyi Alternatifin Seçimi

Bu aşamada 4.3. bölümde anlatılan yöntem adımlarının uygulaması yapılır.

1., 2. ve 3. adımlardaki işlemler 10 karar vericiden alınan verilerle yapılır ve 4. adıma geçilir.

4.Adım: Bulanık karar matrisinin oluşturulması

10 numaralı formülasyona göre bulanık karar matrisi oluşturulur. Tablo 11’de gösterilmiştir.

Tablo 11: Bulanık karar matrisi

	A1			A2			A3			A4			A5		
	l	m	u	l	m	u	l	m	u	l	m	u	l	m	u
K1	0,50	0,75	0,90	0,53	0,78	0,93	0,35	0,60	0,85	0,43	0,68	0,93	0,20	0,45	0,70
K2	0,55	0,80	0,95	0,00	0,10	0,35	0,13	0,35	0,60	0,05	0,28	0,53	0,23	0,48	0,73
K3	0,43	0,68	0,88	0,00	0,08	0,33	0,00	0,25	0,50	0,05	0,18	0,43	0,20	0,45	0,70
K4	0,28	0,53	0,78	0,55	0,80	0,93	0,25	0,50	0,75	0,13	0,38	0,63	0,25	0,50	0,75
K5	0,20	0,45	0,70	0,60	0,85	0,98	0,43	0,68	0,93	0,40	0,65	0,90	0,23	0,48	0,73
K6	0,30	0,55	0,80	0,63	0,88	0,95	0,38	0,63	0,88	0,23	0,48	0,73	0,25	0,50	0,75
K7	0,53	0,78	0,93	0,58	0,83	0,98	0,40	0,65	0,90	0,40	0,65	0,90	0,25	0,50	0,75
K8	0,53	0,78	0,95	0,25	0,50	0,75	0,08	0,28	0,53	0,03	0,13	0,38	0,08	0,25	0,50
K9	0,08	0,33	0,58	0,53	0,78	0,93	0,45	0,70	0,95	0,35	0,60	0,85	0,20	0,50	0,75
K10	0,60	0,85	0,98	0,28	0,53	0,78	0,25	0,50	0,75	0,18	0,43	0,68	0,23	0,48	0,73
K11	0,48	0,73	0,90	0,00	0,03	0,28	0,05	0,25	0,50	0,05	0,20	0,45	0,23	0,48	0,73
K12	0,20	0,45	0,70	0,00	0,05	0,30	0,28	0,53	0,78	0,35	0,60	0,85	0,38	0,63	0,88
K13	0,40	0,65	0,90	0,03	0,20	0,45	0,05	0,25	0,50	0,08	0,33	0,58	0,10	0,25	0,50
K14	0,43	0,68	0,85	0,00	0,00	0,25	0,03	0,28	0,53	0,08	0,30	0,55	0,18	0,43	0,68
K15	0,45	0,70	0,95	0,00	0,05	0,30	0,00	0,08	0,33	0,00	0,00	0,25	0,00	0,08	0,33
K16	0,18	0,43	0,68	0,40	0,65	0,90	0,45	0,70	0,93	0,38	0,63	0,88	0,30	0,55	0,80
K17	0,68	0,93	1,00	0,03	0,10	0,35	0,03	0,15	0,40	0,10	0,33	0,58	0,03	0,23	0,48
K18	0,50	0,75	0,88	0,45	0,70	0,95	0,30	0,55	0,80	0,18	0,43	0,68	0,25	0,50	0,75
K19	0,58	0,83	0,95	0,18	0,43	0,68	0,28	0,53	0,78	0,18	0,43	0,68	0,23	0,48	0,73
K20	0,00	0,05	0,30	0,50	0,75	0,90	0,45	0,70	0,93	0,40	0,65	0,90	0,45	0,70	0,93

5.Adım: Normalize edilmiş bulanık karar matrisinin oluşturulması

Bulunan bulanık karar matrisi 13 ve 14 formüllerine göre normalize edilir ve 15 numaralı formülde yer alan normalize edilmiş bulanık karar matrisi bulunur.

6.Adım: Ağırlıklı normalize edilmiş bulanık karar matrisinin oluşturulması

5.3. bölümde bulunan alt kriter ağırlıkları normalize edilmiş bulanık karar matrisi ile çarpılarak yani 16 numaralı formül uygulanarak ağırlıklı normalize edilmiş bulanık karar matrisi oluşturulur.

7.Adım: Bulanık pozitif ve negatif ideal çözümlerin belirlenmesi

$$A^* = [(1,1,1), (1,1,1), (1,1,1), (1,1,1), (1,1,1)]$$

$$A^- = [(0,0,0), (0,0,0), (0,0,0), (0,0,0), (0,0,0)]$$

8.Adım: Yakınlık katsayılarının hesaplanması

5 alternatif çözümün 20 kritere göre pozitif ve negatif uzaklıkları öncelikle 21 numaralı formüldeki Vertex yöntemine göre hesaplanır. Sonrasında 19 ve 20 numaralı formüllerde olduğu gibi tablolar oluşturularak 9.adıma geçilir.

9.Adım: Yakınlık katsayılarının alternatifler için bulunması

5 alternatifin de tüm kriterler için pozitif ve negatif ideal çözüme uzaklıklarının hesaplanmasının ardından alternatifler için d_i^* ve d_i^- değerleri elde edilir ve 22 numaralı formülasyona göre her alternatif için CC_i yakınlık katsayıları bulunur. Tablo 12’de verilmiştir.

Tablo 12: Her alternatif için yakınlık katsayılarının bulunması

	A1	A2	A3	A4	A5
d_i^*	19,38	19,54	19,52	19,54	19,51
d_i^-	0,65	0,50	0,53	0,51	0,53
$d_i^* + d_i^-$	20,03	20,04	20,05	20,05	20,05
CC_i	0,0326	0,0250	0,0264	0,0253	0,0266

10.Adım: Alternatiflerin sıralanması

CC_i yani alternatiflerin yakınlık katsayılarını büyükten küçüğe doğru sıralandığında $A1 > A5 > A3 > A4 > A2$ olarak çıkmıştır. Yani sırasıyla 1 numaralı alternatif çözüm “Bitmiş olarak üretim” yapmak şeklinde çıkmış sonrasında alternatifler “Rotilsiz burçsuz satınalma/rotil&burç üretim”, “Rotilsiz burçlu satınalma/rotil üretim”, “Rotilli burçsuz satınalma/burç üretim”, “Bitmiş olarak satınalma” şeklinde sıralanmıştır.

VI. SONUÇLAR

Bu çalışmada üretme-satın alma kararlarının çözümünde kullanılan bu bütünleşik yöntemle birlikte otomotiv yedek parça sektöründe yeni pazara giren firmanın o pazarda satışı gerçekleşen bir otomobil markasının ön süspansiyonunda kullanılan salıncak parçasının eşdeğer yedek parça olarak üret kararı ortaya çıkmıştır. Bu demek oluyor ki pazara hızlı giriş yapmaktansa stratejik karar vermek, ürüne maliyet, kalite, hız ve esneklik olarak tümüyle hakim olmak çok daha büyük bir öneme sahiptir. Hatta alternatiflerin sıralanmasında ortaya çıkan sonuç satın alma yapmanın bu proje için en son tercih edilmesi gerektiğini ortaya koymuştur. Aynı zamanda bu sektörde yer alan firmalar genel olarak rotilleriyle ön plana çıktığı için bu karar sürecindeki alternatiflerin sıralanmasında da ilk 3 aşamada rotilin üretim olması kararı ortaya çıkararak bu stratejik kararı da desteklemiştir.

Bu çalışmanın aşağıdaki alanlarda fayda sağlayacağı öngörülmektedir;

- Üretme-satın alma karar problemlerinin çözümünde kriterler arasındaki ilişkilerin belirlenmesinde Bulanık DEMATEL yöntemi ilk defa, alternatif çözüm önerilerinin sıralanması ve içlerinden en iyisinin tespiti

noktasında da Bulanık TOPSIS yöntemi kullanılmıştır. Kısacası karar problemi entegre ya da bütünleşik olarak tabir edilen bir yöntemle çözülmüştür. Üretme-satın alma karar probleminin çözümünde Bulanık DEMATEL ve Bulanık TOPSIS yöntemlerinin kullanıldığı ilk uygulama olması nedeniyle çalışma literatürde bir ilk olmuştur.

- Hazırlanmış olan bu bütünleşik çalışma metodolojisi üretme-satın alma kararının sıkça verildiği otomotiv yedek parça sektöründe uygulanarak bu karar probleminin çözümüne bilimsel bir yaklaşım getirmiştir.
- Üretme-satın alma karar problemi disiplinler arası bir süreçle yönetilmesi gerekirken çok az kişinin ortak kararı ile yürütülerek sonraki aşamalarda görüşü alınmayan alanlarla ilgili sorunlarla karşılaşıldığı göze alınarak süreçte yer alması gereken tüm disiplinler karar verme sürecine ortak edilmişlerdir.

Üretme-satın alma karar probleminde ilk defa uygulanan bu bütünleşik yöntem gelecek çalışmalarda farklı Bulanık ÇKKV yöntemlerinin kullanılmasıyla sonuçların karşılaştırılabileceği farklı modeller de ele alınabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Arslan, A.E., & Acar, M.Ş., & Arslan, O. (2019). O-Tipi Orc-Binary Jeotermal Güç Santralı Optimizasyonu: Eatwos Analizi, *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, Prof. Dr. Fuat SEZGİN Bilim Yılı Özel Sayısı, 6, 222-236.
- [2] Bergen, S.A. (1977). The make or buy decision. *R&D Management*, 8, 1, 39-42.
- [3] Bigelow, L.S., & Argyres, N. (2008). Cengel, Y. A., & Boles, M. A. (2002). Transaction costs, industry experience and make-or-buy decisions in the population of early U.S. auto firms. *Journal of Economic Behavior&Organization*, Vol.66, 791-807.
- [4] Büyüközkan, G., & Çiftçi, G. (2012). A Novel Hybrid MCDM Approach Based On Fuzzy DEMATEL, Fuzzy ANP And Fuzzy TOPSIS To Evaluate Green Suppliers. *Expert Systems with Applications*, 39, 3000-3011.
- [5] Canez, L.E., & Platts, K.W., & Probert, D.R. (2000). Developing a framework for make-or-buy decisions. *International Journal of Operations&Production Management*, Vol. 20, No. 11, 1313-1330.
- [6] Coase, R.H. (1937). The Nature of the Firm. *Economica*, Vol.4, 386-405.
- [7] Chen, C.T. (2000). Extensions of the TOPSIS for group decision making under fuzzy environment. *Fuzzy Set and Systems*, 114, 1-9.
- [8] Cheshmberah, M., & Makui, A., & Seyedhoseini, S.M. (2010). Manufacturing outsourcing decision making based on screening core activities and Fuzzy multi-criteria approach. *Journal of Applied Sciences*, X, 19, 2276-2282.
- [9] Dalalah, D.& Hayajneh, M., & Batiha, F. (2011). A Fuzzy Multi-Criteria Decision Making Model for Supplier Selection, *Expert Systems with Applications*, 38(7), 8384-8391.
- [10] Ford, W.H., & Porter H.F. (1915). Deciding whether to buy or to make, *Library Factory Management Supply*, 3, 45-52.
- [11] Ford, D., & Farmer, D. (1986). Make or buy—a key strategic issue, *Long Range Planning*, XIX, 5, 54-62.
- [12] Hwang, H.S., & Ko, W-H., & Goan, M-J. (2007). Web-based multi-attribute analysis model for make-or-buy decisions, *Mathematical and Computer Modelling*, XLVI, 7, 1081-1090.
- [13] Kahraman, C., & Engin, O., & Kabak, Ö., & Kaya, İ. (2008). Information systems outsourcing decisions using a group decision-making approach, *Engineering Applications of Artificial Intelligence* 22, 832-841.
- [14] Karakuzu, C., & Makhaila, A.A. (2017). Veriye Dayalı Bulanık Mantık Tabanlı Dinamik Sistem Modelleme, *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 4, 9-29.

- [15] Li, R.J. (1999). Fuzzy Method in Group Decision Making. *Computers and Mathematics with Applications*, 38(1), 91-101.
- [16] Lin, C.J., & Wu, W.W. (2008). A Causal Analytical Method For Group Decision-Making Under Fuzzy Environment, *Expert Systems with Applications*, Volume 34, Issue 1, 205-213.
- [17] Minh, N.D. (2011). Empirical make-or-buy decision making model in the Japanese Automobile Industry, *Proceedings of the 2011 Winter Simulation Conference*, 647-658.
- [18] Moschuris, S. (2007). Triggering Mechanisms in Make-or-Buy Decisions: An Empirical Analysis, *Journal of Supply Chain Management*, XLIII, 1, 40-49.
- [19] Öncü, A.A., & Öner, M.A., & Başoğlu, N. (2006). Make or Buy Analysis for Local Manufacture or Import Decisions in Defense System Procurements Using AHP: The Case of Turkey, *Yapı Kredi Economic Review*, XVII, 1, 39-59.
- [20] Özbıyık, G. (2010). Çok kriterli karar verme yöntemleri ile Isısan A.Ş.'de üret veya satın al kararlarının uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Fakültesi, Kayseri.
- [21] Padillo, J.M., & Diaby, M. (1999). A multiple-criteria decision methodology for the make-or-buy problem, *International Journal of Production Research*, XXXVII, 14, 3203-3229.
- [22] Platts, K.W., & Probert, D.R., & Canez, L. (2002). Make vs. buy decisions: A process incorporating multi-attribute decision-making, *International Journal of Production Economics*, LXXVII, 3, 247-257.
- [23] Probert, D.R. (1996). The practical development of a make or buy strategy: the issue of process positioning, *Integrated Manufacturing Systems*, 7 (2), 44-51.
- [24] Şentan, M.A. 2013. Üret veya satın al karar sürecine yönelik çözüm önerisi: Savunma sanayi uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Kara Harp Okulu, Savunma Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [25] Van de Water, H., & Van Peet, H.P. (2007). A decision support model based on the Analytic Hierarchy Process for the Make or Buy decision in manufacturing, *Journal of Purchasing and Supply Management*, 12, 258-271.
- [26] Wang, J., & Yang, D. (2007). Using a hybrid multi-criteria decision aid method for information systems outsourcing, *Computers & Operations Research*, XXXIV, 12, 3691-3700.
- [27] Yoon, K.P., & Naadimuthu, G. (1994). A make-or-buy decision analysis involving imprecise data, *International Journal of Operations & Production Management* XIV, 2, 62-69.
- [28] Zadeh, L.A. (1965). Fuzzy sets, *Information Control*, 8, 338-353.
- [29] Williamson, O.E. (1975). *Markets and Hierarchies*, New York, 26-30.

Araştırma Makalesi - Research Article

Yoğuşmalı Kombilerin Isı Değiştiricisinde Meydana Gelen Korozyon Hasarının İncelemesi

Harun MİNDİVAN^{1*}

Geliş / Received: 23/05//2019

Revize / Revised: 15/07/2019

Kabul / Accepted: 02/09/2019

ÖZ

Bu çalışmada, kombilerde yoğuşma ısı değiştiricisi imalatında yaygın bir kullanım alanına sahip olan Alüminyum - Silisyum alaşım sistemine ait Etial-141 alaşımının korozyon hasarı incelenmiştir. Korozyona uğrayan ve uğramayan kanatlı borulu ısı değiştirici numunelerin iç, yan yüzeyleri ve kesitleri optik mikroskopta incelenmiştir. Bu numuneler potansiyodinamik polarizasyon yöntemi kullanılarak % 3,5 NaCl çözelti içerisinde korozyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Yapılan bu deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlarda, korozyona uğrayan ısı değiştiricilerde korozyonun nedeni alüminyum ısı değiştirici ile bakır borunun birbirleri ile temas halinde bulunmasından ve aralarından akım geçişine müsait bir ortamda bulunmalarından dolayı oluşan galvanik korozyondur. Korozyona maruz kalmayan ısı değiştiricisinin yüzey ve kesitinden alınan alüminyum alaşımının % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve korozyon yüzeyleri incelendiğinde korozyonun oyuklanma şeklinde geliştiği ve benzer korozyon davranışı sergilediği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler- Alüminyum Alaşımı, Korozyon, Isı Değiştirici.

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: harun.mindivan@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-3948-253X>)
Department of Mechanical Engineering, Bilecik Şeyh Edebali University, Bilecik

Corrosion Damage Analysis in Heat Exchangers of Condensing Boilers

ABSTRACT

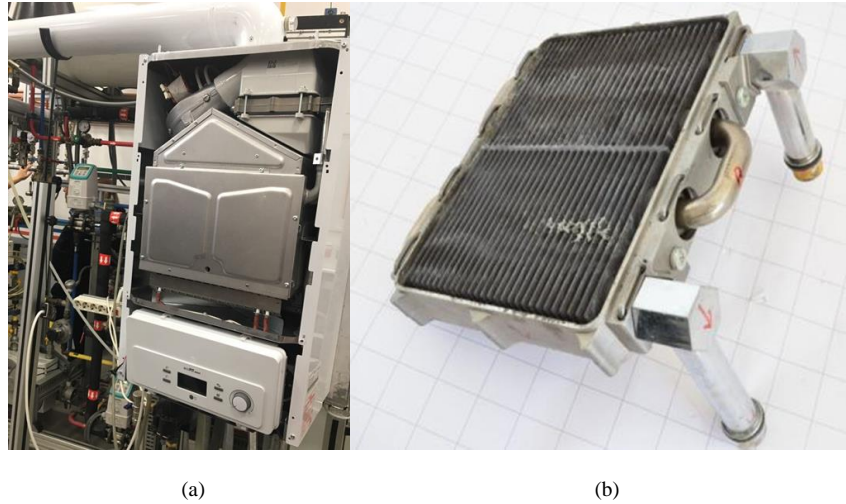
Corrosion damage of Etial-141 alloy belonging to the Aluminum - Silicon alloy system, which is widely used in condensing heat exchanger production in combi boilers has been investigated in this study. Internal, side surfaces and cross-sections of samples obtained with heat exchanger subjected to corrosion process were compared to non-corroding samples by an optical microscope. These samples were subjected to potentiodynamic polarization in a 3.5 % NaCl solution. In the results obtained from these experimental studies, corrosion in heat exchangers is due to the fact that the aluminum heat exchanger and the copper pipe are in contact with each other and galvanic corrosion due to their presence in an environment suitable for flow passage. The corrosion behaviour of the aluminum alloy taken from the surface and cross-section of the heat exchanger which is not exposed to the corrosion was evaluated by potentiodynamic polarisation measurements in 3.5 % NaCl solution. The results obtained from these experimental studies, corrosion developed in the form of pitting and exhibited similar corrosion behavior.

Keywords- *Aluminum Alloy, Corrosion, Heat Exchanger.*

I. GİRİŞ

Isı değiştiricileri, ısıl temas halinde bulunan farklı sıcaklıktaki iki veya daha fazla akışkan arasında ısı geçişinin sağlandığı cihazlardır. Değiştiricinin görevi bir akışkanı soğutmak ya da diğer akışkanı ısıtmaktır. Ya da aynı anda her ikisini birden gerçekleştirmektedir. Isı değiştiriciler, iklimlendirme sistemlerinde, atık su tesislerinde, kâğıt üretiminde, termik santrallerde, kimyasal işlemlerde, atık ısının geri kazanılmasında ve diğer pek çok endüstride yaygın kullanım alanına sahiptir [1]. Isı değiştiricileri endüstrinin en önemli ısı tekniği cihazları olup, bunlar buharlaştırıcı, yoğuşurucu, ısıtıcı, soğutucu gibi değişik isimler altında kimya, petrokimya endüstrilerinin, soğutma, ısıtma ve iklimlendirme tesislerinin hemen her kademesinde değişik tip ve kapasitelerde görülebilir. Makine ve kimya mühendisliği eğitimi açısından bakıldığında ısı değiştiricileri bu mühendislik kollarının temel konuları olan, malzeme, mukavemet, termodinamik ve ısı geçişi bilim dallarının hepsini birden aynı anda içeren bu bilim dallarına ait çok iyi bir uygulamadır. Anlaşılabileceği gibi ısı değiştiriciler günlük hayatımızda her zaman kullanılan bir yapıdır. Buhar kazanı, mekanik soğutma devresi, bir iklimlendirme tesisatının çeşitli kademeleri, bilgisayar işlemcisinin soğutulması uygulama alanlarına örnek olarak verilebilir [2].

Şekil 1' de gösterildiği gibi, sistemdeki kanatlı borulu ısı değiştiricisi, atık ısı geri kazanım amacıyla yoğuşmalı kombilerde atık ısıdan faydalanmak için kullanılırlar. Gaz ilk ateşleme ile yanarak sıcaklığı yaklaşık 1000 °C' ye kadar çıkmaktadır. Ana ısı değiştiricinin borusundan geçen su ile yanan gaz arasında ısı transferi gerçekleşerek, su ısısı artar, gaz ise kanatçıklardan geçtikten sonra doğal olarak ısısı azalır. Bu gaza atık gaz ısısı denilmektedir. Sıcaklığı yaklaşık 150 C' ye düşen atık gaz, yoğuşma ısı değiştiricisine gönderilerek daha küçük bir ısı transferi gerçekleşmektedir. Bu olaydan sonra ikinci kez ısı değiştiricisinden çıkan gaz, bazı emisyonlarla bacadan dışarıya salınır. Yoğuşmalı kombilerin yoğuşma ısı değiştiricisinde sürekli olan bu işlem bir zaman sonra, ısı değiştiricisinde, montajlı olan parçalarda uyumsuz malzeme ortamı olduğundan ve bu ortam sulu yani elektrolitli bir ortam olduğu için, boruların içinde korozyon meydana gelmektedir.



Şekil 1. (a) Isı değiştiricinin kullanıldığı (b) yoğuşmalı kombi görüntüsü.

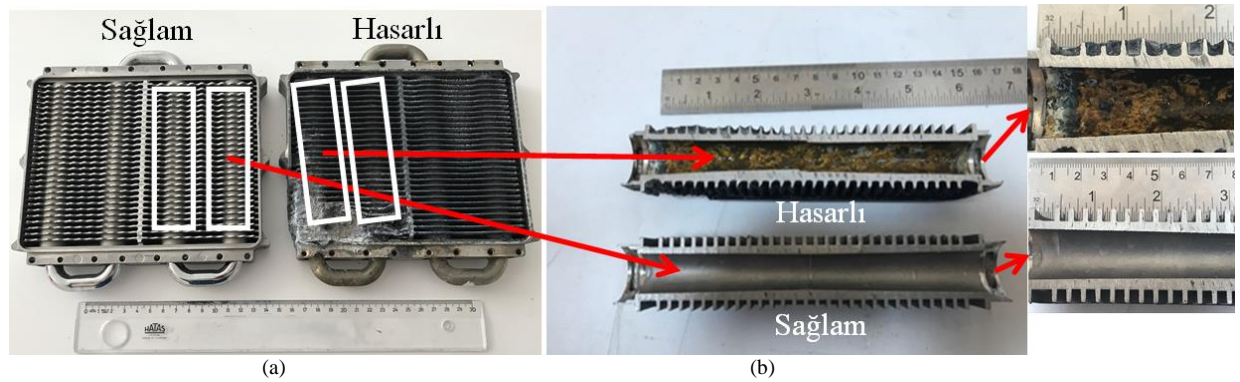
Isı değiştirici imalatında Etial-140, Etial-141, Etial-171 ve Etial-180 gibi Alüminyum - Silisyum alaşımları kullanılmaktadır. Alüminyum, yüksek elektronegatif potansiyelli bir metaldir. Normal denge gerilimi -1,67 V'tur. Buna rağmen, alüminyumun dış hava şartlarına, bir çok zayıf asit çözeltilerine, çoğu nötr çözeltilere ve suya karşı oldukça yüksek bir dayanımı vardır. Havalandırılmış çözeltilerde pasif durum kararlılığına göre alüminyum, kromla birlikte titanyumdan sonra ikinci sıradadır. Örneğin bakır gibi yarı soy bir metalin bile klorürlü çözeltilerdeki korozyon hızı alüminyumdan daha yüksektir. Alüminyumun korozyon direncini yüzeye sıkı bağlanmış olan alüminyum oksit tabakası sağlar. Bu tabaka hasar gördüğünde, birçok ortamda yeniden oluşur. Bu özelliği ile alüminyum çok kullanılan yapısal metallere biri olmuştur. Korozyona uğrayan yüzey tekrar atmosferik ortamda bırakıldığında 10 Å kalınlığında oksit tabakası oluşur ve bu tabaka alüminyumu

korozyondan korumada oldukça etkilidir. Alüminyum alaşımlarında görülen korozyon tipleri tanelerarası korozyon, tabaka korozyonu, gerilmeli korozyon çatlaması ve oyuklanma korozyonudur [3, 4].

Bu çalışmada Etial-141 alaşımından imal edilen korozyona uğrayan ve uğramayan kanat yüzeyli borulu ısı değiştiricide korozyonun nasıl geliştiğini görmek için kanat yüzeyli borulu ısı değiştirici kesitinden numune alınıp hem metalografik çalışma hem de elektrolitik korozyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

II. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada, incelenen reküperatöre ait korozyon hasarına maruz kalmayan ve korozyon hasarına maruz kalan kanat yüzeyli borulu ısı değiştiricilerin genel ve kesit görüntüleri Şekil 2’de verilmiştir. Isı değiştirici imalatında kimyasal bileşimi ile genel özellikleri Tablo 1 ve 2’de verilmiş olan Etial-141 kalite alüminyum alaşımı kullanılmıştır.



Şekil 2. İncelenen reküperatöre ait korozyon hasarına maruz kalmayan ve korozyon hasarına maruz kalan kanat yüzeyli borulu ısı değiştiricilerin (a) genel ve (b) farklı büyütmelerdeki kesit görüntüleri.

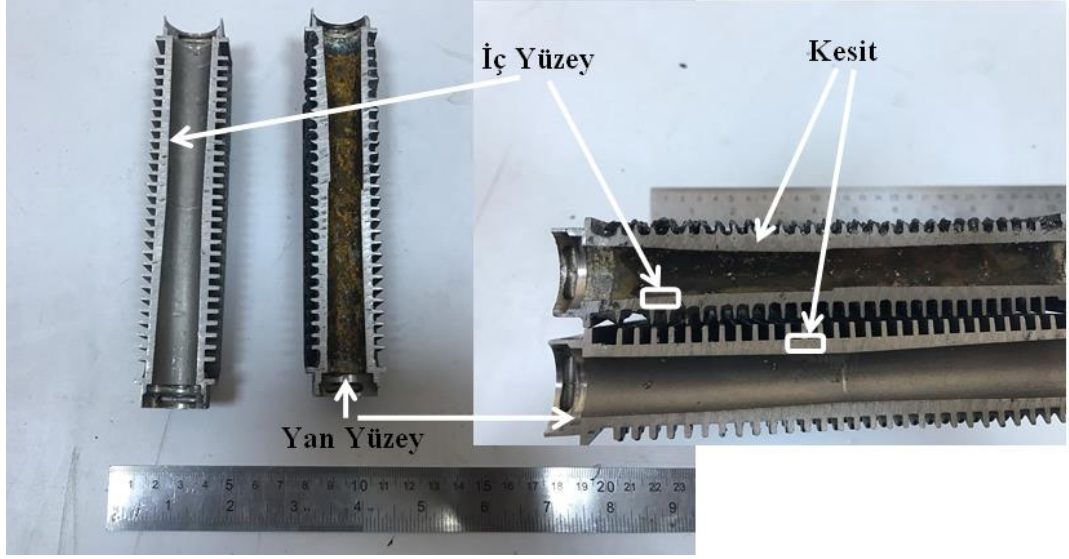
Tablo 1. Kullanılan alüminyumun kimyasal bileşimi.

Alaşım	Kimyasal Bileşim, % Ağ.									
	Fe	Si	Cu	Mn	Mg	Zn	Ni	Ti	Pb	Sn
Etial-141	1	11.5-13.5	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1	0.15	0.1	0.05

Tablo 2. Kullanılan Etial-141 alüminyum alaşımının genel özellikleri.

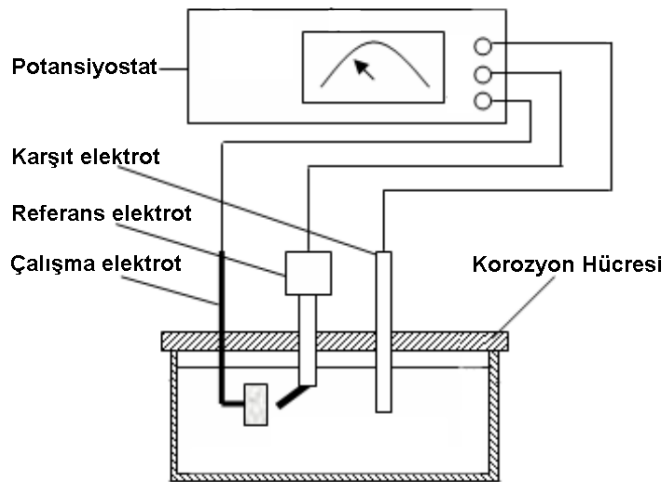
Alaşım	Özgül Ağırlık (gr/cm ³)	Ergime Aralığı (°C)	Isısal İletkenlik (cal/cm.s°C)	Korozyon Dayanımı	Dökülebilirlik	İşlenebilme	Anodik Oksidasyon	Özellikler ve Kullanım Yerleri
Etial-141	2.66	575-585	0.29	Çok İyi	Mükemmel	Orta	Sadece Yüzeysel Korumada	Karışık ince cidarlı basınçlı döküm

Korozyona maruz kalan ve kalmayan ısı değiştiricilerinde korozyon etkisinin izlenmesi amacı ile numunelerin yüzeyi, enine kesitleri kesilmiş ve metalografik incelemeler için hazırlanmıştır. Daha sonra metalografik olarak zımparalanan ve parlatılan numuneler Keller dağlayıcısı (%2,5 HNO₃, % 1,5 HCl, %1 HF ve % 95 saf su) ile dağlanarak optik mikroskop incelemelerine hazır hale getirilmiştir. Dağlanmış numunelerin yüzeyi ve enine kesitleri Nikon marka Eclipse LV150 model optik mikroskopta (OM) farklı büyütmelerde incelenerek oluşan korozyonun derecesi belirlenmiştir. Şekil 3’de incelenen ısı değiştiricinin iç yüzeyi, yan yüzeyi ve kesiti tanımlanmıştır.



Şekil 3. İncelenen ısı değiştiricide tanımlanan iç yüzey, yan yüzey ve kesit bölgeleri.

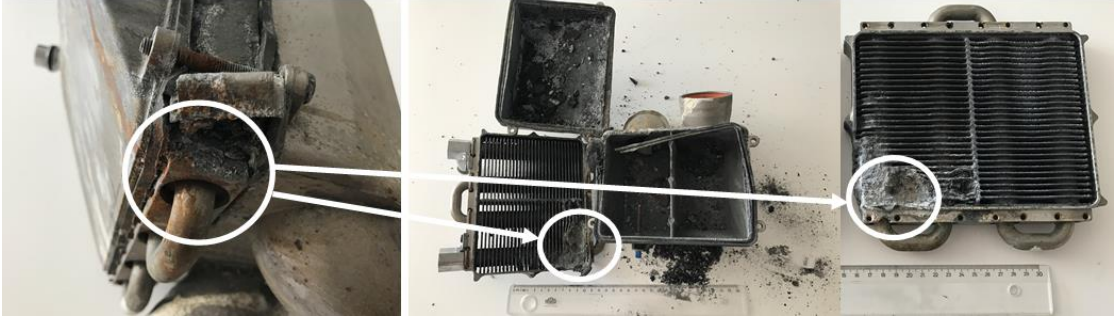
Elektrolitik korozyon deneylerinde, çalışma elektrodu olan kaplanmış numunelerin yaklaşık $0,5 \text{ cm}^2$ lik yüzey alanı çözeltiliye temas ettirilmiştir. Deneysel çözeltisi olarak % 3,5'lik NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Elektrolitik korozyon deneylerinde bilgisayar kontrollü bir potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılmıştır. Korozyon deney hücresine, çalışma elektrodu olarak deney numuneleri, karşıt elektrot olan platin tel (% 99,99 saflıkta) ve referans elektrot olarak da doymuş Ag/AgCl elektrodu yerleştirilmiştir. Korozyon hücresinin şematik görünüşü Şekil 4'de verilmiştir. Elektrokimyasal deneylerin tümünde başlangıçta önce denge potansiyeline (E_{kor}) ulaşılması beklenmiş, denge potansiyeline ulaşıldıktan sonra potansiyodinamik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Bunun için denge potansiyelinin -1 V aşığından 1 V yukarısına kadar yaklaşık 1 mV/s tarama hızıyla katodikten anodik yöne doğru polarizasyon yapılmış ve polarizasyon diyagramları oluşturulmuştur.



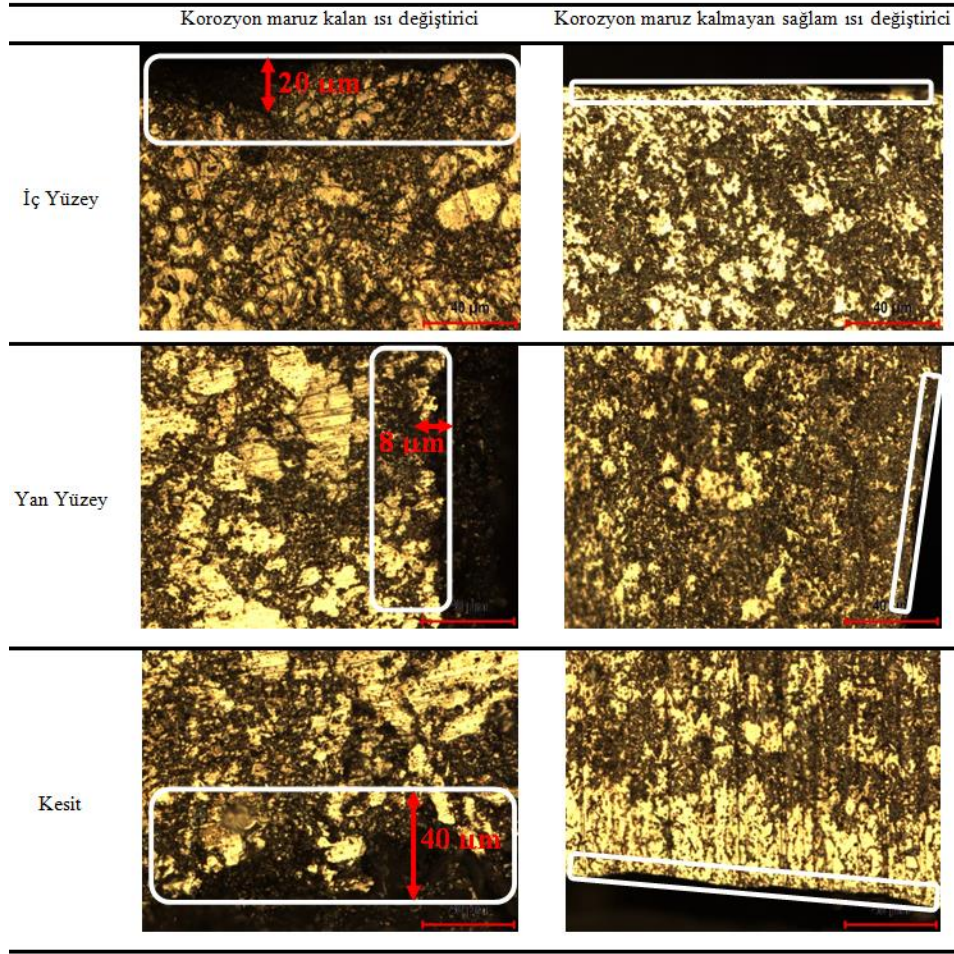
Şekil 4. Elektrolitik korozyon deney düzeneğinin şematik gösterimi.

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Alüminyum, yüksek elektronegatif potansiyelli bir metaldir. Normal denge gerilimi $-1,67$ V'tur. Kuvvetli negatif potansiyelinden dolayı, ısı değiştiricilerinde kullanılan bakır gibi elektropozitif metalle temasta olan alüminyum alaşımlarında galvanik korozyon dikkate alınmalıdır [5]. Korozyona maruz kalan reküperatör sistemi incelendiğinde bakır boru ve alüminyum ısı değiştiricinin temasta olduğu bölgede galvanik korozyondan dolayı korozyon hasarının ciddi olduğu Şekil 5'de görülmektedir. Korozyona maruz kalan ısı değiştirici ve korozyona maruz kalmayan sağlam ısı değiştiricisinin iç yüzey, yan yüzey ve kesiti incelenen alüminyum alaşımının OM görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir. Korozyona maruz kalan ısı değiştiriciden alınan numunelerin kesit görüntülerinde ~ 40 μm derinliğinde oyuklar meydana gelmiştir. Ancak korozyona maruz kalan ısı değiştiriciden alınan numunelerin iç yüzey ve yan yüzeydeki oyukların derinliği sırasıyla 20 μm ve 8 μm olup, kesit ile karşılaştırıldığında dip bölgelerdeki oyuklar kadar derin değildir. Korozyona maruz kalmayan sağlam ısı değiştiricisinin elektrolitik korozyon deney sonrası iç yüzey, yan yüzey ve kesitleri ise benzer davranış sergilemiştir.

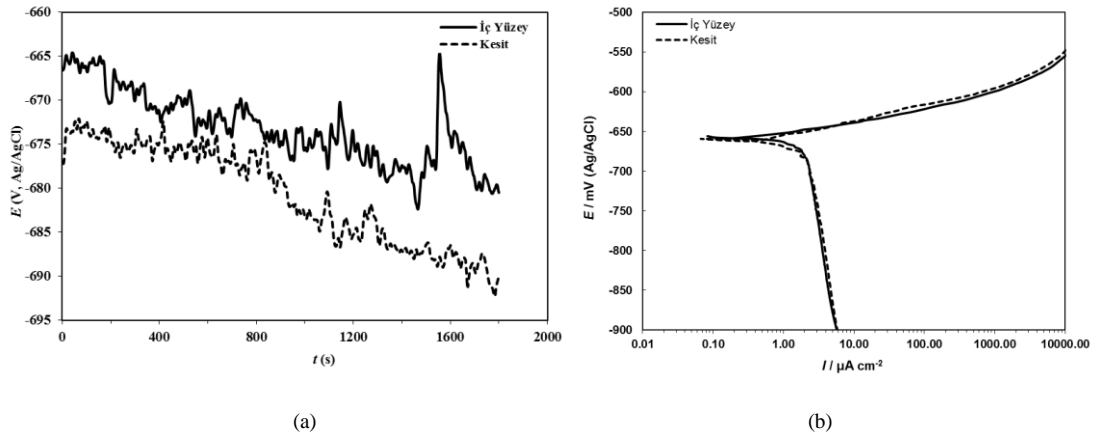


Şekil 5. Korozyona maruz kalan reküperatör sisteminde bakır boru ve alüminyum ısı değiştiricinin temasta olduğu bölge.

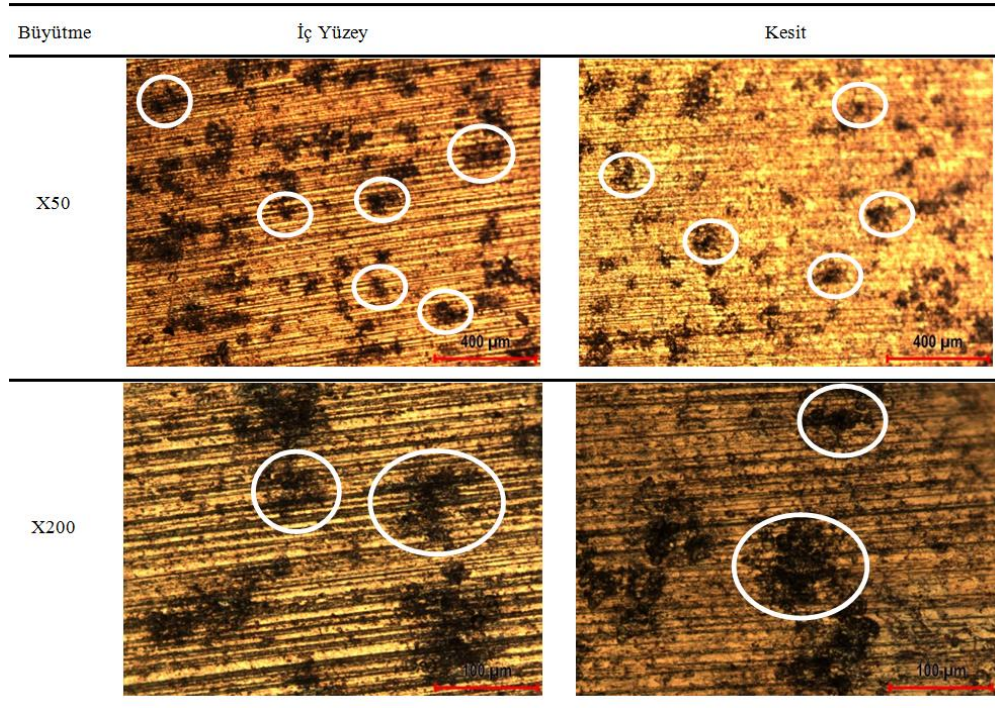


Şekil 6. Korozyona maruz kalan ısı değiştirici ve korozyona maruz kalmayan sağlam ısı değiştiricinin iç yüzey, yan yüzey ve kesitlerine ait OM görüntüleri (X500).

Korozyona maruz kalmayan sağlam ısı değiştiricisinin iç yüzey ve kesitinden alınan alüminyum alaşımının % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki zamana bağlı olarak azalan eğilimde açık devre potansiyelindeki dalgalanmalar (Şekil 7 a) korozyonun oyuklanma şeklinde geliştiğini gösteren korozyon çukurları Şekil 8'de görülmektedir. Benzer davranış, Sakairi ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [5]. Polarizasyon eğrileri (Şekil 7 b) ve yüzey görüntüleri (Şekil 8) beraber değerlendirildiğinde, iç yüzey ve kesitin benzer korozyon davranışı sergilediği ve korozyonun oyuklanma (daire içinde) şeklinde geliştiğini göstermektedir.



Şekil 7. Korozyona maruz kalmayan sağlam ısı değiştiricisinin iç yüzey ve kesitine ait alüminyum alaşımının % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki (a) açık devre potansiyeli ve (b) polarizasyon eğrileri.



Şekil 8. Potansiyostatik polarizasyon yöntemine göre korozyon deneyleri yapılan alüminyum alaşımının iç yüzey ve kesitin OM yüzey görüntüleri (daire içinde oyuklar gösterilmiştir).

IV. SONUÇLAR

Tedarikçi firmadan, korozyona uğrayan ve korozyona maruz kalmayan kanat yüzeyli borulu ısı değiştirici numunelerin yüzeyleri ve enine kesitleri karşılaştırılarak elde edilen sonuçlar sıralanmıştır;

Korozyona uğrayan reküperatör sistemi incelendiğinde korozyonun nedeni alüminyum ısı değiştirici ile bakır borunun birbirleri ile temas halinde bulunmasından ve aralarından akım geçişine müsait bir ortamda bulunmalarından dolayı oluşan galvanik korozyondur. Bu tür galvanik eşlemeler çoğunlukla bir tasarım veya imalat gereksinimi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle, galvanik eşlemenin zorunlu olduğu hallerde

galvanik dizide birbirlerine yakın metal ve alaşımların seçilmesi önem taşımaktadır. Bu tür eşlemeler kaçınılmaz bir zorunluluk olarak ortaya çıkması durumunda iki metal arasındaki bağlantılar yalıtkan conta, ara parça veya kaplama ile izole edilmelidir.

Korozyona uğrayan alüminyum ısı değiştiricinin iç yüzey, yan yüzey ve kesitleri incelendiğinde iç ve yan yüzeylere nazaran yer çekim kuvveti etkisi ile akışkanın daha çok temasta olduğu kesitte korozyonun daha şiddetli oluştuğu gözlenmiştir.

Korozyona maruz kalmayan sağlam ısı değiştiricinin yüzey ve kesitinden alınan alüminyum alaşımının % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve korozyon yüzeyleri incelendiğinde korozyonun oyuklanma şeklinde geliştiği ve benzer korozyon davranışı sergilediği tespit edilmiştir.

REFERANSLAR

- [1] Danışman, C. (2010). Plakalı eşanjör etkinlik parametrelerinin deneysel analizi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [2] Kılıç, B. (2008). Plakalı ısı eşanjörlerinin ısıtma ve soğutma uygulamaları için optimum çalışma şartlarının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [3] Davis, J.R., Ed. (1999). ASM Handbook, Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys. ASM International, USA.
- [4] Sağlam, U., Baydoğan, M., Mindivan, H., Kayalı, E.S., Cimenoglu, H. (2004). Influence of retrogression and reageing on mechanical and corrosion properties of 7039 aluminium alloy. Zeitschrift für Metallkunde, 95, 14-17.
- [5] Sakairi, M., Sasaki, R., Kaneko, A., Seki, Y., Nagasaw, D. (2014). Evaluation of metal cation effects on galvanic corrosion behavior of the A5052 aluminum alloy in low chloride ion containing solutions by electrochemical noise impedance. Electrochimica Acta, 131, 123–129.

Derleme Makalesi/Review Article

Bilecik İli Yem Bitkilerinin Mevcut Durumu

Abdulmuttalip MEŞE¹, Erdem GÜLÜMSER^{2*}, Hanife MUT³

Geliş / Received: 12/09/2019

Revize / Revised: 12/11/2019

Kabul / Accepted: 15/11/2019

ÖZ

Hayvancılığın vazgeçilmez besin kaynaklarından biri de kaba yemlerdir. Bilecik ilinde 6.008 hektar çayır mera varlığından ve yem bitkileri ekilişlerinden toplam 69.344 ton kuru ot üretimi sağlanmaktadır. İlde 44.997 BBHB mevcut olup, gerekli kaliteli kaba yem ihtiyacı ise 205.302 tondur. Buna göre, ilde kaba yem açığı 135.958 ton iken, ihtiyacın ancak % 33.77'si karşılanabilmektedir. Bilecik, 125.080 hektar işlenebilir tarım alanına sahip olup, bu alan içerisindeki yem bitkileri ekiliş miktarı ise 6.626 hektardır. Amaç, ilin mevcut kaba yem ihtiyacının karşılanabilmesi için yem bitkileri ekiliş miktarı ile çayır mera alanlarının verimini ve kalitesini arttırabilmektir. Sorunların aşılabilmesi için öncelikle hayvan yetiştiricilerinin kaliteli kaba yemin hayvansal üretimdeki yerini kavramaları gerekmektedir. Böylelikle yem bitkileri, nadas alanlarının daraltılması ile münavebeye dâhil edilebilir, kaliteli bir üretim için sertifikalı tohumluk kullanımı arttırılabilir, çayır mera alanları üzerindeki otlatma baskısı azaltılarak daha fazla ve kaliteli üretim sağlanabilir. Ayrıca, Tarım ve Orman Bakanlığı, yem bitkilerinin desteklenmesinde karşılaşılan engelleri kaldırılması durumunda, Bilecik ilinde kaba yem üretiminin istenilen seviyeye ulaşması mümkün olacaktır.

Anahtar Kelimeler- *Bilecik, Yem Bitkileri, Çayır, Mera, Sorunlar*

¹İletişim: abdulmuttalip.mese@tarimorman.gov.tr (<https://orcid.org/0000-0002-2229-021X>)

Bilecik İl Tarım ve Orman Müdürlüğü, Merkez, Bilecik

^{2*}Sorumlu yazar iletişim: erdem.gulumser@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-6291-3831>)

Tarla Bitkileri Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Gülümbe Kampüsü, Merkez, Bilecik

³İletişim: hanife.mut@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-5814-5275>)

Tarla Bitkileri Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Gülümbe Kampüsü, Merkez, Bilecik

Current Status of Forage Crops in Bilecik Province

ABSTRACT

The roughages are one of the indispensable feed sources of livestock. In the Bilecik province, a total of 69.344 tons hay is produced from the meadow, pastures (6.008 ha) and forage crops. There are 44.997 animal units in the city, and they need annually 205.302 ton good quality hay. In the Bilecik province, the roughage deficit is 135.958 tons, and only 33.77% can be met. Total arable land in the province is 125.080 hectares and, forage crops are cultivated on 6.626 hectares in this area. The aim is to increase the quantity and quality of roughage production of grasslands and forage crops to meet the current hay needs in the province. To overcome the problems, all ruminant farmers should aware of the importance of roughage to livestock. So, forage crops can be included in the crop rotation by narrowing the fallow areas, the use of certified seeds for quality production can be increased, and the grazing pressure on the pasture areas can be reduced and more and more quality product can be achieved. Besides, it will be possible to achieve the desired level of forage crops production in the province, if the Ministry of Agriculture and Forestry obstacles encountered in the support of forage crops are removed.

Keywords- Bilecik, Forage Crops, Meadow, Pasture, Problem.

I.

GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde insan beslenmesinde vazgeçilmez olan hayvansal ürünlerin yüksek kaliteli ve kolay ulaşılabilir olması insanların hayatlarını kaliteli bir şekilde devam ettirmeleri ve nesillerini sürdürmeleri açısından oldukça önemlidir. Bu anlamda hayvansal üretimin masrafların büyük bir kısmını oluşturan yemin daha ucuz ve hayvanların ihtiyaçlarını karşılayacak düzeyde kaliteli olması gerekmektedir. Hayvancılıkta ihtiyaç duyulan kaba yemler genel anlamda çayır meralardan ve tarla tarımı içerisinde yetiştirilen yem bitkilerinden sağlanmaktadır. Kaba yemlerin en ucuz ve kolay şekilde temininin sağlandığı çayır ve meralar, uzun yıllardır bilinçsiz ve ağır şekilde otlatılmaları ve mera amenajman kurallarına uyulmaması sebebi ile tahrip olmuşlardır. Bu yem alanlarının kullanma ve çevre faktörlerine bağlı olarak kaliteleri düşmüş ve daha az yem üretir hale gelmişlerdir [1]. Diğer bir kaynak olan yem bitkileri tarımı ise hayvanların ihtiyaçları için hala yetersiz düzeydedir [2].

Öte yandan hayvanların fizyolojik gereksinimleri dikkate alındığında ve ekonomik getirisi düşünüldüğünde, elde edilecek ürünün besin madde içeriği ile yedirilecek yemin denge içerisinde olması gerekmektedir. Nitekim ülkemizde kaba yem temininde hayvanların beslenmesinden ziyade sadece doyurmak amacıyla kullanılan ve yedirildiklerinde zor sindirilmeleri nedeni ile enerji kaybına sebep olan saman gibi tarla atıkları hala hayvan beslenmesinde önemli bir yer işgal etmektedir [3]. Dolayısıyla, bu durum saman fiyatlarını yükseltirken, hayvansal verimin de düşmesine sebep olmaktadır. Hayvancılıkta ekonomik ve sürdürülebilir işletmelerin kurulabilmesi için kullanılacak kaliteli kaba yem maliyetlerini mutlaka düşürülmesi gerekmektedir [4]. Ülkemizde 2018 yılı Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre, toplam tarım alanları 23.1 milyon ha, toplam işlenen tarım alanı 15.4 milyon hektar ve nadas alanları ise 3.513 milyon hektardır. Toplam işlenen tarım alanlarının büyük bir kısmını tahıl bitkileri oluşturmakta, yem bitkileri üretimi toplam tarım alanlarının yaklaşık % 8'ini (1.9 milyon ha) kapsamaktadır. Çayır ve mera alanlarımız ise 14.617 milyon hektardır [5]. Buna göre söz konusu yılda toplam BBHB ise 19.042.278 civarında olup, yıllık ihtiyaç duyulan kaliteli kaba yem yaklaşık 86 milyon ton olarak karşımıza çıkmaktadır. Çayır meralar ve yem bitkileri üretiminden karşılanan kaba yem miktarı ise yaklaşık olarak 31 milyon ton civarındadır. Bu verilere göre ülkemizde hayvanların yem ihtiyacı mevcut kaba yem üretimi ile karşılanmamaktadır. Bu kapsamda kaba yem gereksinimini karşılamak için çayır ve meraların ıslah edilmesi, yem bitkisi üretim alanlarının artırılması, alternatif kaba yem kaynaklarının hayvansal üretime kazandırılması ve kaliteli kaba yem üretim tekniklerinin üreticilere aktarılması gerekmektedir. Ayrıca ekolojik farklılıklar dikkate alınarak bölge bazlı üretim ile sürdürülebilirliği sağlamak ise bitkisel ve hayvansal üretimin temel unsurudur.

Yukarıdaki açıklamalara göre hayvancılık girdilerinin büyük bir kısmını oluşturan yem maliyetlerinin (yaklaşık olarak % 60-70) önüne geçebilmek ve birim alandan alınabilecek verimin yükseltilmesi için kaba yem kaynağı olan yem bitkileri üretiminin artırılması yadsınamaz bir gerçektir.

Bu derleme ile Bilecik ilinde yem bitkilerinin mevcut durumu incelenerek, ulusal literatüre katkı sağlanması amaçlanmıştır.

II. BİLECİK İLİ ARAZİ VARLIĞI VE KULLANIM DURUMU

Türkiye'de toprak genişliği bakımından 70. sırada yer alan Bilecik 430.700 hektar yüzölçümüne sahiptir. İlde toplam işlenebilir tarım arazisi varlığı 125.080 hektar olup, bu alanın 42.015 hektarında (% 33.59) sulu tarım, 83.065 hektarında (% 66.41) kuru tarım yapılmaktadır. İlin çayır mera varlığı 6.008 hektar ile toplam arazi varlığının % 1.4'ünü, orman alanları ise 228.641 hektar ile % 53.08'ini oluşturmaktadır [6]. (Tablo 1).

Tablo 1. Bilecik ili arazi varlığı*

Kullanım Şekli	Alanı (ha)	Oranı (%)
İşlenen Arazi	125.080	29.04
Çayır-Mera	6.008	1.4
Orman Arazisi	228.641	53.08
Yerleşim Alanları ve Tarıma Elverişsiz Alanlar	70.969	16.48
Toplam	430.700	100

* Bilecik İli 2018 yılı Tarım ve Orman Müdürlüğü Brifingi

A. Yetiştirilen ürün grupları ve üretimleri

İlde toplam tarım alanlarının % 40.5'inde tarla tarımı yapılmakta olup, bu alan 50.725 hektar ile toplam tarım alanının oldukça büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Hububat ekim alanı ise tarla tarımı yapılan alanın yaklaşık % 80'ini oluşturmaktadır. Bunu % 7 ile çerezlik ve yağlık ayçiçeği, % 3.5 ile yonca ve % 1.7 ile nohut, takip etmektedir. Geri kalan kısmı da diğer tarla bitkileridir. Bilecik ilinde tarım alanlarının % 9.2'si (11.476 ha) nadasa bırakılmakta, % 32.32'lik (40.436 ha) kısmı ise keleme olarak tabir edilmektedir [6] (Tablo 2). Keleme alan; miras anlaşmazlıkları, parsellerin çok parçalı olması, arazi sahiplerinin büyük şehirlere göç etmesi, domuz zararı vb. durumlardan dolayı uzun süreden beri hiç ekilemeyen alanlardır.

Tablo 2. Bilecik il geneli ürün gruplarının ekim alanı ve üretim miktarları*

Ürün Grupları	Ekiliş (ha)	% Dağılım
Tarla Ziraatı Alanları	50.724	40.5
Sebze Alanı	6.362	5.09
Örtüaltı Sebze Alanı	385	0.3
Meyve Alanı	14.037	11.2
Nadas Alanı	11.476	9.2
Kavaklık Alanı	1.658	1.39
Keleme Alanı	40.436	32.32
Toplam Tarım Alanı	125.081	100

* Bilecik İl 2018 yılı Tarım ve Orman Müdürlüğü Brifingi

B. Yem bitkileri ekim alanları ve üretim miktarları

Bilecik'te işlenebilir tarım alanları içerisindeki yem bitkileri ekim oranı % 5.29'dur. İlde yetiştirilen yem bitkileri Tablo 3'te görüldüğü üzere yonca, korunga, silajlık mısır, fiğ, yulaf ve tritikaledir. Ayrıca tabloda yer almayan 25 ha alanda ise hayvan şalgamı ekilmektedir. İl geneli incelendiğinde en büyük ekim alanına sahip yem bitkisi yonca olup, bunu sırasıyla 1.449 ha ile yulaf, 1.140 hektar ile fiğ, 665 hektar ile silajlık mısır, 403 hektar ile korunga ve 111 hektar ile tritikale takip etmektedir. İlde 37.063 ton yonca, 4.948 ton korunga, 8.704 ton fiğ ve 4.203 ton yulaf kuru otu elde edilmektedir (Tablo 3). Bilecik'te ayrıca 14 ton fiğ, 216 ton tritikale ve 1100 ton yulaf dane üretimi yapılmaktadır. Silajlık mısır üretimi ise 29.085 tondur [6] (Tablo 3).

Tablo 3. Bilecik ili ilçeler bazında yem bitkisi ekim alanları ile ot ve silaj üretimleri

İlçeler	Yonca		Korunga		Silajlık Mısır	
	Alan (ha)	Üretim (ton)	Alan (ha)	Üretim (ton)	Alan (ha)	Silaj Üretim (ton)
Bozüyük	305	9.455	242	3.509	95	5.752
Gölpazarı	110	1.978	55	550	115	4.813
İnhisar	-	-	-	-	-	-
Merkez	425	6.800	38	205	160	6.650
Osmaneli	175	3.500	20	300	108	5.040
Pazaryeri	305	7.625	19	190	72	2.780
Söğüt	187	2.805	4,5	18	15	450
Yenipazar	245	4.900	25	176	100	3.600
İl Geneli	1.7520	37.063	403	4.948	665	29.085

İlçeler	Fiğ		Yulaf		Tritikale	
	Alan (ha)	Üretim (ton)	Alan (ha)	Üretim (ton)	Alan (ha)	Üretim (ton)
Bozüyük	291	2.475	140	455	28	378
Gölpazarı	153	712	384	960	-	-
İnhisar	50	500	-	-	-	-
Merkez	250	1.793	160	400	4	-
Osmaneli	70	560	-	-	6,5	65
Pazaryeri	85	264	35	118	21	-
Söğüt	240	2.400	80	320	46	-
Yenipazar	-	-	650	1.950	6	-
İl Geneli	1.139	8.704	1.449	4.203	111,5	443

İlçeler bazında en fazla korunga ekim alanı ve üretimi Bozüyük ilçesinde görülmektedir. Bu durum diğer ilçelere göre Bozüyük'ün daha kurak bir iklime sahip olmasından kaynaklanmaktadır. En fazla yonca ekim alanına ise 425 ha ekim alanı ile Merkez ilçesinde görülmektedir (Tablo 3).

Bilecik'te yem bitkisi ekim alanlarına yönelik olarak her yıl İl Özel İdare kaynağından yem bitkisi tohumluğu alımı yapılmaktadır. Bu kapsamda 2018 yılında tohumluğun % 60'ının çiftçiler tarafından karşılanması kaydıyla yonca ve Macar fiği tohumu dağıtılmıştır.

C. Yem bitkileri destekleri

Hayvancılığın Desteklenmesi Hakkında Karar gereği 2018 yılında Bilecik ilinde 799 çiftçiye 1.410.725,84 TL yem bitkisi desteği verilmiştir. Desteğe tabi alan 2.112 ha alandır. En fazla destek merkez ilçede yer alan çiftçilere yapılmış olup, destek miktarı ise 371 milyondur. En fazla çiftçi sayısının bulunduğu Yenipazar (187) ilçesine yapılan destek miktarı ise 296 milyon civarında olmuştur [5, 6] (Tablo 4).

Tablo 4. Bilecik ili 2018 yılı yem bitkileri destekleme miktarları*

İlçeler	Çiftçi Sayısı	Desteklenen Alan (ha)	Yonca (ha)	Korunga (ha)	Fiğ (ha)	Silajlık Mısır (ha)	Toplam Destek Miktarı (TL)
Bozüyük	83	205,99	5,66	4,07	155,79	14,20	131.546,84
Gölpazarı	108	245,20	6,83	0,12	49,77	-	147.039,43
İnhisar	23	50,35	-	-	50,34	-	30.206,76
Merkez	149	485,85	10,50	3,25	73,72	85,94	371.127,32
Osmaneli	65	166,79	4,35	-	10,20	11,19	117.066,43
Pazaryeri	100	241,30	10,80	0,60	61,73	18,22	157.490,17
Söğüt	84	272,96	37,30	0,25	175,57	2,17	159.994,67
Yenipazar	187	443,56	6,96	2,60	25,70	23,17	296.254,22
Toplam	799	2.112,9	82,4	10,89	602,82	154,89	1.410.725,84

D. Çayır mera varlığı

İlde toplam arazi varlığının % 1.4'ünü, toplam tarım alanlarının ise % 4.80'ini çayır mera alanları oluşturmaktadır. Ülke genelindeki toplam 19.042.278 BBHB başına, 14.617 milyon hektar çayır mera alanı düşerken (0.76ha/BBHB), Bilecik ilinde 44.997,91 BBHB başına 6.008,50 hektar çayır mera alanı (0,13 ha/BBHB) düşmektedir [5, 6] (Tablo 5). İlçeler itibarıyla çayır mera alanlarına baktığımızda, Bozüyük ve Söğüt ilçelerinde mera varlığının daha fazla olduğunu görmekteyiz. Bozüyük ve Söğüt ilçeleri diğer ilçelere oranla alan olarak daha büyük ve topoğrafik koşulların daha müsait olması sebebiyle çayır mera alanları daha fazladır.

Tablo 5. Bilecik ilçelerinin çayır mera alanları ve kuru ot üretimleri

İlçeler	Çayır Mera Alanları		Toplam Tarım Alanı (ha)	Mera Alanlarının Tarım Alanlarına Oranı (%)
	Alanı (ha)	Üretilen Kuru Ot (ton)		
Bozüyük	2.004,76	1.002,38	16.320,9	12.28
Gölpazarı	428,30	214,15	11.069,5	3.87
İnhisar	751,76	375,88	2.040,3	3.68
Merkez	108,99	54,50	14.026,1	0.77
Osmaneli	499,60	249,80	12.370,1	4.03
Pazaryeri	487,67	243,84	9.351,8	5.21
Söğüt	1.549,47	774,74	8.649,4	17.91
Yenipazar	177,90	88,95	9.157,4	1.94
İl Geneli	6.008,50	3.004,25	82.985,5	7.24
Ülke Geneli	14.617,00	14.000,00	38.002,00	38.44

E. Çayır mera alanlarında yapılan çalışmalar

Bilecik ilinde 6.008,5 hektar mera alanının tespit çalışmaları neticesinde 5.774,45 hektar alanında tahdit ve 4.396,06 hektar alanda ise tahsis çalışmaları tamamlanmıştır. İlçeler bazında en fazla tahsis işlemi tamamlanan İnhisar iken, bunu % 99.5 ile Söğüt takip etmiştir [5, 6] (Tablo 6).

Tablo 6. Mera kanununa göre yapılan tespit tahdit ve tahsis çalışmalarında Bilecik ilinin son durumu

İlçeler	Mera Tespit Alanı (ha)	Mera Tahdit (Tescil) Alanı (ha)	Tahsis Yapılan Alan (ha)	Tahsis Tamamlanma Oranı (%)
Bozüyük	2.004,76	2.005,16	764,88	38
Gölpazarı	428,30	150,78	86,17	57
İnhisar	751,76	749,88	749,88	100
Merkez	108,99	106,851	79,44	74
Osmaneli	499,60	512,83	507,08	99
Pazaryeri	487,67	480,39	443,98	92
Söğüt	1.549,47	1.588,22	1.588,2	99.5
Yenipazar	177,90	183,30	181,30	99
İl Geneli	6.008,50	5.777,44	4.396,06	76

III. BİLECİK İLİ HAYVAN VARLIĞI

Bilecik ilinde 41.826 adet büyükbaş ve 148.261 adet küçükbaş hayvan varlığı mevcuttur. Büyükbaş hayvanların 27.706'sı kültür, 12.874'ü melez, 1.039'u yerli ırk sığır olup 207'si ise manda. Büyükbaş hayvan varlığı toplam büyükbaş sayısına oranlandığında; kültür % 66.24'ü, melez % 30.77'si, yerli % 2.48'i ve manda ise % 0.49'u oluşturmaktadır. İlde toplam 148.261 küçükbaş hayvan sayısının 105.590'ı koyun (% 71), 42.671'i (% 29) ise keçi [5, 6]. İlçeler itibarıyla BBHB eşdeğerindeki hayvan varlıklarına bakıldığında ilk üç sırayı 10 813,6 BBHB değeriyle Merkez ilçe, 9.271,18 BBHB ile Bozüyük ve 5.579,33 BBHB ile Söğüt ilçesi almaktadır. Bu üç ilçenin toplam hayvan varlığı, Bilecik genelinin % 57.06'sını oluşturmaktadır. Bu ilçeleri sırasıyla

Pazaryeri, Osmaneli, Gölpazarı, Yenipazar ve İnhisar ilçeleri takip etmektedir. BBHB değeri ile baktığımızda ülkemizin hayvan varlığının % 0.25'ini Bilecik'te bulunduğunu görmekteyiz [5, 6] (Tablo 7).

Tablo 7. Bilecik ili ve ilçeleri hayvan varlığı

İlçeler	Büyükbaş (baş)	Küçükbaş (baş)	BBHB*	Oran (%)
Bozüyük	7.712	32.712	9.271,18	20.64
Gölpazarı	4.555	13.733	4.788,50	10.64
İnhisar	289	8.242	907,81	2.01
Merkez	10.032	31.690	10.813,78	24.03
Osmaneli	5.078	13.519	5.124,86	11.38
Pazaryeri	5.865	13.373	5.271,60	11.71
Söğüt	4.249	32.223	5.579,33	12.39
Yenipazar	4.046	2.769	3.240,85	7.20
İl Geneli	41.826	148.261	44.997,91	100
Ülke	17.220.903	46.117.399	19.042.278	100

*Büyükbaş Hayvan Birimi (BBHB) değerleri hesaplanırken 4342 Sayılı Mera Kanunda belirtilen katsayı değerleri esas alınmıştır.

IV. ÜRETİLEN KABA YEMİN İHTİYACI KARŞILAMA ORANI

Bilecik ilinin yem bitkisi ekim alanları ve çayır ve mera alanlarından elde edilen kaba yemin, mevcut hayvan varlığının ihtiyacını karşılama oranı değerlendirildiğinde, ilde yem bitkileri ve silaj üretiminden 63.344 ton, çayır mera alanlarından ise 6.000 ton olmak üzere toplam 69.344 ton kaba yem elde edilmektedir. İldeki toplam hayvan varlığının BBHB olarak değeri 44.997 olup, mevcut hayvan varlığının bir yıllık kaba yem ihtiyacı ($44.997 \times 12.5 \text{ kg kuru ot} \times 365 \text{ gün}$) ise 205.302 ton/yıldır. İldeki kaba yem açığı 135.958 ton olup, üretilen kaba yemin ihtiyacı karşılama oranı ise % 33.77'dir (Tablo 8).

Tablo 8. Bilecik ilinde üretilen toplam kaba yemin mevcut hayvan varlığının ihtiyacını karşılama oranı

Çayır ve meralardan elde edilen kuru ot	6.000 ton
Yem bitkisi ekilişinden elde edilen kuru ot	55.361 ton
Silaj ekilişinden elde edilen kuru ot değeri	7.983 ton
Toplam	69.344 ton
Toplam hayvan varlığı	44.997 BBHB
Gerekli kaba yem ihtiyacı	205.302 ton
Kaba yem açığı	135.958 ton
Üretilen kaba yemin ihtiyacı karşılama oranı	% 33.77

V. YEM BİTKİLERİ TARIMI SORUNLARI VE ÇÖZÜM ÖNERİLERİ

Ülkemiz hayvancılığının en temel sorunlarının başında kaba yem açığı gelmektedir. Kaliteli kaba yem kullanımı, ekonomik ve sürdürülebilir bir hayvancılık açısından çok önemlidir. Nitekim hayvanların yeteri kadar kaba yemle beslenememesi sonucunda et, süt gibi hayvansal ürün miktarlarında düşüşler meydana gelmektedir. Bu nedenlerden dolayıdır ki, hayvancılık işletmelerinde yem bitkileri üretimi kaçınılmaz görülmektedir [7].

Yem bitkileri üretiminin önemini belirten bu faydalarına karşın tarımının yapılmasında birçok sorunla karşılaşmaktadır. Bilecik ili için de geçerli olan bu sorunları ve sorunlara karşı çözüm önerilerini şu şekilde sıralayabiliriz:

Ülkemizde olduğu gibi, hayvansal üretimin olmazsa olmazı kaba yem gereksinimi bilincine yeterince varılamamış olması, Bilecik çiftçisinin de en önemli sorunlarının başında gelmektedir. Nitekim kaba yemler, hayvanların verim ömrünün artırılması, beslenmeye bağlı hastalıkların meydana gelme olasılığını büyük ölçüde azaltması, hayvanların mekanik tokluğunun yaratılmasında kullanılması ve geniş getiren hayvanlarda yemlemeye bağlı olarak meydana gelen ishalin ortadan kaldırılmasında en güvenli ve ucuz olan yoldur. Kaba yemin bu kadar önemli olduğunun farkında olmayan hayvan yetiştiricileri, daha pahalı olan kesif yem ile hayvan besleme yoluna gitmekte ve bunun sonucunda da yem girdilerindeki artışla beraber, hayvanların sağlığı ve

verimleri de olumsuz etkilenmektedir. Bu itibarla yapılacak ilk iş olarak kaliteli kaba yemlerin hayvan besleme açısından ne denli önemli olduğu konusunda hayvan yetiştiricilerin bilinçlendirilmesi gerekmektedir.

İlde nadasa bırakılan arazi miktarı 11.476 hektardır. Toplam tarımsal arazi varlığının 125.081 hektar olduğu düşünüldüğünde tarımsal arazi varlığının % 9.2'lik bir kısım her yıl nadasa bırakılmaktadır. Nadasın dışında ise tarım arazisi olduğu halde yörede keleme olarak adlandırılan 40.436 ha arazi ise uzun yıllardır hiç ekilmemektedir. Bu alan tarımsal arazi varlığının % 32.32'sine denk gelmektedir. Nadas ve keleme araziler % 41.52 ile toplam tarımsal arazi varlığında ciddi bir yer tutmaktadır. Bu alanlar yem bitkileri ekimi ile değerlendirildiğinde, kaba yem üretimine ve ilimiz hayvancılığına büyük katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Önal Aşçı, Ö., & Acar, Z. (2018). Kaba Yemlerde Kalite. TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası, Ankara, 112.
- [2] Gülümser, E. (2016). Orta Anadolu Koşullarında Macar Fiği+Tahıl Karışımlarının ve Arkasından Ekilen Silajlık Mısırın Verim ve Kalitesinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Samsun.
- [3] Sabancı, C. O. (2009). Baklagil Yem Bitkileri, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Vakfı Yayınları, No: 2, s. 69, Van.
- [4] Akdeniz, H., Yılmaz, İ., Andiç, N., & Zorer, Ş. (2004). Bazı Mısır Çeşitlerinde Verim ve Yem Değerleri Üzerine Bir Araştırma. Yüzüncü Yıl Üniversitesi. Ziraat Fakültesi, Tarım Bilimleri Dergisi, 14(1): 47-51.
- [5] Anonymous, (2018a). <https://www.turkiye.gov.tr/turkiye-istatistik-kurumu-baskanligi-tuik>. (Ziyaret tarihi: 05.08.2019).
- [6] Anonymous, (2018b). Tarım ve Orman Bakanlığı, Bilecik İl Müdürlüğü 2018 Brifingi.
- [7] Mut, H., Geze, M., Gülümser, E., Başaran, U., Çopur Doğrusöz, M., & Ayan İ. (2016). Yozgat'ta Yem Bitkileri Tarımının Genel Durumu. I. Uluslararası Bozok Sempozyumu, 5-7 Mayıs, Yozgat.

Araştırma Makalesi – Research Article

Temper Haddedelemde Merdane Parametrelerinin ERD6112 Kalite Sac Malzemelerin Pürüzlülük Transferine Etkisinin Deneysel İncelenmesi¹

Fatih BAŞOĞLU^{1*}, Naci KURGAN²

Geliş / Received: 31/07/2019

Revize / Revised: 21/11/2019

Kabul / Accepted: 28/11/2019

ÖZ

Sac malzemelerde yüzey kalitesinin, düzlemselliğin ve yüzey pürüzlülüğünün önemli olduğu yerlerde malzemenin temper haddeden geçirilmesi gerekmektedir. Malzemelerin mekanik özelliklerinin homojenleştirildiği ve istenilen pürüzlülükte üretildiği işlem olan temper haddeme, yaklaşık %1 uzamanın verildiği bir ütüleme haddesidir. Bu çalışmada, homojen bir pürüzlülük transferi için hangi şartlarda temper haddeme yapılması gerektiği ve malzeme özelliklerinin bu pürüzlülük transferini ne ölçüde etkileyeceği araştırılmıştır. Bu kapsamda, ERD6112 kalite sac malzemeler laboratuvar şartlarında farklı devir ve farklı ezme miktarlarında temper haddeme ile pürüzlendirilmiş ve pürüzlülük transferini etkileyen ezme miktarı, merdane pürüzlülük değeri, haddeme hızı ve haddeme kuvveti gibi parametreler deneysel olarak incelenerek sonuçlar değerlendirilmiştir. Bu çalışmada haddeme kuvvetinin artmasıyla pürüzlülük transfer oranının arttığı sonucuna ulaşılmıştır. ERD6112 kalite malzeme için yüksek ezme oranlarında ve pürüzlülük değeri yüksek merdane kullanılması durumunda pürüzlülük transferinin arttığı gözlenmiştir. Pürüzlülük transferini etkileyen bir diğer parametrenin ise hız olduğu tespit edilmiştir. ERD6112 kalite malzeme için yüksek devirlerde pürüzlülük transferinin arttığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler- *Haddeme Hızı, Merdane Pürüzlülüğü, Pürüzlülük Transferi, Temper Haddeme, Yüzey Pürüzlülüğü*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: fatih-basoglu@hotmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-8216-1734>)

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

²İletişim: naci.kurgan@omu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-7297-7249>)

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

¹ Bu Makale Yüksek Lisans tezinden hazırlanmıştır.

An Experimental Investigation of the Effects of the Roller Parameters in “Temper Rolling” on Roughness Transfer of ERD6112 Quality Sheet Materials

ABSTRACT

The material should be tempered when surface quality, planarity and surface roughness are important in sheet materials. Skin pass mill which is the process in which the mechanical properties of the materials are homogenized and produced with the required roughness is a temper mill with about %1 elongation. In this study, it has been researched that in which conditions tempering should be performed for homogen roughness transfer and to what extent material properties have influence on this roughness transfer. In this context, ERD6112 quality sheet materials were roughened by tempering in various circulation and crushing quantity in laboratory conditions and the parameters such as crushing amount, roller roughness value, rolling speed and rolling force were experientially investigated and the results were evaluated. In this study, with the increase of the Rolling force, it was reached that rate of roughness transfer increased. It is observed that roughness transfer increased by using roller with high roughness value at the rate of high crushing for ERD6112 quality material. It was determined that speed was another parameter affecting roughness transfer. It was observed that roughness transfer increased at high revolutions for ERD6112 quality material.

Keywords- Rolling Speed, Roller Roughness, Roughness Transfer, Temper Rolling, Surface Roughness

I. GİRİŞ

Makine imalat sektöründe malzemenin kullanılacağı şartlara bağlı olarak farklı özelliklerde malzemelerin kullanılmasına ihtiyaç vardır. Her malzeme farklı yüzey pürüzlülük, farklı sertlik ve farklı aşınma direnci değerlerine sahiptir. Sektördeki farklı ihtiyaçların karşılanması için birbirinden farklı imalat metotları kullanılmaktadır. İstenilen özelliklere ulaşmak için kullanılan imalat metotları bazen tek başına yetersiz kalmakta ve malzemelerin ikincil operasyonlara tabi tutulması gerekli hale gelmektedir. Bu ikincil operasyonlar ile parçalar istenilen yüzey sertliği, yüzey pürüzlülüğü, aşınma direnci vb. kriterlere ulaşmaktadır. Üretim için kullanılan talaşlı imalat yöntemleri (Tornalama, Frezeleme vb) ile parça yüzeylerinde belli bir yüzey kalitesine erişilebilmektedir. Haddeleme, işlevsel yüzeylerin talaş kaldırmadan ve ezerek, eksenleri etrafında dönen iki merdane arasından geçirilerek yapılan bir plastik şekil verme işlemidir. Kullanılan ezme sistemi ile haddeleme yapılacak parçaların yüzeyleri ezilerek yüzey karakteristiklerinde iyileşmeler gerçekleştirilir. Haddeleme makine imalat tekniği olarak öteden beri kullanılan bir son işlem operasyonudur [1]. Haddeleme, üretim hızı ve sürekliliği ile işlemin ve ürün kontrolünün kolay oluşu nedenleriyle en çok kullanılan plastik şekil verme yöntemidir. Plastik deformasyonun yapıldığı malzemelerin %90 kadarı haddeleme ile şekillendirilir [2-3]. Soğuk haddeleme; malzemenin, yeniden kristalleşme sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda yapılan haddeleme işlemidir. Sac, folyo, ince çubuk ve tel gibi küçük kesitli ürünlerin elde edilmesinde kullanılır [4]. Soğuk haddeleme, düzgün bir yüzey, hatasız boyutlar ve yüksek mukavemet özellikleri sağlmasına karşın, işlem için gerekli olan haddeleme kuvvetlerinin ve gücünün artmasına yol açar. Soğuk haddeleme, levhaların minimum boyutsal toleranslardaki kalınlıklarda, iyi yüzey, daha iyi mekanik özellikler ve aynı zamanda istenen fiziksel özelliklerde üretilmesini mümkün kılar [5]. Temper haddeleme ise soğuk haddelemiş saca nihai özellikleri kazandırmak amacıyla uygulanan bitirme haddesidir. Malzemenin nihai şekillendirme öncesinde deformasyon yaşanmasına uğramaması, yüzey düzgünlüğü ve gerekiyorsa yüzey pürüzlülüğü bu özellikler arasındadır [6].

El-Axir, yaptığı çalışmalarda haddeleme için en uygun parametreleri belirleyebilmeyi amaçlamıştır. Bu çalışmalarda haddeleme operasyonlarında birçok etmenin önemli olduğunu gözlemiştir. Haddeleme operasyonunda haddeleme hızı, haddeleme kuvveti, haddeleme adımı ve paso sayısı gibi farklı haddeleme şartlarının yüzey mikro sertliği ve pürüzlülüğü üzerindeki etkilerini araştırmak üzere deneysel çalışmalar yapmıştır. Yaptığı deneysel çalışmalarda St-37 malzemedeki iki farklı profil üzerinde araştırmalar yapmıştır. Yaptığı bu deneylerde numune parçaları üzerinde yağlama uygulamış ve kullanılan profilleri torna tezgahına bağlayarak haddeleme işlemi bu şekilde gerçekleştirilmiştir [7]. El-Axir yaptığı çalışmalarda deneysel sonuçlar ile matematiksel modelleme ile elde ettiği sonuçları karşılaştırmış ve aralarında iyi bir korelasyon olduğunu belirlemiştir. Hem yüzey mikro sertliği hem de yüzey pürüzlülüğü üzerinde mil hızı, haddeleme kuvveti, haddeleme adımı ve paso sayısının en önemli etkilere sahip parametreler olduğunu göstermiştir. Hassan ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada yük, ilerleme, kullanılan takım sayısı gibi değişkenlerin haddeleme işlemi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. İş parçasının başlangıçtaki yüzey pürüzlülüğü ve sertliği parametrelerinin haddeleme aparatında kullanılan bilye çapının ve bu işlem içerisinde kullanılan yağlamanın haddelemeye etkileri araştırılmıştır. Deneyler sırasında yağlamanın yüzey daireselliği ve yüzey sertliğine olan etkilerini incelemişlerdir. Deney sonuçlarında başlangıçta belirlenen parametrelerin haddeleme prosesinde önemli etkilerinin olduğu belirtilmiştir [8]. Hassan, döküm alüminyum-bakır alaşım malzemeler üzerinde haddeleme ile ilgili araştırmalar yapmıştır. Alaşımlarda farklı haddeleme parametreleri (Haddeleme kuvveti, hızı ve adımı) kullanarak bu parametrelerin yüzey pürüzlülüğü ve yüzey sertliği üzerine etkilerini incelemiştir. Haddeleme deneylerinde haddeleme kuvvetinin hızının ve adımın artırılması ile yüzey pürüzlülüğünün azaldığı tespit edilmiştir. Belirli bir limite kadar haddeleme kuvvetinin artması ile yüzey pürüzlülüğü azalmaktadır bu limit aşıldığında tekrar iş parçasının yüzey pürüzlülüğünde artma meydana gelmektedir. Haddeleme hızının artması da benzer bir etkiye neden olmaktadır sınır değer aşıncı iş parçasının yüzey pürüzlülüğünde artış meydana gelmektedir. Haddeleme adımının da test edilen diğer değişkenler gibi sınır aşıldığında yüzey pürüzlülüğünde bozulmalar meydana gelmektedir [9]. Hassan ve arkadaşları, soğuk şekillendirme çeşitlerinden kumlama (bilyeleme) ve haddeleme ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Bu iki yöntemde plastik deformasyon ile metalik yüzey özelliklerinde geliştirme yapmaktadır. İlk yöntem yüzey pürüzlülüğünü artırırken ikinci yöntem ise birincinin aksine yüzey pürüzlülüğünü azaltmaktadır. Hassan ve Momami yaptıkları deneylerde kumlama işlemi uygulanmış parçaya haddeleme yaparak kumlama ile oluşan yüzey pürüzlülüğünü azaltmak istemişlerdir. Alüminyum ve pirinç malzemeler üzerinde yapılan deneyler sonucunda metalik yüzey özellikleri kumlama ile iyileştirilmiş ve bu yüzeylerin kumlama işleminin ardından bilyeli haddeleme aparatı ile yapılan haddeleme

işlemi ile daha da geliştirilebileceği deneysel olarak çıkarılmıştır. Yapılan deneylerde haddeme adımı, hızı, bilye çapı ve paso sayısı gibi değişkenler sabit tutulup haddeme kuvvetinin etkileri araştırılmıştır [10].

Sac malzemelerde yüzey görünümünün önemli olduğu, düzlemselliğin, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey kalitesinin önemli olduğu yerlerde malzemenin temper haddeden geçirilmesi gerekmektedir. Temper haddeme; yaklaşık %1 uzamanın verildiği bir ütüleme haddesidir. Esasen incelenin olmadığı bu haddede akma gerilmesinin üzerine çıkılarak ezilen malzeme, temper hadde sonrasında deformasyon yaşanmasına uğraması beklenmeden nihai form verilirse belirgin akma görülmeyeceğinden dolayı daha iyi bir yüzey kalitesi elde edilmiş olur. Bobin kırıkları, malzeme yüzeyindeki dalgalı görünüm ve lüders bantlarının izleri bu hadde ile ortadan kaldırılır [11]. Çelik sacların, sıcak ve soğuk haddemeye göre çok daha az ezmenin yapıldığı temper haddemeye tabi tutulmasındaki amaçlardan biride malzeme yüzeyinde homojen yüzey pürüzlülüğü elde etmektir. Temper hadde, malzeme yüzeyinin pürüzlü olması istenen durumlarda pürüzlendirilmiş merdaneler ile yapılır.

Bu çalışmadaki amaç; sac yüzeyinde istenilen düzeyde ve homojen bir pürüzlülük transferi için hangi şartlarda haddeme yapılması gerektiği ve malzeme özelliklerinin bu transferi ne ölçüde etkilediğidir. Yapılan deney sonuçlarına göre haddeme parametreleri ile pürüzlülük değişimleri arasındaki ilişkiler incelenerek ERD6112 kalite derin çekme sacı malzemelerin haddeme öncesi ve haddeme sonrası malzeme yüzeyinde elde edilen pürüzlülük değerleri tespit edilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmada malzeme pürüzlülük değerinin dar bir aralıkta olması gerektiğinden dolayı malzeme yüzeyinde yapılan çok sayıda pürüzlülük ölçümü sayesinde, pürüzlülük transfer oranına ilaveten, pürüzlülük dağılımındaki homojenliğin bir göstergesi olan standart sapma da hesaplanmıştır.

II. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada kullanılan malzeme ERD6112 kalite sac malzemedir. ERD6112 kalite sac malzemeler literatürde derin çekme sacı olarak geçmektedir. Şekil 1’ de gösterildiği gibi Gersan firması tarafından temin edilen 1,8 mm kalınlığında ve 30 mm genişliğinde olan bu malzeme 300 mm uzunluğunda farklı hadde parametrelerinde 8 adet test yapılmak suretiyle eşit parçalar halinde kesilmiştir.



Şekil 1. Test numunelerinin hazırlanması

A. ERD6112 Kalite Malzeme

Erdemir 6112 kalite malzemeleri kullanım alanı olarak en çok endüstriyel uygulamalarda, beyaz eşya endüstrisinde ve çekme kalıpcılığında görmekteyiz. ERD6112 kalite malzemeye ait kimyasal özellik tablosu Tablo 1’ de mekanik özellik tablosu ise Tablo 2’ de verilmiştir [13].

Tablo 1. ERD6112 kalite malzemenin kimyasal özellikleri [12]

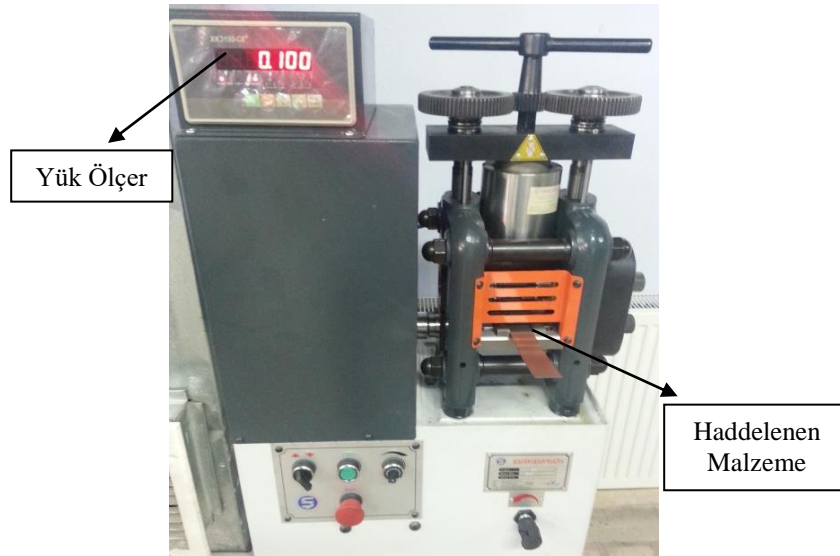
Kalite	%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Al
ERD6112	0,036	0,204	0,010	0,006	0,007	0,070

Tablo 2. Erdemir 6112 kalite malzemenin mekanik özellikleri [13]

Malzeme	Mekanik Özellikleri	
ERD6112	Çekme Dayanımı	350 Mpa
	Akma Dayanımı	252,9 MPa
	Uzama	% 18,81
	Elastikiyet Modülü	141,7 GPa
	Poisson Oranı	0,28
	Özgül Ağırlığı	7,83 g/cm ³

B. Haddelme Düzeneği

Şekil 2' de gösterilen haddelme düzeneği 1,5 kw gücünde, 5-60 rpm devir sayılarında çalışmakta olup 100 ton kapasiteli bir loadcell (yük ölçer) ile teçhiz edilmiştir. Düzenekte kullanılan hadde merdaneleri 75 mm çapında olup birer çift 3,4 µm ve 8,5 µm pürüzlüğe sahiptir. Farklı devir ve farklı ezme miktarlarında ERD6112 kalite sac malzeme üzerinde testler yapılmış ve bu testler sonucunda pürüzlülük transferine etki eden ezme miktarı, merdane pürüzlülük değeri, haddelme hızı ve haddelme kuvveti gibi parametreler kullanılan bu hadde düzeneğinde deneysel olarak incelenmiş ve sonuçlar yorumlanmıştır.



Şekil 2. Haddelme düzeneği

Şekil 3' de haddelme parametreleri ve hadde yükü üzerine yazılmış ERD6112 kalite sac malzeme test numunesi görülmektedir. Kullanılan notasyon ve haddelme parametreleri Tablo 3' de gösterilmiştir. Bu notasyona göre E/1,8/8,5/10/30 ile gösterilen bir testin; 1,8 mm kalınlığında ERD6112 kalite sac malzemenin, 8,5 µm pürüzlülüğünde merdane ile 10 d/dk hızda, 30 µm ezme miktarı verilerek haddelme yapıldığı anlamına gelmektedir. Merdane pürüzlülüğünde alt limit olarak 3,4 µm pürüzlülük değerinde merdane seçilmesindeki amaç; Erdemir firmasında gerçekleştirilen haddelme işlemlerinde çoğunlukla 3,5 µm pürüzlülük değerinde merdane kullanılıyor olmasıdır. Üst limit olarak ise çok pürüzlü merdane kullanarak iki merdane arasındaki pürüzlülük farklarını incelemektir. Devir sayısındaki limit ise haddelme düzeneğinin 5-60 rpm devir sayılarında çalışmaktadır. Bu sebeple alt limit 10 d/dk üst limit ise 50 d/dk olarak seçilmiştir. Haddelme düzeneği 100 ton

yük kapasitesi altında çalıştığından dolayı ezme miktarı alt ve üst limitler bu kapasite dikkate alınarak verilmiştir. Fazla yük altında haddeleme işlemi gerçekleşirken malzemede kopma meydana gelmektedir.



Şekil 3. Test numunesi

Tablo 3. Haddeleme parametreleri ve notasyon

HADDELEME PARAMETRELERİ A/B/C/D/E			
Malzeme Cinsi (A)	İndikatör	E	
	Anlamı	ERD6112	
Malzeme Kalınlığı (B)	İndikatör	1,84	
	Anlamı	1,8 mm	
Merdane Pürüzlüğü (C)	İndikatör	3,4	8,5
	Anlamı	3,419 µm	8,476 µm
Devir Sayısı (D)	İndikatör	10	50
	Anlamı	10 d/dk	50 d/dk
Ezme Miktarı (E)	İndikatör	30	60
	Anlamı	30 µm	60 µm

D. Kalınlık Ölçümü

Türk Akreditasyon Kurumu (TÜRKAK) tarafından uygunluğu görülen ve KBU Demir-Çelik Enstitüsü Metroloji Laboratuvarlarında bulunan Şekil 4' de görülmekte olan kalibreli Mitutoyo marka mikrometrelerle yapılan ölçümler neticesinde malzemenin incelleme miktarı hesaplanmıştır. Bu testler neticesinde ezme miktarı ve haddeleme kuvveti sayısal verileri Tablo 4' de gösterilmiştir.



Şekil 4. Kalınlık ölçümü

Tablo 4. ERD6112 kalite malzemeye ait ezme miktarı ve hadde kuvveti değerleri

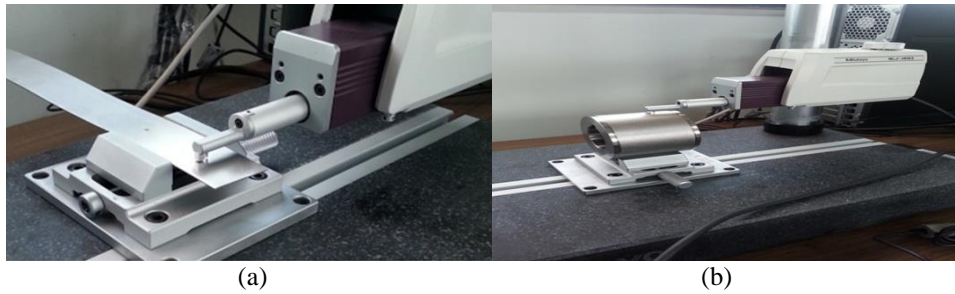
Haddelene Parametreleri	ERD6112 Kalite Malzeme		İncelme Miktarı (µm)	Ezme Miktarı (µm)Paso	İncelme/Ezme Oranı	Hadde Kuvveti (kN)
	Kalınlık (µm)					
	Haddelene Öncesi	Haddelene Sonrası				
*E/1,8/8,5/10/30	1840	1815	25	30	0,83	45
E/1,8/8,5/10/60	1840	1785	55	60	0,92	88
E/1,8/8,5/50/30	1840	1815	25	30	0,83	55
E/1,8/8,5/50/60	1840	1785	55	60	0,92	83
E/1,8/3,4/10/30	1840	1820	20	30	0,66	43
E/1,8/3,4/10/60	1840	1795	45	60	0,75	51
E/1,8/3,4/50/30	1840	1820	20	30	0,66	42
E/1,8/3,4/50/60	1840	1795	45	60	0,75	68

*1,8 mm kalınlığında ERD6112 kalite malzemenin, 8,5 µm pürüzlülüğünde merdane ile 10 d/dk hızda, 30 µm ezme miktarı verilerek haddeleme yapıldığı anlamına gelmektedir.

E. Malzeme ve Merdane Pürüzlük Ölçümü

Şekil 5.a' da görülen cihazda haddeleme öncesi ve haddeleme sonrasında pürüzlülük ölçümü yapılmış ve malzemelerin pürüzlülüğün ne oranda değiştiği tespit edilmiştir. Bu ölçümler malzemenin her iki yüzeyinden olmak üzere baş, orta ve son kısımlarından haddeleme yapılan yöne paralel ve dik bir şekilde 3' er kez yapılmış ve bu değerlerin aritmetik ortalama değerleri hesaplanarak nihai pürüzlülüğü bulunmuştur..

Şekil 5.b' de gösterilen merdane yüzey pürüzlülük ölçümünde de merdanelerin 90' ar derecede 4 eksen boyunca haddeleme yapılan yöne paralel ve dik bir şekilde 3'er ölçüm yapılmış ve aritmetik ortalama değerleri hesaplanarak yüzey pürüzlülük değerleri bulunmuştur.



Şekil 5. Malzeme (a) ve merdane (b) yüzey pürüzlük ölçümü

F. Pürüzlülük Transfer Oranı (PTO)

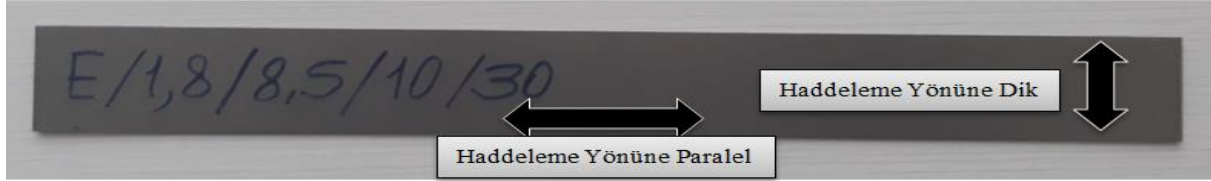
Merdaneden malzemeye sirayet eden pürüzlülüğe ait transfer oranı (PTO) Eşitlik 1 deki denklem ile hesaplanmıştır [14].

$$PTO [\%] = [(Ra_1 - Ra_0) / (Ra_r - Ra_0)] \times 100 \quad (1)$$

Eşitlikte belirtilen Ra_1 ifadesi malzemenin hadde yapıldıktan sonraki yüzeyde oluşan pürüzlülüğü, Ra_r indisi kullanılan merdanedenin yüzeyindeki pürüzlülük değerini ifade etmektedir. Ra_0 indisi ise yapılan deneysel testler öncesindeki yüzey pürüzlülük değerini ifade etmektedir. Bu formüle göre bütün malzemelerin pürüzlülük transfer oranı yüzde olarak excel de hesaplanmış ve grafiksel olarak bulgular ve tartışma bölümünde yorumlanmıştır.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

ERD6112 kalite sac malzeme için test öncesi yapılan yüzey pürüzlülük ölçümünde pürüzlülük değeri 1,654 μm olarak tespit edilmiştir. Aynı şekilde bu malzemenin test sonrasında 8 adet numune üzerinde yapılan yüzey pürüzlülük ölçümünde Tablo 3' de verilen haddeme parametreleri göz önüne alınarak haddelendikten sonra malzemenin her iki yüzeyi için baş, orta ve sonunda Şekil 6' da gösterilen haddeme yönüne paralel ve haddeme yönüne dik olmak üzere 3' er ölçüm yapılmış ve bulunan değerlerin aritmetik ortalaması alınarak test numunelerinin yüzey pürüzlülük değerleri elde edilmiştir.



Şekil 6. Malzeme yüzey pürüzlülük ölçüm yönleri

Yapılan ölçümler sonucunda ERD6112 kalite sac malzemeye ait haddeme öncesi tek bir yüzeye ait pürüzlülük değeri, haddeme sonrası ise alt ve üst yüzeylerden boyuna ve enine yüzey pürüzlülük ölçümleri yapılmış, elde edilen sayısal verilerin genel ortalama değerleri ve standart sapma değerleri Tablo 5' de gösterilmiştir.

Tablo 5. ERD6112 Malzemeye ait yüzey pürüzlülük değerleri

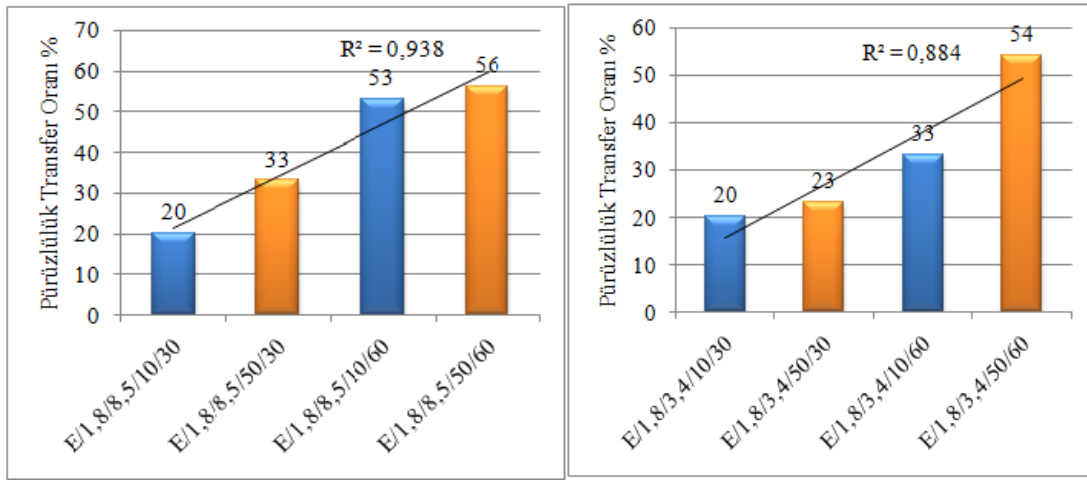
Haddeme Parametreleri	Haddeme Öncesi	Malzeme Yüzey Pürüzlülüğü (μm)			Standart Sapma
		Haddeme Sonrası	Ort.	Genel Ort.	
*E/1,8/8,5/10/30	1,654		Üst Yüzey	Boyuna 3,533 Enine 3,005	3,029
		Alt Yüzey	Boyuna 2,692 Enine 2,884		
E/1,8/8,5/10/60	1,654	Üst Yüzey	Boyuna 6,156 Enine 5,378	5,293	$\pm 1,345$
		Alt Yüzey	Boyuna 5,702 Enine 3,937		
E/1,8/8,5/50/30	1,654	Üst Yüzey	Boyuna 4,212 Enine 3,791	3,904	$\pm 0,793$
		Alt Yüzey	Boyuna 4,365 Enine 3,248		
E/1,8/8,5/50/60	1,654	Üst Yüzey	Boyuna 6,040 Enine 4,853	5,468	$\pm 0,858$
		Alt Yüzey	Boyuna 4,582 Enine 6,395		
E/1,8/3,4/10/30	1,654	Üst Yüzey	Boyuna 2,411 Enine 1,917	2,001	$\pm 0,419$
		Alt Yüzey	Boyuna 1,849 Enine 1,866		
E/1,8/3,4/10/60	1,654	Üst Yüzey	Boyuna 2,382 Enine 1,876	2,234	$\pm 0,408$
		Alt Yüzey	Boyuna 2,215 Enine 2,461		
E/1,8/3,4/50/30	1,654	Üst Yüzey	Boyuna 2,082 Enine 1,796	2,055	$\pm 0,249$
		Alt Yüzey	Boyuna 2,380 Enine 1,963		
E/1,8/3,4/50/60	1,654	Üst Yüzey	Boyuna 2,723 Enine 2,490	2,614	$\pm 0,285$
		Alt Yüzey	Boyuna 2,696 Enine 2,548		

*1,8 mm kalınlığında ERD6112 kalite malzemenin, 8,5 μm pürüzlülüğünde merdane ile 10 d/dk hızda, 30 μm ezme miktarı verilerek haddeme yapıldığı anlamına gelmektedir.

A. Hız İlişkisi

Yapılan testler neticesinde ERD6112 kalite malzeme için Şekil 7’ de gösterilen grafiğe göre 3,4 µm ve 8,5 µm pürüzlülük değerindeki merdaneler ile yapılan haddeleme işleminde 30 µm ve 60 µm ezme oranı verildiğinde aynı ezme oranında yüksek devirlerde (50 d/dk) pürüzlülük transferinin fazla olduğu tespit edilmiştir. 10 d/dk veya 50 d/dk’lık hızlarda ezme oranının artması pürüzlülük transferini artırmıştır.

Bulunan bu sonuçlar Ma ve arkadaşlarının bulmuş oldukları sonuçlarla paralellik arz etmektedir. Ma ve arkadaşları da aynı ezme oranlarında fakat farklı hızlarda (5 d/dk, 30 d/dk ve 60 d/dk) yapmış oldukları çalışmada haddeleme hızının artmasıyla yüzey pürüzlülüğünün arttığını gözlemlemişlerdir [15].



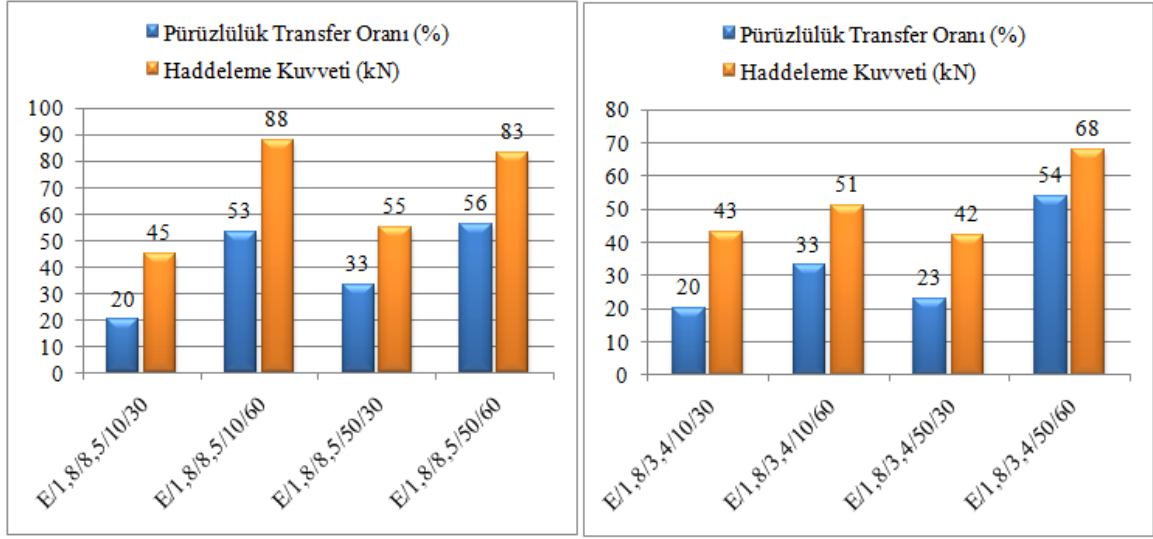
Şekil 7. ERD6112 kalite malzemeye ait pürüzlülük transfer oranı - hız ilişkisi

B. Ezme Oranı İlişkisi

Yapılan testler sonucunda Şekil 8’ deki grafikte görüldüğü üzere hızın aynı ezme miktarının farklı olduğu durumda gerçekleştirilen haddeleme işlemlerinde ezme miktarının fazla olması (60 µm) durumunda pürüzlülük transfer oranının ve haddeleme kuvvetinin yüksek olduğu görülmüştür.

Bu sonuç ile Kijima’ nın bulmuş olduğu sonuçlar arasında paralellik olduğu söylenebilir. Kijima da 50 mm ve 250 mm yarıçaplarında ki merdaneler ile yapmış olduğu deneysel çalışmada ezme miktarının yüksek olması durumunda pürüzlülük transfer oranında ve haddeleme kuvvetinde artış olduğunu gözlemlemiştir [14].

Wu ve arkadaşları da ezme miktarının artmasıyla birlikte haddeleme kuvvetinin ve pürüzlülük transferinin arttığı sonucuna ulaşmışlardır. Pürüzlülük transferinin yüzde yüz gerçekleşmesinin mümkün olmadığını, çok küçük ezme oranlarında sadece elastik şekil değişimi olduğundan hemen hemen hiç pürüzlülük transferi gerçekleşmediğini belirtmişlerdir [16]. Genel olarak söylenebilir ki: pürüzlülük transferi küçük ezme oranlarında azalmaktadır. Bu durum bir ütüleme haddesi olan temper haddelemede göz önünde bulundurulması gereken hususlardandır. Haddeleme hızının artırılması ile bu durum telafi edilebilir. Böylece hızın artması ile üretim miktarının da artması sağlanmış olur [6].

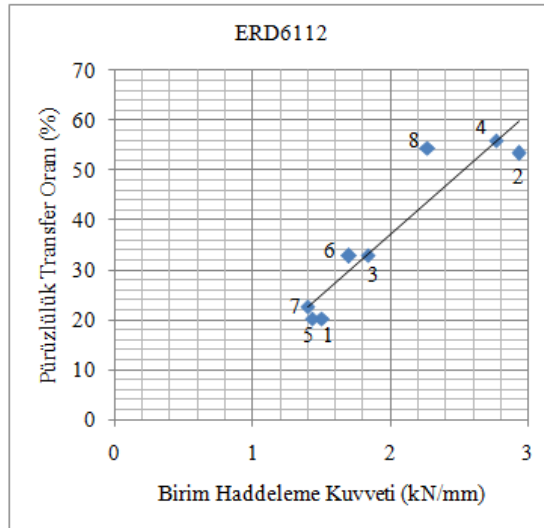


Şekil 8. ERD6112 kalite malzemeye ait ezme oranı-pürüzlülük transferi-haddeleme kuvveti ilişkisi

C. Hadde Kuvveti İlişkisi

Elde edilen deney sonuçlarına göre Şekil 9' daki grafikte her iki merdane de birim hadde kuvvetindeki artış ile beraber pürüzlülük transferinde artmıştır.

Kijima 50 mm ve 250 mm yarıçaplarında, 3,1 µm ve 8 µm pürüzlük değerindeki merdaneler ile yapmış olduğu deneylerde hadde kuvvetinin artması ile pürüzlük transfer oranının arttığını tespit etmiştir. Wentink ve arkadaşları da hadde kuvvetindeki artışla beraber pürüzlük transferinin arttığı sonucunu gözlemlemişlerdir [17].



Şekil 9. ERD6112 kalite malzemeye ait hadde kuvveti-pürüzlülük transferi grafiği

1:*E/1,8/8,5/10/30 2:E/1,8/8,5/10/60 3:E/1,8/8,5/50/30 4:E/1,8/8,5/50/60
5: E/1,8/3,4/10/30 6: E/1,8/3,4/10/60 7:E/1,8/3,4/50/30 8:E/1,8/3,4/50/60

*1,8 mm kalınlığında ERD6112 kalite malzemenin, 8,5 µm pürüzlülüğünde merdane ile 10 d/dk hızda, 30 µm ezme miktarı verilerek haddeleme yapıldığı anlamına gelmektedir.

D. Standart Sapma–Ezme Miktarı İlişkisi

Sac malzemelerin özellikle otomobil ve beyaz eşya üretimi gibi yüzey görünümünün önemli olduğu kullanım alanlarında, malzemenin yüzey pürüzlülük değerinin belli bir seviyede olması istenmesinin yanı sıra, pürüzlülük dağılımının dar bir aralıkta olması da gerekmektedir. Malzeme yüzeyinde yapılan çok sayıda pürüzlülük ölçümü sayesinde, pürüzlülük transfer oranına ilaveten, pürüzlülük dağılımındaki homojenliğin bir göstergesi olan standart sapma da hesaplanmıştır.

ERD6112 kalite malzemede her iki pürüzlülük değerindeki merdaneler ile yapılan haddemele işleminde hız sabit iken ezme miktarının artması ile birlikte standart sapma değerinin arttığı gözlenmiştir. Ezme oranının sabit tutulup hızın arttığı durumda da standart sapma değerinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca 8,5 µm pürüzlülük değerindeki merdane ile yapılan haddemele işleminde standart sapmanın daha yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. Tablo 6’ da ERD6112 kalite malzemeye ait deneysel standart sapma sonuçları verilmiştir.

Tablo 6. ERD6112 kalite malzemeye ait deneysel standart sapma sonuçları

Haddemele Parametreleri	Deneysel Standart Sapma
*E/1,8/8,5/10/30	0,582
E/1,8/8,5/10/60	1,251
E/1,8/8,5/50/30	0,810
E/1,8/8,5/50/60	1,354
E/1,8/3,4/10/30	0,281
E/1,8/3,4/10/60	0,309
E/1,8/3,4/50/30	0,315
E/1,8/3,4/50/60	0,320

*1,8 mm kalınlığında ERD6112 kalite malzemenin, 8,5 µm pürüzlülüğünde merdane ile 10 d/dk hızda, 30 µm ezme miktarı verilerek haddemele yapıldığı anlamına gelmektedir.

IV. SONUÇ

Yapılan bu deneysel çalışma ile istenilen yüzey şartlarında malzeme için yalnızca yüzeyi pürüzlendirilmiş merdane kullanımının yeterli olmadığı tespit edilmiştir. Çünkü ERD6112 kalite sac malzemede aynı merdane ile farklı haddemele koşullarında birbirinden farklı değerlerde yüzey pürüzlülüğüne sahip sonuçlar tespit edilmiştir. Literatür çalışmaları incelendiği takdirde haddemele işleminin farklı malzemelerde uygulandığı görülmektedir. Alüminyum ve alaşımları (Döküm AlCu alaşım, 7075 T6, AA2014, AA 7178, AA 7075, 6061-T6, Al 6061) ile çelik (plastik kalıp çelikleri, çelik, ısıl işlem görmüş ve temperlenmiş çelik, sertleştirilmiş çelik, AISI 5140, St37, X5CrNiMo17-12-2) en çok kullanılan uygulama malzemesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun sebebinin alüminyum alaşımlarının ve çeliklerin endüstrideki kullanım alanının çok geniş olması olarak söylenebilir. Ayrıca literatürde polimerler, pirinç, titanyum ve bakır gibi bazı malzemelerin de haddemele işlemine tabi tutuldukları ve deneysel bazı çalışmaların yapıldığı görülmektedir.

Yapılan bu deneysel çalışma ile istenilen yüzey şartlarında malzeme için yalnızca yüzeyi pürüzlendirilmiş merdane kullanımının yeterli olmadığı tespit edilmiştir. Çünkü malzemede aynı merdane ile farklı haddemele koşullarında birbirinden farklı değerlerde yüzey pürüzlülüğü sonucu elde edilmiştir.

ERD6112 kalite malzeme için haddemele kuvvetini artıran her parametre ile birlikte pürüzlük transferinin arttığı görülmüştür. ERD6112 kalite malzemede her iki pürüzlükte de aynı ezme oranlarında hızın 10 d/dk’ dan 50 d/dk’ ya çıkarılmasıyla pürüzlülük transferinin %63’ lere kadar arttığı gözlenmiştir. Aynı hız farklı ezme oranları verilerek gerçekleştirilen haddemelede ezme oranının 30 µm’ den 60 µm’ ye çıkarılması ile haddemele kuvvetinin %96’ lara, pürüzlülük transferinin ise %163’ lere kadar arttığı gözlenmiştir. Ezme miktarı arttırıldığında malzeme yüzey pürüzlülüğündeki artışın yanı sıra pürüzlülük dağılım aralığının genişlediği farkedilmiştir. Bu genişleme çok pürüzlü merdanelerle yapılan testlerde daha belirgindir. Ezme oranı 30 µm’ den 60 µm’ ye çıkarıldığında az pürüzlü merdanelerle yapılan testlerde standart sapma 0,281’ den 0,320’ ye yükselerek en fazla %14 artış gösterirken; çok pürüzlü merdanelerle yapılan testlerde 0,582’ den 1,354’ e yükselerek en fazla %133 artış göstermiştir. Yapılan deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar neticesinde ERD6112 kalitedeki malzeme yüzeyinde daha yüksek derecede pürüzlülük olması istendiğinde haddemele

hızının artırılması tercih edilmelidir. Bu neticede üretim de de artış olacaktır. Ancak haddeleme hızı artırıldığı zaman haddeleme kuvvetinin de artacağı ve bu durumun hem merdane giderlerinde bir artışa hem de hadde düzeneğinde hasarlanmalardan dolayı üretimde aksaklıklara sebebiyet vereceğini unutmamak gerekir.

Yapılan bu çalışma ile şu sonuçlarda elde edilmiştir.

- ✓ Deneysel sonuçlarına göre hadde hızının artmasıyla birlikte haddeleme kuvveti her zaman artmamış azalma eğilimi göstermesinin yanı sıra bazen de sabit kalmıştır.
- ✓ Pürüzlülük değeri için net bir bilgi elde edilememiş ve bazı deneylerde üst yüzeyde, bazı deney sonuçlarına göre de alt yüzeyde fazla olduğu gözlenmiştir.
- ✓ 8,5 µm pürüzlülük değerinde ki merdanede standart sapma değerinin daha fazla olduğu gözlenmiştir.
- ✓ Bu çalışma neticesinde ERD6112 kalite sac malzemelede temper haddeleme ile malzeme yüzeyinde homojen bir yüzey pürüzlülüğü elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Sönmez, F. (2009). *Haddeleme işleminin yüzey pürüzlülüğü ve yüzeysertliğine etkilerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Eğitimi, 123, Ankara.
- [2] Davies, D. J., & Oelmann, L. A. (1985). "Metallurgical Processes and Production Technology", 2nd. Ed., *PITMAN Publishing Limited*, London, 230.
- [3] Aran, A. & Demirkol, M. (1995). *Plastik Şekil Verme Teknolojisi*, İTÜ, İstanbul, 102-104.
- [4] Langlands T.A.M., & McElwain D.L.S. (2002). A modified Hertzian foil rolling model: approximations based on perturbation methods, *Int. J. Mech.*, 44, 1715-1730
- [5] Die Bibliothek Der Technik; Achenbach Buschütten. (1999). *Aluminium rolling mill technology*.
- [6] Çolak, B. (2018). *Soğuk haddelemede pürüzlülük transferini etkileyen haddeleme parametrelerinin ve malzeme özelliklerinin deneysel olarak incelenmesi*. Doktora Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 111, Karabük.
- [7] El-Axir. (2000). An investigation into roller burnishing. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 40, 1603–1617.
- [8] Hassan, A. D., & Maqableh, A. M. (2000). The effects of initial burnishing parameters on non-ferrous components. *Journal of Materials Processing Technology*, 102, 115-121.
- [9] Hassan, A.M. (1997). An Investigation into the surface characteristics of burnished cast Al-Cu Alloys. *Int. J. Mach. Tools Manufact.* 37, 813-821.
- [10] Hassan, A. M., & Momani, A. M. S. (2000). Further improvements in some properties of shot peened components using the burnishing process. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 40, 1775–1786.
- [11] Ginzburg, V. B. & Ballas, R. (2000). Classification of Steel. *Flat Rolling Fundamentals*, Marcel Dekker, Inc., New York, 81–85.
- [12] Erdemir, 2018.
https://www.erdemir.com.tr/Sites/1/upload/files/Urun_Katalogu-2017-1269.pdf.

- [13] Karağaç, İ., & Özdemir, A. (2011). *Erdemir 6112 sac malzemenin hidromekanik derin çekme yöntemiyle şekillendirilebilirliği*, Gazi Üniversitesi.
- [14] Kijima, H. (2013). Influence of rollradius on roughness transfer in skin-passrolling of steelstrip. *J. Mat. Proc. Technol*, 214, 1111–1119.
- [15] Ma, B., Tieu, A. K., Lu, C., & Jiang, Z. (2002). An experimental investigation of steel surface characteristic transfer by cold Rolling. *Journal Of Materials Processing Technology*, 125–126: 657–663.
- [16] Wu, C., Zhang, L., Qu, P., Li, S., & Jiang, Z. (2018). A simple approach for analysing the surface texture transfer in cold rolling of metal strips. *International Journal Of Advanced Manufacturing Technology*, 95 (1–4): 597–608.
- [17] Wentink, D. J., Matthews, D., Appelman, N. M., & Toose, E. M. (2015). *A generic model for surface texture development, wear and roughness transfer in skin pass Rolling*. *Wear*, 328–329, 167–176.

Araştırma Makalesi - Research Article

Endüstriyel Kazanlarda Yanma Veriminin Süreç Geliştirme Teknikleri Kullanılarak İyileştirilmesi

Ahmet Fevzi SAVAŞ^{1*}, Ceyda KOCABAŞ²

Geliş / Received: 09/09/2019

Revize / Revised: 12/11/2019

Kabul / Accepted: 16/11/2019

ÖZ

Endüstriyel kazanlardaki en önemli verim kayıplarından bir tanesi de yanma kaybıdır. Bu çalışmada, kazan yanma veriminin azalmasına neden olan riskler, Hata Türleri ve Etkileri Analizi (FMEA) tekniği kullanılarak sıralanmıştır. Yanma kaybına neden olan çok fazla faktör olduğu görülmüştür. Hem bu faktörler arasındaki ilişkileri tespit etmek hem de yanma kaybına neden olan ana etkeni belirlemek amacıyla süreç geliştirme araçlarından biri olan ilişkiler diyagramından yararlanılmıştır. Bu değerlendirme neticesinde yanma kaybına neden olan ana faktörün düzgün olmayan O₂ / yakıt oranı olduğu sonucuna varılmıştır. Bu soruna bir çözüm bulmak amacıyla Poka- Yoke hatasızlaştırma tekniği uygulanarak, O₂ /yakıt oranını sürekli optimize eden O₂/CO trimli yakma yönetim sistemi kullanılması önerilmiştir. Böylece; yanma kalitesi, iç ve dış şartlardan çok fazla etkilenmeden otomatik olarak optimum düzeyde tutulacaktır. Bu yatırımın getireceği yıllık enerji tasarruf miktarı hesaplanmış ve kendini yaklaşık 4 yıl içerisinde geri ödeyeceği belirlenmiştir. Bu çalışmanın endüstriyel kazan kullanan diğer sanayi kuruluşlarına da örnek teşkil edeceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler- Yanma Kaybı, Enerji Verimliliği, FMEA, İlişkiler Diyagramı, Poka-Yoke

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: ahmetfevzi.savas@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-8376-9234>)

Alternatif Enerji kaynakları Teknolojisi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

²İletişim: ceyda.pak@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-8459-1650>)

Üretimde Kalite Kontrol Programı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Improvement of Combustion Efficiency in Industrial Boilers Using Process Development Techniques

ABSTRACT

One of the most important efficiency losses in industrial boilers is combustion loss. In this study, the risks that reduce boiler combustion efficiency are listed by using the Failure Mode and Effects Analysis (FMEA) technique. There are many factors that cause combustion loss. The relationship diagram, which is one of the process development tools, has been used to research the relationships between these factors and determine the main factor causing combustion loss. As a result of this evaluation, it has been specified that the main factor causing combustion loss is the inappropriate O₂ / fuel ratio. To find a solution to this problem, the Poka-Yoke mistake-proofing technique has been applied and the O₂/CO trim combustion management system which continually optimizes O₂ / fuel ratio has been proposed. Thus, the combustion quality will be kept automatically at the optimum level without being affected by internal and external conditions. The annual energy saving of this investment has been calculated, and it has been determined that it will pay itself back in 4 years. This study is thought to be an example for other industrial organizations using industrial boilers.

Keywords- Combustion Loss, Energy Efficiency, FMEA, Relationship Diagram, Poka-Yoke

I.GİRİŞ

Kazanlar, yakıtta bulunan kimyasal enerjiyi ısı enerjisine dönüştürerek taşıyıcı akışkana ileten ve belirli bir basınç altında çalışan kapalı kaplardır [1]. Enerji kaynağı olan yakıtların ideal yanmalarını sağlayarak en az kayıpla yakıtı enerjiye dönüştürebilmek hayati bir önem arz etmektedir. Teorik olarak kayıpsız enerji kazancı mümkün görünse de pratik uygulamada pek mümkün değildir çünkü mutlaka bazı kayıplar meydana gelecektir. Fabrikaların enerjiyi en düşük maliyetle elde etmeleri ve fabrika giderlerini minimuma indirmek için bu kayıpları hesaplayarak en az seviyeye indirmeleri gerekmektedir [2]. Endüstriyel tesislerin % 95'inde % 40 varan miktarlarda enerji tasarrufu yapılmasının mümkün olduğu görülmektedir. Daha da çarpıcı olan konu ise bu işletmelerde hiç yatırımsız veya az yatırımlı önlemlerin uygulanması ile asgari % 10 oranında enerji tasarrufu elde edilebilmesidir [3]. Tekstil sektöründe buhar sistemi ve kazanlar enerji maliyetleri açısından ilk sırada incelenmesi gereken bölümdür [4].

Kazanın yanma verimliliği, hem yanmanın kalitesine hem de yanma sonucu açığa çıkan ısı enerjisinin kazan içerisindeki akışkana transfer miktarına bağlı olarak değişmektedir [5]. Kazanlarda meydana gelen enerji kayıpları ve bunların azaltılmasına yönelik çalışmaların gerçekleştirildiği bazı çalışmalara yer verecek olursak; Çınar (2008), yoğun enerji tüketimi olan altı adet tekstil fabrikası seçerek; bu fabrikaların iş ve enerji akış diyagramlarını oluşturmuş, enerji üretim ve tüketimiyle ilgili veriler toplayarak enerji etütleri yapmıştır. Spesifik enerji tüketimlerini hesaplayarak tesislerin gelecek enerji ihtiyaçlarını ortaya koymuştur. Kazanlarda ve yakıtın kullanıldığı diğer makinelerde baca gazı analizleri yapmıştır. Ölçüm sonuçlarını değerlendirerek baca gazındaki oksijen oranının daha aşağılara düşürülmesiyle birlikte sağlanması beklenen enerji tasarruf imkânlarını ve bu tasarruflardan doğacak mali kazançları hesaplamıştır [6]. Bilgin (2011), kazanlarda enerji verimliliği üzerine yaptığı çalışmada eksik yanma durumunda kaybedilen enerjinin önemine vurgu yapmıştır. Baca gazı bileşenleri ve baca gazı için kabul edilen ideal değerler hakkında bilgi vermiştir. Baca gazı analizörleri kullanılarak, baca gazının içerdiği bileşen oranlarının periyodik olarak izlenmesi ve zamanında müdahale edilmesi gerektiğini belirtmiştir. Yakıt tüketiminin fazla olduğu yüksek kapasiteli kazanlar için yakma yönetim ve oksijen trim kontrol sistemlerinin geliştirilmiş olduğunu ifade etmiştir [5]. Durukan (1997), çalışmasında yanma konusundaki yeterince özümselememiş bazı temel bilgi ve kavramlar hakkında açıklamalarda bulunmuştur. Yanma ve yakıt kimyası üzerine eğilerek, yanmayla ilgili pratik hesap formülleri, yanma verimi tablosu gibi rehber nitelikli bazı bilgilere yer vermiştir. Baca gazı cihazlarının kullanımının önemini açıklayarak ölçüm sonuçlarının içerdiği anlamları ayrıntılı olarak ifade etmiş ve ideal yanma için baca gazı bileşenlerinin hangi oranlarda bulunması gerektiğinden bahsetmiştir [7]. Kanoğlu (2010), özellikle sanayi tesisleri için belli başlı enerji tasarruf yöntemlerini 13 ana başlık altında örnekler yardımıyla anlatmıştır. Kazanlarda hava-yakıt oranının periyodik olarak kontrol edilip modifiye edilmesinin yanma verimini artırmanın en kolay yollarından biri olduğunu ifade etmiştir. Fazla havanın aşağılara çekilmesiyle elde edilecek yakıt tasarrufunu hesaplamıştır. Aynı zamanda kazan yanma havasının ön ısıtılmasının sağlayacağı yakıt ve para tasarrufunu bir örnek üzerinden göstermiştir [8]. Ünlü (2009), kazanlarda enerjinin üretimi, dağıtımı ve tüketimi esnasında meydana gelen kayıplara değinmiştir. Çeşitli firmalarda 8 farklı konuda gerçekleştirilen enerji tasarrufu uygulama örneklerine yer vermiş, yapılan tasarrufların yıllık mali getirisini hesaplayarak gerekli yatırımların amortisman sürelerini ortaya koymuştur. Hava fazlalık katsayısının sürekli olarak minimum seviyede tutulması sağlanarak daha yüksek yanma performansı elde edilmesi için ileri teknoloji O₂ kontrollü yanma yönetim sistemi uygulanabileceğinden bahsetmiştir [3]. Bilgiç (2004), endüstri kazan dairelerinde yapılabilecek enerjinin etkin kullanılması için yapılması gerekenlerden bahsetmiş, yapılabilecek enerji tasarruflarını sıralamıştır. Baca kayıplarından ve bunları kayıpların nasıl azaltılacağı ile ilgili önerilerde bulunmuştur. Baca gazındaki O₂ miktarını kontrol eden bir oksijen trim sistemi kurarak % 1- 2 arasında değişen verim artışı elde edilebileceğini ve amortisman süresinin yaklaşık 1 ile 3 yıl arasında gerçekleştiğini belirtmiştir [9]. Kaya ve Güngör (2002), çeşitli sanayi kuruluşlarında gerçekleştirilmiş enerji tasarruf çalışmalarından örnekler vermiş, bu örneklerde tasarrufun miktarlarını, yatırım tutarlarını ve geri ödeme sürelerini hesaplamışlardır. Bu çalışmalardan birinde bir fabrikada kullanılan kazanlarda yanma havasının baca gazıyla ısıtılması durumunda yatırımın kendini 1 ay gibi kısa bir sürede geri ödeyebileceğini ortaya koymuşlardır [10]. Uylukçuoğlu (2009), otomotiv sektöründe ısı enerjisi ve elektrik enerjisinde yapılabilecek tasarruf olanaklarını bir tesis üzerinden örnekleyerek anlatmıştır. Baca gazı kayıplarını ve yüzeyden ısı kayıpları dikkate alarak kazan verimini hesaplamıştır. Tam yanmanın sağlanması için yanma kontrol sisteminin çalışılan firmada kullanıldığından bahsetmiştir. Yanma havasının ısıtılması ve ekonomizer kullanılması durumunda baca gazı sıcaklığının düşürülmesiyle birlikte elde edilecek tasarruf miktarını ortaya koymuştur [11].

Bu çalışmada tekstil sektöründe faaliyet göstermekte olan bir firmada bulunan buhar kazanında yanma kaybına yol açan riskler FMEA tablosu kullanılarak teker teker analiz edilmiş ve risk öncelik sayıları hesaplanmıştır. Yanma kaybına neden olan çok fazla etken olduğu görülmüş, bu etkenler arasında bir sebep sonuç ilişkisinin tespit edilmesi ve problemin netleştirilmesi amacıyla kalite geliştirmede kullandığımız araçlardan biri olan ilişkiler diyagramı çizilmiştir. Problemin çözümünde ise bir diğer iyileştirme tekniği olan Poka-Yoke kullanılmıştır. Daha önce kazan veriminin artırılmasına yönelik çalışmalarda FMEA ve kalitede kullanılan diğer iyileştirme tekniklerinin uygulandığı bir araştırmaya rastlanılmamıştır ve bu noktada yeni bir yaklaşım sunulmuş olmaktadır.

II.KAZANLARDA YANMA KAYBI

Yanma kaybı, brülörde yanmadan atılan yakıtın sahip olduğu ısı enerjisine bağlı kaybı ifade etmektedir. Yanma, yakıt içindeki yanıcı karbon (C) ve hidrojenin (H₂) hava içerisindeki oksijenle (O₂) hızlı bir kimyasal bileşim yapması olarak tanımlanabilir [7]. Yakıt tamamen yandığında, içerisindeki karbon (C) karbondioksit (CO₂), hidrojen (H₂) su buharına (H₂O), kükürt (S) kükürt-dioksit (SO₂) dönüşmektedir. İdeal - stokiyometrik koşullarda C ve H₂ nin tam yanması halinde yanma denklemi şu şekildedir [5]:

Tam Yanma



Eksik Yanma



Yanma denklemlerinden de fark edileceği gibi, oksijenin yetersiz olması nedeniyle karbonun karbondioksit dönüşmeden, karbonmonoksit olarak kalması sonucu kaybedilen enerji miktarı %70 civarında olmaktadır [5]. Yanma veriminde sağlanabilecek her % 1'lik bir artış, yakıt kullanımında % 1'lik bir tasarruf anlamına gelmektedir [8]. Bir kazanın yanma hücresinde iyi bir yanma oluşabilmesi için yakıt ve hava uygun oranlardaki karıştırılmış olarak ocak içerisine gönderilmelidir [1,9].

İyi bir yanmanın oluşup oluşmadığı, kazanı terk eden bacaya atılan duman gazlarındaki O₂, CO₂ ve CO değerleri ile baca gazı sıcaklıkları ölçülerek tespit edilebilir [9]. Baca gazında yüksek oranda CO₂ bulunması, iyi bir yanmanın göstergesi olmakla birlikte CO₂'in sera etkisine sebep olması nedeniyle emisyon olarak değerlendirilmektedir [1, 5]. Baca gazında CO bulunması eksik ya da yetersiz yanmanın en iyi göstergesidir [7]. Enerji kaybı ve kirlenme etkisi nedeniyle, baca gazları içerisinde CO olması istenilmez. Bu nedenle yakıtın verilen O₂ artırılarak, eksik yanma tamamlanmalı, CO mutlaka CO₂'e çevrilmelidir. Baca gazı ölçümlerinde 100 ppm değerine kadar CO bulunması normal olarak kabul edilir [1, 5].

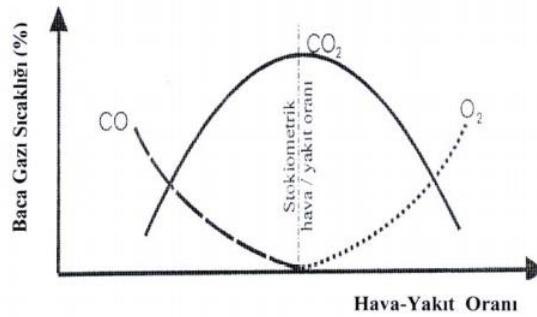
A. Yanma Verimini Etkileyen Faktörler

1) *Fazla Hava Oranı*: İdeal yanma, oksijen ve yakıtın teoride belirtilen tam oranlarında karıştırılmasıyla gerçekleşir [7]. Az hava ile yanmada oksijenin (O₂) yetersiz olması nedeniyle karbondioksit (CO₂) yerine karbonmonoksit (CO) oluşur. Karbon partikülleri is ve kuruma dönüşerek ısı transferini azaltır [3]. Bu sebeple, tam yanmanın oluşabilmesi için teorik ihtiyaçtan daha fazla hava brülöre verilir ve buna fazla hava denilmektedir [5]. Fazla hava miktarı gereğinden çok verilirse, bu durum baca gazı miktarını artırır. Fazla hava miktarı mümkün olduğu en düşük seviyede tutulmalıdır [11-12]. Kazanlarda doğalgaz için optimum fazla hava oranı %10 olarak kabul edilebilir. Bunun üzerinde çalışıldığı durumlarda önemli miktarda hava ısıtılarak atmosfere verilmiş olur [13]. Baca gazı analizinde ölçülen O₂ değerleri dikkate alınarak fazla hava oranı şu formül kullanılarak hesaplanabilmektedir [11- 12]:

$$\text{Fazla hava oranı (\%)} = \left(\frac{O_2}{21 - O_2} \right) * 100 \quad (5)$$

Fazla hava oranı yerine hava fazlalık katsayısı da hesaplanabilir. Birim miktarda yakıtı yakmak için verilen gerçek hava debisinin, teorik hava debisine oranına hava fazlalık katsayısı (λ) denir [7,11]. Optimum yanma, hava fazlalık katsayısı $\lambda=1$ değerinde iken sağlanır. Şekil 1'de görüldüğü gibi yetersiz hava olması durumunda CO miktarı hızla artmakta, yani yakıtın bir kısmı yanma reaksiyonuna girmeden atılmaktadır [14]. Bu durumda ısı ve yüksek CO emisyonu meydana gelir. Isı ve kurum ise alevin oluşmasını engelleyerek yanma verimini düşürür. Havanın aşırı fazla olması durumunda ise CO miktarı azalır ancak yanma dengesi bozularak yanma verimi düşer. Ayrıca, yanmaya dahil olmayan O_2 molekülleri ocak içinde bulunan ısıyı kendi içerisinde hapsederek alevin yanma sıcaklığını düşürür ve bu nedenle de yanma kötüleşir. Fazla oksijen, yanma sonucunda oluşan ısı enerjisinin bir miktarını kendi üzerinde taşıyarak, baca yoluyla enerji kaybına yol açar [7].

Baca gazının bileşimi haftada en azından bir defa kontrol edilerek O_2 seviyesi ölçülmeli ve hava -yakıt oranı modifiye edilmelidir. Verilen yakıtı göre hava miktarını ayarlanarak $\lambda=1$ bölgesinde çalışma sağlanmalıdır.



Şekil 1. Baca gazı sıcaklığı hava-yakıt oranına ilişkisi [14]

2) *Baca Çekışı*: Verimli bir yanma elde etmek için bir diğer önemli parametre ise bacanın çekiş basıncıdır. Baca çekiş basıncı, yanma gazlarının kazan içerisindeki geçiş hızını ve dışarıdan kazan içine emilecek ikincil hava miktarını belirler [7]. Baca çekişinin aşırı olması durumunda baca gazı miktarı artar ve artan bu miktardaki hava, baca gazı sıcaklığına kadar ısınıp enerji alacağı için çok daha fazla ısının bacadan atılmasına sebep olur. Ayrıca baca gazı miktarının artması, gaz debisinin dolayısıyla hızının artmasına ve ısı transferinin düşmesine neden olmaktadır [11]. Baca çekişinin yetersiz olması durumunda ise içeriye giren hava miktarı azalır. Bu durum; yanmanın kötüleşmesine, yoğun duman oluşmasına ve yüksek miktarda CO emisyonuna neden olur [7]. Bu nedenlerle kazan dairesine yeterli ve sabit basınçta hava temin edilmeli, brülöre giren gaz basıncı sabit tutulmalıdır. Baca çekiş basıncı sürekli kontrol edilmeli, bacanın kesiti ve yüksekliği ayarlanabilir olmalı, çatıdaki tıkanmalar giderilmelidir [1].

3) *Hava Kaçakları*: Brülör ve kazan niteliğinden kaynaklanan hava kaçakları yakıt / O_2 dengesinin bozulmasına dolayısıyla eksik yanmaya neden olur. Bu nedenle; brülör bağlantı flanşları contalı olmalı, patlama kapakları kasıtlı olmamalı, contalı ve tam kapanabilir olmalıdır [1,5]

4) *Yakıt Sıcaklık ve Basıncı*: Brülörlerde kullanılan yakıt basıncının ve sıcaklığının arzu edilen değerde olmaması, yakıtın yeterince atomize olmamasına buda eksik yanmaya sebep olur [1]. Ateşleme için gerekli sıcaklığın altına düşüldüğünde o noktadaki yanma son bulabilir. Yakıt basıncının uygun değerlerde olması durumunda yakıt / O_2 dengesi bozulur, yanma verimsizleşir [7].

5) *Dış Sıcaklık Değişimi*: Ortam sıcaklığı değiştikçe çekilen fazla hava miktarı da değişmekte dolayısıyla yanma süreci dış hava sıcaklığındaki değişimlerden etkilenmektedir. Genellikle firmalarca brülör ayarları dış sıcaklık değişimini dikkate alarak yaz ve kış ayarı olmak üzere yılda iki kez yaptırılmaktadır. Eğer brülör ayarları yaz şartlarına göre yapılmış olup dış hava sıcaklıklarında düşüş yaşanır ise çekilen fazla hava oranı artarak yanma verimi düşer ve baca gazı sıcaklığı yükselir (Ünlü, 2009). Tam tersi durumda ise, brülör ayarı kış şartlarına göre yapılmış olup dış hava sıcaklığının artması durumunda, çekilen hava miktarı azalır ve dolayısıyla

hava fazlalık katsayısı düşer, yakıtın bir kısmı ise yanmadan dışarı atılır. Bu durumda hem yanma verimi düşer hem de çevreye verilen emisyon miktarında artış olur. [3].

B. Yanma Verimini Etkileyen Faktörler

Elektronik baca gazı analiz cihazlarında kullanılan yanma formüllerden biri Siegert formülü olup yüksek hassasiyette sonuç vermektedir. Siegert formülüyle bacada ölçülen oksijen değeri ve sıcaklık farkları (ortam havası ve baca gazı sıcaklıkları) kullanarak kazanın yanma verimliliği hesaplanabilir. Bu formüle göre O₂'nin %1 oranında düşürülmesi, yanma verimliliğini yaklaşık olarak doğalgazda % 0.60, motorinde % 0.70 ve fuel oilde % 0.75 arttırır [15]. Siegert Formülü şu şekildedir [7,15]:

$$Q_s = (T_f - T_a) * \left[\frac{A_2}{21 - O_2} + B \right] \quad (6)$$

$$\eta = 100 - Q_s \quad (7)$$

Q_s= Bacadaki ısı kaybı (%)

T_f = Baca gazlarının sıcaklığı (°C)

T_a = Yanma havası sıcaklığı (°C)

η = Yanma verimi

O₂= Ölçülen O₂ değeri (%)

A₂ = 0,66 (Doğalgaz için tipik yakıt değeri)

B = 0,009 (Doğalgaz için tipik yakıt değeri)

C. FMEA Çalışması

Firmada bulunan 5 t/h doymuş buhar kapasiteli ve 9 bar çalışma basınçlı buhar kazanının yanma verimini etkileyen riskler için hazırlanan FMEA çalışması Tablo 1' de verilmiştir. Şiddet, Olasılık ve Saptanabilirlik değerlerinin derecelendirilmesinde 1-10 arası ölçeklendirme tablosu kullanılmıştır. “Şiddet” derecesi, enerji tüketimin artmasına, prosesin kötüye gitmesine, can güvenliğinin tehlikede olup olmamasına bağlı olarak değişmektedir. “Olasılık” değeri, firmada bu riskle bu zamana kadar hangi sıklıkta karşılaşıldığı araştırılarak tespit edilmiştir. Firmada bu riskle karşılaşırsa bu riskli durumun hangi metotla veya hangi ölçüm aletleriyle tespit edildiğini ortaya konarak bu kullanılan yöntemin hatayı tespitteki başarısının bir ölçüsü olarak “Saptanabilirlik” değeri belirlenmiştir. Sonrasında bu üç değer çarpılarak Risk Öncelik Sayıları (RÖS) hesaplanmıştır. RÖS puanı 40'ın altında kalanlar önemsiz risk sınıfına girmekte olup yeşil renk ile gösterilmiştir. 40- 100 arasında olanlar sarı, 100'den çok olanlar ise kırmızıyla gösterilmiştir. Yüksek RÖS puanına sahip kırmızı alanlar iyileştirme çalışmasına başlamada öncelikli alanlardır. Tablo 1' de verilen ve yanma kaybına yönelik hazırlanan FMEA tablosuna göre “yetersiz fazla hava” ve “aşırı fazla hava” durumları yüksek riske sahiptir ve bu konular üzerine gidilerek öneriler geliştirilebilir.

Tablo 1. Yanma kaybına yönelik FMEA çalışması.

HATA TÜRLERİ VE ETKİLERİ ANALİZİ (FMEA)							
Riskler/ İyileştirmeye açık alanlar	Hata Nedenleri	Hatanın Etkileri	Tespit	Şiddet	Olasılık	Saptanabilirlik	Risk Öncelik Sayısı
Yüksek CO emisyonu	Alevin yanma odasındaki soğuk yüzeylere çarpması	Yanmanın eksik ve yetersiz olduğunun bir göstergesi olup çevre kirliliğine neden olur. Isı ve kuruma neden olarak ısı transferini güçleştirir.	6 ayda bir baca gazı analizi	6	1	6	36
	Baca çekişinin düşük olması						
	Yetersiz fazla hava						
Yetersiz fazla hava	Uygun olmayan O ₂ /yakıt oranı	Üretilen enerji düşer. İslilik başlar. Isı ve kurum alevin oluşmasını engelleyerek yanma verimini düşürür.	6 ayda bir baca gazı analizi	7	3	6	126
	Baca çekişinin düşük olması						
Aşırı fazla hava	Uygun olmayan O ₂ /yakıt oranı	Yanmaya iştirak etmeyen hava ocakta ısıtılarak bacadan atılır, yanma dengesi bozulur ve yanma verimi düşer. Soğuk hava ile seyreltmeyle birlikte gelen enerji kayıpları yaşanır.	6 ayda bir baca gazı analizi	7	4	6	168
	Yetersiz yakıt temini						
	Aşırı baca çekişi						
Brülörde eksik yanma	Yakıt basıncının ve sıcaklığının istenen değerde olmaması	Yanma verimi düşer.	Göstergelerle kontrol, 6 ayda bir baca gazı analizi	8	1	5	40
	Hava kaçakları						
Yüksek dış hava sıcaklığı	Brülör ayarının kış şartlarına göre yapılmış olması	Hava miktarı azalarak hava fazlalık katsayısı ve dolayısıyla yanma verimi düşer.	6 ayda bir baca gazı analizi	8	2	6	96
Düşük dış hava sıcaklığı	Brülör ayarının yaz şartlarına göre yapılmış olması	Çekilen fazla hava oranı artar ve baca gazı sıcaklığı yükselir.	6 ayda bir baca gazı analizi	8	2	6	96

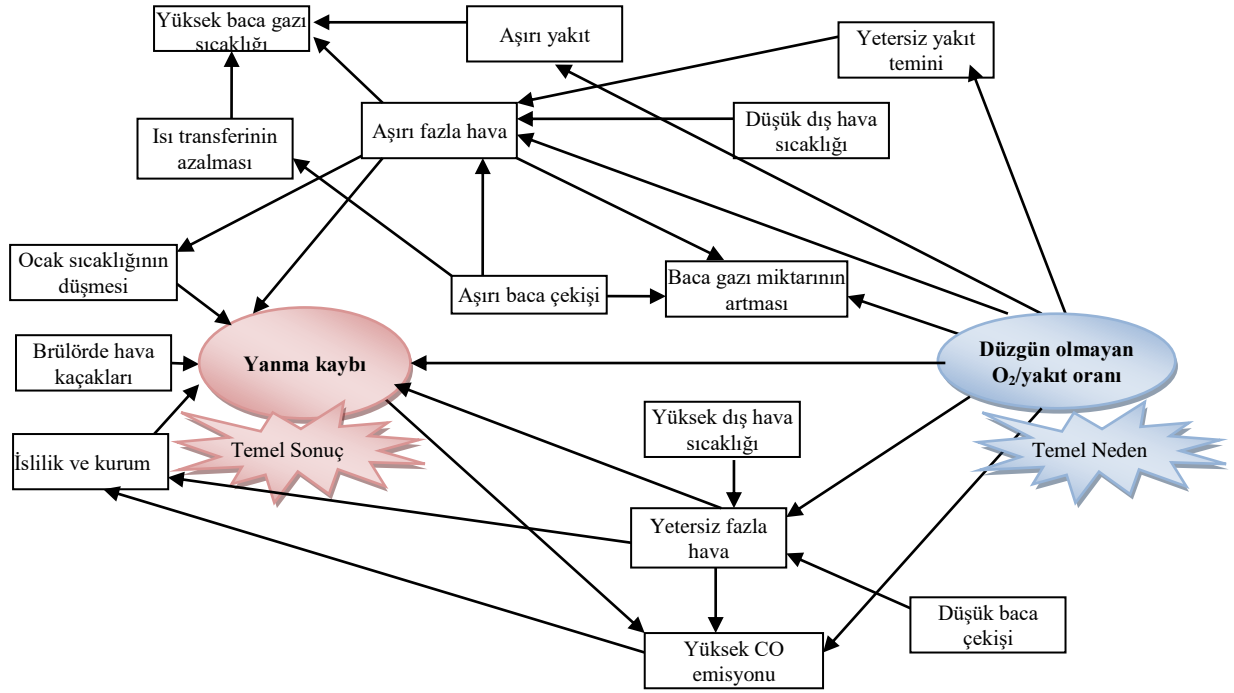
D. İlişki Diyagramı

Bir ilişki şeması, problemin kök nedenin tanımlanması için geliştirilmiş bir araç olup aynı zamanda karmaşık ve kafa karıştırıcı bir problemle karşılaşıldığında mantıksal ilişkileri tanımlamak için de kullanılmaktadır. Bir ilişkilendirme diyagramı oluşturma süreci, karmaşık bir durumun farklı yönleri arasındaki bağlantıların analiz edilmesine yardımcı olabilmektedir [16].

İlişki diyagramında, dikkate alınan etkenler veya sorunun kaynakları dikdörtgen veya elips şekilleriyle gösterilir. Etkenleri tanımlarken seçilen sözcüklerin kısa, net ve herkesce kolay anlaşılabilir olmasına dikkat edilmelidir. Etkenler arasındaki geçişler, neden-sonuç ilişkilerini belirtecek şekilde oklarla ifade edilir. Ok, nedenden sonuca doğru çizilir ve okun ucu sonucu gösterir [17]. Daha sonra diyagram analiz edilir. Her fikre ait giriş ve çıkış okları sayılır. En fazla oka sahip fikirler ana fikirlerdir. Kendisinden en fazla ok çıkan fikir problemin temel sebebi, kendisine gelen ok sayısı en fazla olan fikir ise temel sonucu göstermektedir. Anahtar fikirler daha kolay tanımlanabilmeleri açısından etrafları kalın çizgilerle çizilebilir veya içleri gölgelendirilebilir.

Literatür ve hazırlanan FMEA tablosu incelendiğinde kazanlardaki yanma kaybına ilişkin birbiriyle bağlantılı çok fazla etken olduğu ve problemin karmaşık bir yapı içerdiği sonucuna varılmıştır. Yanma kaybını azaltmaya yönelik yapılacak iyileştirme çalışmasını belirleyebilmek için öncelikle bu etkenler arasındaki ilişkileri tanımlamak ve problemin asıl kaynağına ulaşmak gerekmektedir. Bu sebeple ilişki diyagramı kullanılmasına karar verilmiş ve yanma kaybında söz konusu olan riskler ve aralarındaki ilişkiler Şekil 2' de verilen ilişki diyagramında çizilerek gösterilmiştir. Bu diyagrama göre kendinden çıkan ok sayısı en fazla olan sorun “düzgün olmayan O₂/yakıt oranı” olarak tespit edilmiştir. Bu duruma göre yanma kaybıyla ilgili problemin temel nedeni “düzgün olmayan O₂/yakıt oranı”dır. Kendisine gelen ok sayısı en fazla olan sorun “yanma kaybı” olarak tespit edilmiştir ve problemin temel sonucunun “yanma kaybı” olduğunu göstermektedir.

Bu doğrultuda şu çıkarımda bulunulabilir: Düzgün olmayan O₂/yakıt oranı nedeniyle yanma kaybı gerçekleşmektedir. Sistemle ilgili iyileştirme yapılmak istenirse; O₂/yakıt oranının sürekli ve düzenli bir şekilde kazana temin edilmesine yönelik çalışmalara öncelik vermek gerekmektedir.



Şekil 2. Yanma kaybı ilişkiler diyagramı

E. Yanma Kaybını Azaltmak Amacıyla Günümüzde Yapılan Başlıca Uygulamalar

1) *Baca Gazı Ölçümü*: Kazanlarda yüksek yanma verimi elde edilmesi, bunun sürekliliğinin sağlanması ve aynı zamanda emisyonların azaltılabilmesi için baca gazı analizörleri yardımıyla, baca gazı bileşenleri periyodik olarak izlenebilir. Böylece baca gazı sıcaklığı ve baca gazı bileşim değerleri kontrol edilerek yakma havası ayarlanabilmekte, optimum yanma oluşması için yanmaya etki eden parametrelere zamanında müdahale edilmesi sağlanmaktadır [3,5,9].

2) *Yanma Havaasının Isıtılması*: Kazanlarda yanma havası olarak verilen havanın ısıtılmasıyla yanma kalitesinin artmasından dolayı kazan yanma veriminde artış ve yakıt tasarrufu sağlamak mümkün olmaktadır. Baca sistemine yerleştirilecek bir reküperatör vasıtasıyla yüksek sıcaklıkta kazanı terk eden egzoz gazları kullanılarak giriş havası ısıtılabilir. Yanma havası sıcaklığındaki her 28 °C'lik artış yanma verimini yaklaşık %1 oranında artırmaktadır [8, 11- 12]. Ayrıca, yanma havasının baca gazlarıyla ısıtılması durumunda bacadan atılan enerji miktarı azalacağından kazan verimi yükselecektir [13].

3) *Yakma Yönetim Sistemleri*: Tam yanmanın sağlanabilmesi amacıyla piyasada sunulan ürünlerden biri de yakma kontrol sistemleridir. Bu sistemlerde yakıt/hava karışımındaki ayarlama, hava fanı klapesi ve yakıt debisindeki kontrolör kullanılarak yanma hücresine hava ve yakıtın uygun miktarlarda temin edilmesiyle gerçekleştirilmektedir [11]. Bahsedilen sistemle baca gazı ölçümleri sürekli ve otomatik şekilde yapılmakta; oksijen, karbonmonoksit ve karbondioksit değerleri, baca gazı sıcaklığı ile yanma verimi sürekli olarak takip edilmekte, yakıt karakterinde ve dış hava şartlarında olabilecek değişikliklerin etkisi sistemin yakıt/hava ayarına otomatik müdahalesiyle önlenmektedir. Ayrıca frekans konvertörlü brülör fanları da sisteme ilave edildiğinde fan enerji tüketiminden de tasarruf elde edilmekte, hassas ve oransal kontrol sayesinde tam yanma

gerçekleştirilerek kazan verimi artırılmakta ve yakıt tasarrufu sağlanabilmektedir [5]. Söz konusu sistem, aynı zamanda çevreye atılan emisyonların azaltılmasında da önemli bir etkiye sahiptir.

F. Poka-Yoke

Japonca bir kavram olup poka (hata) ve yoke (sakınma, azaltma) kelimelerinden oluşmakta ve hatadan sakınma anlamına gelmektedir. Amacı, hataları mümkün olduğunca erken önleyerek veya düzelterek bir ürün veya sistemdeki kusurları gidermektir [18]. Yaygın kullanılan bir süreç geliştirme aracıdır. Bu teknikte, bir hatanın meydana gelmesini imkânsız kılan ya da bir kez meydana geldiğinde hatayı hemen belirginleştiren herhangi bir otomatik cihaz veya yöntem kullanılır [16, 19].

İlişkiler diyagramında öne çıkan O₂/yakıt oranının sürekli optimum değerlerde çalıştırılmasının sürekliliğini ve devamlılığını sağlamak adına çözümler düşünülmüştür. Bu çözümlerden ilk akla gelen çözüm baca gazı analizörü temin ederek baca gazı değerlerini haftalık olarak kontrol ederek kazana müdahale etmek olmuştur. Ancak yetersiz sayıda personel olması ve mevcut personellerin kazana müdahale edecek yetkinliklerinin olmaması dolayısıyla bu fikir çözüm önerileri arasından çıkarılmıştır. Diğer bir çözüm önerisi olan yakma havasının ön ısıtılması firmada hâlihazırda buhar kazanında bulunan ekonomizer vasıtasıyla uygulanmaktadır.

Yanma verimi; kazanlarda kullanılan enerji tüketimini büyük oranda etkilediğinden burada insan hatasından bağımsız, çevresel etkenlerden çok da fazla etkilenmeyecek hata önleyici Poka- Yoke tekniği uygulanması çok yerinde olacaktır. Bu amaçla yanma konusundaki en güncel uygulama olarak yakma yönetim sistemleri öne çıkmaktadır. Bu sistem kazan sistemlerine adapte edildiğinde, her koşulda yanma verimini; insanın yanlış müdahalesine veya havanın sızması riskine karşı sürekli optimize eder. Cihaz; "Öğrenme Eğrisi" mantığıyla hava yakıt oranını hiç durmadan kendisi denetlediği için optimizasyon eğrisinin oluşumunu teknik ekibin iradesine teslim etmez. En düşük CO değerindeki O₂ değerini yeniden ve sürekli olarak düzeltme özelliği sayesinde atık gaz içerisindeki en düşük oksijen değerini temin ederek en yüksek seviyede yanma verimi elde edilmesini sağlar [20].

III. İYİLEŞTİRME İÇİN ÖNERİLEN SİSTEM

A. O₂/ CO Trim Kontrollü Yakma Yönetim Sistemi

Hava/yakıt ayar kontrolünü sağlamak amacıyla günümüzde kullanılan en son teknoloji kapalı kontrol mantığı ile çalışan mikroprosesör tabanlı **O₂/ CO trimli yakma yönetim sistemidir**. Bu sistem ile hava fazlalık katsayısı sürekli minimum değerde sabit tutularak, maksimum performans elde edilir [3]. Bacaya monte edilen baca gazı sensörü ve transmidi sayesinde baca gazındaki O₂ (oksijen) ve CO (karbonmonoksit) miktarı ölçülerek optimum hava/yakıt oranını sağlayacak şekilde oluşturulan "Yanma Optimizasyon eğrisi", sistemde bulunan CO sensörü vasıtasıyla sürekli olarak denetlenerek en ideal eğri biçimini otomatik olarak kendisi optimize eder. Yakma teknolojisinde bu yöntem "Trim Kontrollü Yakma Yönetim Sistemi" olarak tanımlanmaktadır [20].

Bu sistem; yakıt servo motorları, hava klapesi, taze hava fanı frekans konvertör kontrolü vasıtasıyla mevsimsel değişen barometrik koşullardan, dış hava sıcaklığından, yakıtın teknik değerlerindeki farklılıklardan, kazan karşı basıncının değişmesinden dolayı oluşan gerekli oksijen değerinden sapmalardan vb. tüm girdi şartlarından bağımsız ve otomatik olarak kendi oluşturduğu düzeltilmiş-optimizasyon eğrisini sürekli takip ederek yanmanın her aşamasını denetler ve yanmanın ideal şekilde gerçekleştirilmesini sağlar [20].

B. İyileştirme Önerisinin Ekonomik Analizi

Firmada bulunan buhar kazanına bu sistemin adapte edilmesi durumunda elde edilecek enerji tasarruf miktarı ve emisyondaki azalma Tablo 2 ve Tablo 3' te sunulmuştur. Bu tablolara göre yıllık 26000 TL enerji tasarrufu ve 10 ton CO₂ tasarrufu elde edileceği öngörülmektedir. Bahsedilen sisteme inverter kontrollü brülör fanları ilave edilerek fan enerji tüketiminden de ilave tasarruf edilirse toplam tasarruf miktarı 33500 TL ' ye ulaşabilecektir. Şekil 3' te fayda-maliyet analizi grafiği çizilerek yapılacak yatırımın yanında elde edilecek

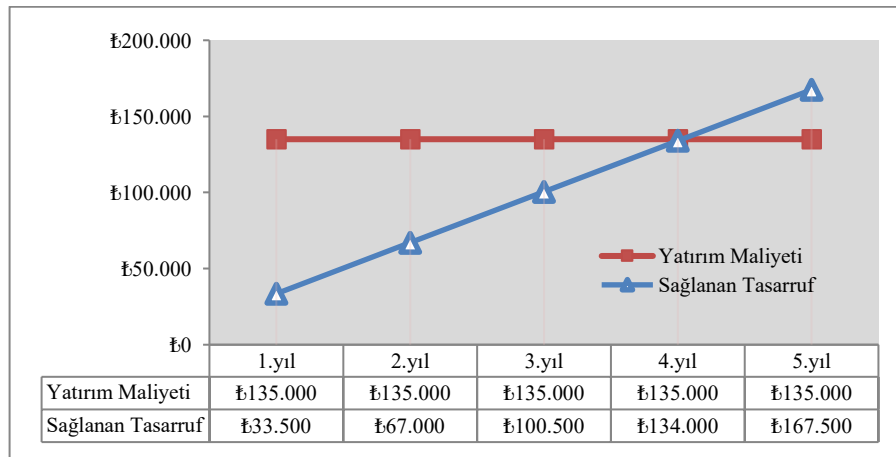
tasarrufun yıllara göre getireceği mali tasarruf gözler önüne serilmiştir. Son olarak yatırımın yaklaşık 4 yılda kendini geri ödeyeceği hesaplanmıştır.

Tablo 2. Baca gazı analizi veri tablosu

Mevcut Baca Gazı O ₂ değeri:		
Düşük yükte	3,9%	O ₂
Orta yükte	2,6%	O ₂
Tam yükte	1,9%	O ₂
O ₂ / CO Trim kontrollü O ₂ değeri:		
Düşük yükte	2,0%	O ₂
Orta yükte	1,3%	O ₂
Tam yükte	1,2%	O ₂
Yakma havası sıcaklığı:		
Yaz	118	°C
Kış	118	°C
Toplam işletim süresi:		5760
		saat/yıl

Tablo 3. O₂ / CO Trim kontrollü ile yapılan tasarruf tablosu

	Toplam
O ₂ / CO Trim ile yapılan Toplam tasarruf (TL/yıl)	₺26000
İnverter kontrol ile ilave tasarruf (TL/yıl)	₺7500
Toplam tasarruf miktarı TL/yıl)	₺33500
O₂ / CO Trim ile yapılan Toplam CO₂ tasarrufu (ton/yıl)	10



Şekil 3. Yatırım fayda-maliyet analizi grafiği

Yapılan çalışmanın geri ödeme süresi ise toplam yapılan yatırım tutarının elde edilen enerji kazancına oranı ile bulunur [21].

Geri ödeme süresi: (Yatırım Tutarı/ Yıllık Enerji Tasarruf Miktarı)

Geri ödeme süresi: (135000 /33500) = 4,03 yılda yatırım kendini amorti etmiş olacaktır.

IV. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sanayi sektöründe enerjinin en yoğun kullanıldığı ekipmanlardan biri olan kazanlarda enerji verimliliği çalışmaları yapılması oldukça önem arz etmektedir. Kazanlarda çok çeşitli kayıplar olmakla birlikte bu çalışmada özellikle yanma kaybı üzerinde durulmuştur. Yanma prosesi üzerinde etkili olan faktörler araştırılarak FMEA tekniğiyle bu faktörlerin her birinin risk dereceleri hesaplanarak önemli riskler ortaya konmuştur. Yanma verimini etkileyen çok fazla faktör olması ve bu faktörlerin arasındaki ilişkilerin karmaşıklığı nedeniyle kalite geliştirmede kullandığımız araçlardan biri olan ilişki diyagramı çizilmiştir. Bu diyagrama göre yanma verimi etkileyen ana sebep “düzgün olmayan O₂ / yakıt oranı” olarak tespit edilmiş ve görsel olarak ortaya konmuştur. Problemin çözümü için ise insan hatasından izole bir öneri geliştirmek için Poka-Yoke tekniğinden faydalanılmıştır. Bu doğrultuda O₂ / CO trim kontrollü yakma sistemi önerilerek hava/yakıt karıştırma işlemi insandan ve insanın yaptığı kontrol ve ölçümlerden bağımsız sadece baca gazına yerleştirilen duyarga vasıtasıyla anlık ve otomatik olarak kendini güncelleyebilen sistemle gerçekleştirilecektir. Bu sayede yıllık 33500 TL enerji tasarrufu ve 10 ton CO₂ emisyon değerinde azalma sağlanacaktır. Firma bu yatırımı 4 yıl gibi çok da uzun olmayan bir sürede amorti edebilecektir.

Bu çalışmanın; kazan yanma verimiyle ilgili literatüre katkı yapması beklenmektedir. Kazan kullanan diğer çeşitli endüstriyel kuruluşlarda burada önerilen yöntemleri uygulayarak yanma veriminde artış elde edebilirler. Ayrıca FMEA, ilişki diyagramı, Poka-Yoke gibi kalite geliştirmede kullanılan yöntemlerin enerji verimliliği çalışmalarında için de kullanışlı birer araç olabileceklerini göstermesi bakımından mevcut çalışma önem arz etmektedir.

PROJE DESTEKLERİ

Bu çalışma, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2019-01.BŞEÜ.07-01, 2019).

KAYNAKLAR

- [1] Kaya, D. & Öztürk, H. (2014). *Sanayide Enerji Yönetimi ve Enerji Verimliliği, Uygulamalı Örneklerle*. Umuttepe Yayınları, Kocaeli, 524.
- [2] Çakır, M. (2019). *Baca Gazı Analizi*. LM Elektrik, <http://www.lmelektrik.com/baca-gazi-analizi,1,341#prettyPhoto>, (07.05.2019).
- [3] Ünlü, O. (2009). Sanayide Enerji Tasarrufu Çalışmalarının Önemi ve Buhar Sistemleri ile İlgili Uygulama Örnekleri. *IX. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi*, 6-9 Mayıs, İzmir, 67-80.
- [4] Öztürk, E. (2012). *Tekstil sektöründe enerji tasarrufu olanaklarının araştırılması ve uygulanması*. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [5] Bilgin, A. (2011). Kazanlarda enerji verimliliği ve emisyonlar. *Tesisat Mühendisliği Dergisi*, 122, 59-65.
- [6] Çınar, T. (2008). *Tekstil sanayisinde enerji yönetimi ve enerji verimlilik analizi*. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.

- [7] Durukan, M. (1997). Yanma gaz analizleri ve doğalgaz uygulamalarındaki önemi. *Tesisat Mühendisliği Dergisi*, 18.
- [8] Kanoğlu, M. (2010). *Enerji Verimliliği Örnek Projeleri*. Gaziantep Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, http://www.tskb.com.tr/i/content/486_1_mehmet-kanoglu-enerji-verimliliği-ornek-projeleri.pdf, (24.04.2019).
- [9] Bilgiç M. (2004). Endüstri kazan dairelerinde enerjinin etkin kullanılması için; yaktan baca gazına kadar dikkate alınması gereken hususlar, *Türk Tesisat Mühendisleri Derneği Dergisi*, Dergi Eki 31, 8.
- [10] Kaya, D. & Güngör, C. (2002). Sanayide Enerji Tasarruf Potansiyeli-II. *Mühendis Makina*, 515.
- [11] Uylukçuoğlu, Ö. E. (2009). *Otomotiv sanayinde enerji verimliliği ve enerji tasarruf olanaklarının belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- [12] Elektrik İşleri Etüt İdaresi (EİEİ). (1997). *Sanayide Enerji Yönetimi Esaslar, Cilt III*. EİEİ Yayınları, Ankara.
- [13] Çanka Kılıç, F. (2017). Endüstriyel kazanlarda enerji verimliliği ve emisyon azalımı fırsatları. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 5(2), 147-158.
- [14] İlbaş, M. & Yılmaz, İ. (2002). Farklı ısı güçlerindeki kazanlarda yanma ve emisyon davranışının araştırılması. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 18(1-2), 18-27.
- [15] DÇD Baltur. (2010). *Yeni Teknolojiler Eğitim Kitabı 4*. <https://www.dcdaltur.com.tr/madmin/lib/images/dosyalar/603-servis-egitim-dokumani.pdf>.
- [16] ASQ. (2019). *Relations Diagram*, <https://asq.org/quality-resources/relations-diagram>, (01.09.2019).
- [17] Anagün, A.S. & Soy, E. (1999). Toplam Verimli Bakıma Geçişte İlişki Diyagramının Kullanımı, *IV. Ulusal Ekonometri ve İstatistik Sempozyumu*, 14-16 Mayıs, 435-447.
- [18] Tekin M. & Arslandere, M. (2017). Üretimde hata önleme aracı olarak poka-yoke sistemi ve bir uygulama örneği, *Kesit Akademi Dergisi*, 11, 339-350.
- [19] Bay, M. & Çiçek, E. (2007). Tam zamanında üretim sistemlerinde hata önleyiciler: Poka-Yokeler, *Selçuk Üniversitesi Karaman İ.İ.B.F. Dergisi*, Yerel Ekonomiler Özel Sayısı, 53-62.
- [20] Yalçın, K. (2007). LAMTEC Karbonmonoksit denetimli oksijen (CO/0₂) trimli yakma yönetim sistemi, <http://www.lamtecturkey.com/wp-content/uploads/2014/09/Lamtec-BMS-O2CO.rev0-.pdf>, (19.06.2019).
- [21] Çarkacı, E. (2014). EÜAŞ ambarlı fuel oil ve doğalgaz kombine çevrim santralinde kalite yönetim sisteminin uygulaması ve enerji verimliliği üzerine etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, İstanbul.

Araştırma Makalesi – Research Article

3 Boyutlu Lorentz Uzayında Null Cartan Helisler: Bir Yaklaşım

Zehra ÖZDEMİR^{1*}

Geliş / Received: 30/07/2019

Revize / Revised: 24/10/2019

Kabul / Accepted: 30/10/2019

ÖZ

Bu çalışmada, Lorentzian 3-uzayında ekseni Killing vektör alanı olan null Cartan helisler araştırılmıştır. Bu uzayda sabit Killing ekseninin spacelike, timelike ve null (lightlike) olma durumları göz önünde bulundurularak helis eğrileri türetilmiştir. Daha sonra, bu eğrilerin Bishop eğrilikleri ve parametrik denklemleri elde edilmiştir. Son olarak, çeşitli örnekler verilmiş ve bu örnekler Mathematica programı yardımıyla görselleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler- Minkowski Uzayı, Lightlike Eğriler ve Yüzeyler, Cartan Eğrilikleri, Çatı Alanları

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: zehra.ozdemir@amasya.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-9750-507X>)
Matematik Bölümü, Amasya Üniversitesi, Amasya, Türkiye

Null Cartan Helices in Lorentzian 3-Space: An Approximation

ABSTRACT

In this work, we investigate the null Cartan helices in Lorentzian 3-space. We derive the helices with the constant timelike, spacelike and lightlike Killing axis in Lorentzian 3-space. Then, we calculate the Bishop curvatures of the null Cartan helix and obtain the explicit parametric equations of these curves by using the Bishop curvatures. Finally, we present various examples and draw their images using the Mathematica.

Keywords- Minkowski Space, Lightlike Curves And Surfaces, Cartan Curvatures, Frame Fields.

I. INTRODUCTION

In Lorentzian 3-space, we have three types of curves, namely spacelike, timelike and lightlike(null) curve. Since the induced metric on a null curve is degenerate, the null curves different from the timelike and spacelike curves. Therefore, null curves are usually more appropriate to explain some physical phenomena. For instance, the solution of the 2-dimensional wave equation showed that strings are equal to a single null curve or pairs of null curves (see for details [16-19, 24]). Besides, the solution of the variational problem of a null curve is a null elastic curve evolving by rigid motions in the rotational Killing vector field direction (see [12-14]).

On the other hand, a helix defined as a curve whose tangent vector makes a constant angle with a fixed direction. The helix has various applications to natural scientists, mathematics, fractal geometry, computer-aided design, computer graphics, physics, etc. Moreover, DNA, carbon nanotube, screws, springs, etc. have the helical shapes. The authors, in [1-3], described the helical structures in nature using the variational approach and characterized by the constancy of the ratio between torsion and curvature. On the other hand, null curves have been studied by various researchers:

In [4, 6, 7, 9, 10, 22], the authors give various basic characterizations of null curves. Ferrandez et al. examined the Lancret-type theorem for null generalized helices in a Lorentzian 3-manifold and gave various characterizations for these curves [11]. In [8], Çöken et al. reproduced the Cartan frame equations of the null curves in 4- dimensional Minkowski space E_1^4 and characterized some special curves by using these equations. In [21], the authors introduced various characterizations of null helices and illustrated some examples in E_1^3 .

In the present paper, we introduce three types of null Cartan helices in the Lorentzian 3-space. The helices defined in one of the following equivalent ways:

- i. T_1 makes a constant angle with a unit fixed constant Killing vector field ;
- ii. N_1 makes a constant angle with a unit fixed constant Killing vector field ;
- iii. N_2 makes an angle with a unit fixed constant Killing vector field ;
- iv. The ratio of the curvature κ and torsion τ is constant, that is,

$$\frac{\tau}{\kappa} = const.$$

Similar characterizations are given by Yampolsky et.al. [25].

II. PRELIMINARIES

Let M be a three-dimensional Lorentzian manifold then the non-degenerate metric tensor g on M has the form

$$g(x, y) = -x_1y_1 + x_2y_2 + x_3y_3$$

for all $x = (x_1, x_2, x_3), y = (y_1, y_2, y_3) \in \chi(M)$. Then we denote (M, g) of the Lorentzian manifold M with the metric g . We say that g is positive (negative) definite on M if $g(x, x) > 0$ ($g(x, x) < 0$) for any non-zero $x \in \chi(M)$. Moreover, if $g(x, x) \geq 0$ ($g(x, x) \leq 0$) for any $x \in \chi(M)$ and there exist a non-zero $x \in \chi(M)$ with $g(x, x) = 0$, we say that g is positive (negative) semi-definite on M . Then (M, g) is called as Lorentzian manifold. The Lorentzian curvature tensor R of M is a $(1,3)$ tensor and denoted by the following equation

$$R(X, Y)Z = -\nabla_X \nabla_Y Z + \nabla_Y \nabla_X Z + \nabla_{[X, Y]} Z.$$

Let π be a non-degenerate tangent plane to M at p then the sectional curvature, denoted by K , of

π presented as

$$K(u, v) = \frac{g(R(u, v)u, v)}{g(u, u)g(v, v) - g(u, v)^2}.$$

If the sectional curvature of the Lorentzian manifold (M, g) is a constant, then it is called a Lorentzian space form. Then, the curvature tensor R on the Lorentzian space form satisfies

$$R(X, Y)Z = C\{g(Z, X)Y - g(Z, Y)X\},$$

where C is the constant sectional curvature.

A non-zero vector $x \in \chi(M)$ is said to be space-like if $g(x, x) > 0$, time-like if $g(x, x) < 0$ and lightlike (null) if $g(x, x) = 0$. Any two vectors $x, y \in \chi(M)$ are called orthogonal if $g(x, y) = 0$. Two null vectors are orthogonal if and only if they are linearly dependent.

Let $\gamma : I \rightarrow M; t \rightarrow \gamma(t)$ be a smooth curve in Lorentzian manifold (M, g) . Then, the smooth curve γ is said to be a null (light-like or isotropic) curve if the tangent vector $T = \gamma'$ of γ at any point is a null vector. If a null curve parameterized by the pseudo-arc function s then γ is called a null Cartan curve, namely,

$$s(t) = \int_0^t g(\gamma''(t), \gamma''(t))dt.$$

The null Cartan frame $\{T, N, B\}$ along a non-geodesic null Cartan curve γ satisfies

$$T' = \kappa N,$$

$$N' = -\kappa T + \tau B,$$

$$B' = -\tau B,$$

where the first Cartan curvature $\kappa(s) = 1$ and the torsion $\tau(s)$ is an arbitrary function. If $\tau(s) = 0$, the null Cartan curve is said to be a *null Cartan cubic*. A null Cartan frame $\{T, N, B\}$ along the curve γ satisfies

$$g(T, T) = g(B, B) = 0, g(N, N) = 1,$$

$$g(T, N) = g(N, B) = 0, g(T, B) = -1,$$

and

$$T \times N = -T, N \times B = -B, B \times T = N.$$

[9].

The Frenet frame does not define when the second derivative of the curve vanishes at some points. Therefore, we need an alternative frame at these points. In [5], the Bishop frame in 3-Euclidean space is derived by Bishop. It consists of the velocity vector field T_1 and two normal vector fields N_1 and N_2 . This frame is obtained by rotating the normal and the binormal Frenet vectors N and B in the normal plane. Besides, it is well defined at points that the curve has zero second derivative. The Bishop frame is established of non-null Frenet vector fields in Minkowski space by Özdemir et al. [23]. Then, the Bishop frames of pseudo null and null Cartan curves are presented and practiced by Grbović et al. [15].

Theorem 2.1. *Let γ be a null Cartan curve in 3-dimensional Lorentzian space parameterized by pseudo-arc s with the Cartan curvatures $\kappa(s) = 1$ and the torsion $\tau(s)$. Then the Bishop frame $\{T_1, N_1, N_2\}$ and the Cartan frame $\{T, N, B\}$ of γ have the following relation:*

$$\begin{bmatrix} T_1 \\ N_1 \\ N_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -k_2 & 1 & 0 \\ \frac{k_2^2}{2} & -k_2 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T \\ N \\ B \end{bmatrix},$$

and the null Cartan frame equations are given as follows

$$\begin{bmatrix} T_1' \\ N_1' \\ N_2' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_2 & k_1 & 0 \\ 0 & 0 & k_1 \\ 0 & 0 & -k_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ N_1 \\ N_2 \end{bmatrix},$$

here the first Bishop curvature $k_1(s) = 1$, the second Bishop curvature satisfies the following first order non-linear differential equation

$$k_2'(s) = -\frac{1}{2}k_2^2(s) - \tau(s).$$

The Bishop frame $\{T_1, N_1, N_2\}$ satisfies the conditions

$$g(T_1, T_1) = g(N_2, N_2) = 0, g(N_1, N_1) = 1,$$

$$g(T_1, N_1) = g(N_1, N_2) = 0, g(T_1, N_2) = -1, \quad [15]$$

By using the Theorem 2.1. it is obtained that among all null Cartan curves in Lorentzian 3-space only the null Cartan cubics have two Bishop frames, which are given in the following corollary [15].

Corollary 2.2. Let γ be a null Cartan cubic in Lorentzian 3-space parameterized by pseudo-arc s . Then the Bishop frame $\{T_1, N_1, N_2\}$ and the Cartan frame $\{T, N, B\}$ have the following relation:

(i)

$$\begin{bmatrix} T_1 \\ N_1 \\ N_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -k_2 & 1 & 0 \\ \frac{k_2^2}{2} & -k_2 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T \\ N \\ B \end{bmatrix},$$

and the null Cartan frame equations are given by

$$\begin{bmatrix} T_1' \\ N_1' \\ N_2' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_2 & k_1 & 0 \\ 0 & 0 & k_1 \\ 0 & 0 & -k_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ N_1 \\ N_2 \end{bmatrix}.$$

where the Bishop curvatures satisfy $k_1(s) = 1$ and $k_2(s) = \frac{2}{s}$;

(ii)

$$\begin{bmatrix} T_1 \\ N_1 \\ N_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T \\ N \\ B \end{bmatrix},$$

and the null Cartan frame equations are given by

$$\begin{bmatrix} T_1' \\ N_1' \\ N_2' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_2 & k_1 & 0 \\ 0 & 0 & k_1 \\ 0 & 0 & -k_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ N_1 \\ N_2 \end{bmatrix},$$

here the Bishop frame curvatures satisfy $k_1(s) = 1$ and $k_2(s) = 0$ [15].

The cross products of the Bishop frame vectors satisfy

$$T_1 \times N_1 = -T_1, N_1 \times N_2 = -N_2, N_2 \times T_1 = N_1. \quad [15].$$

Lemma 2.3. Let $\gamma : I \subset \mathbb{R} \rightarrow M$ be a null Cartan curve in Lorentzian space form $(M(C), g)$ and V be a vector field along the curve γ then the variation of γ defined by $\Gamma : I \times (-\varepsilon, \varepsilon) \rightarrow M(C)$ with $\gamma(s, 0)$ the initial null Cartan curve satisfy $\Gamma(s, 0) = \gamma(s)$. The variational vector field has the notion $V(s) = \frac{\partial \Gamma(s, t)}{\partial s}$. In this setting, the variations of the speed function $v(s, t) = \left\| \frac{\partial \Gamma(s, t)}{\partial s} \right\|$, and the Bishop curvature functions $k_1(s, t)$ and $k_2(s, t)$ at $t = 0$ are calculated as follows:

(a)

$$\begin{aligned} V(v) &= \left(\frac{\partial v}{\partial t}(s, t) \right) \Big|_{t=0} = -v\rho, \\ V(k_1) &= \left(\frac{\partial k_1}{\partial t}(s, t) \right) \Big|_{t=0} = g(R(V, T_1)T_1 + \nabla_{T_1}^2 V - k_2 \nabla_{T_1} V, N_1) + 2\rho k_1, \\ V(k_2) &= \left(\frac{\partial k_2}{\partial t}(s, t) \right) \Big|_{t=0} = g((k_1 - 1)R(V, T_1)T_1 + (1 - k_1)\nabla_{T_1}^2 V - k_2 \nabla_{T_1} V, \\ &+ k_1 k_2 \nabla_{T_1} V, N_2) - 2\rho' - 2\rho k_2 - k_1 k_2' + 2\rho k_1 k_2, \end{aligned}$$

where $\rho = g(\nabla_{T_1} V, T_1)$ [20].

Proposition 2.4. Let $V(s)$ be the restriction to $\gamma(s)$ of a Killing vector field V of M then the variations of the Bishop curvature functions and speed function of γ satisfy:

$$V(v) = V(k_1) = V(k_2) = 0, \quad [20].$$

Corollary 2.5. V is a Killing vector field along the null Cartan curve γ if and only if it satisfies the following conditions:

- i. $g(\nabla_{T_1} V, T_1) = 0$,
- ii. $g(\nabla_{T_1}^2 V, N_1) - k_2 g(\nabla_{T_1} V, N_1) = 0$,
- iii. $g((k_1 - 1)\nabla_{T_1}^2 V - k_2 \nabla_{T_1} V + k_1 k_2 \nabla_{T_1} V, N_2) + C(k_1 - 1) = 0$ [20].

The helix called degenerate if the Killing vector field V is a null vector field. The helix is said to be non-degenerate if the Killing vector field V is a non-null vector field [1].

Let $V(s)$ be an axis then its causal characters can be of three families of vectors, namely, spacelike, timelike and lightlike(null). Therefore, we can define the following representations for null Cartan helices in Lorentzian 3-space.

III. NULL CARTAN HELICES IN LORANTZIAN 3-SPACE

Definition 3.1. Let γ be a curve with the Bishop frame $\{T_1, N_1, N_2\}$ in Lorentzian 3-space. If there exist a constant Killing vector field V along the curve γ such that $g(V, T_1) = \text{const.}$, $g(V, N_1) = \text{const.}$, or $g(V, N_2) = \text{const.}$, respectively, then the curve γ is called the first kind of null Cartan helix, second kind of null Cartan helix, or third kind of null Cartan helix with the Killing axis V .

Theorem 3.1. Let γ be a null Cartan curve and V be a Killing vector field on a Lorentzian space form $(M(C), g)$. The curve γ is a first kind of null Cartan helix of $(M(C), g; V)$ if and only if γ has the following curvatures

$$k_1 = 1, k_2 = \frac{A}{a} \text{ or } k_2 = 0$$

and axis

$$V = \frac{A^2 - \varepsilon}{2} T_1 + AN_1 + aN_2,$$

where $A = \text{const.}$, and $\varepsilon = g(V, V)$.

Proof. Let γ be an arc-length parameterized first kind of null Cartan helix with the Killing vector field in a Lorentzian space form $(M(C), g)$ then we have $g(V, T_1) = -a = \text{const.}$ Therefore, V can be written as follows

$$(1) \quad V = \zeta T_1 + \eta N_1 + aN_2$$

Calculating the derivative of eq. (1), we have the following equation

$$(2) \quad \nabla_{T_1} V = (\zeta' + \zeta k_2) T_1 + (\zeta + \eta') N_1 + (\eta - ak_2) N_2,$$

Then using the first equation in the Corollary 2.5. we obtain

$$k_2 = \frac{\eta}{a}.$$

If we differentiate the eq. (2), we get

$$(3) \quad \nabla_{T_1}^2 V = (\zeta'' + 2\zeta'k_2 + \zeta k_2' + \zeta k_2^2) T_1 + (2\zeta' + \zeta k_2 + \eta'') N_1 + (\zeta + \eta') N_2,$$

On the other hand, we have the following equation for simply connected space form $(M(C), g)$

$$(4) \quad R(V, T_1) T_1 = C(g(T_1, V) T_1 - g(T_1, T_1) V).$$

Since γ is a null Cartan curve we have $g(T_1, T_1) = 0$ and we calculate $g(T_1, V) = -a$. So, we obtain the Lorentzian curvature tensor of $M(C)$ equal to the following equation

$$(5) \quad R(V, T_1) T_1 = -aC T_1.$$

Considering the eqs. (1)-(6) with the second equation in Corollary 2.5. we reach the following second order linear differential equation

$$(6) \quad 2\zeta' - k_2\eta' + \eta'' = 0.$$

In these cases, the last equation in Corollary 2.5. is provided automatically.

Furthermore, if we use the equation $g(V, V) = \varepsilon$, we get

$$\eta^2 - \zeta a = \varepsilon.$$

By combining the eq. (7) and eq. (8) we obtain the following second order non-linear differential equation

$$(7) \quad 3\eta\eta' + a\eta'' = 0.$$

Then the solution of the eq. (9) calculated as follows

$$(9) \quad \eta = A \text{ or } \eta = \sqrt{\frac{2ac_1}{3}} \tanh\left(\sqrt{\frac{3c_1}{2a}}(s + c_2)\right).$$

This gives the second curvature of the helix as

$$(10) \quad k_2 = \frac{A}{a} \text{ or } k_2 = \sqrt{\frac{2c_1}{3a}} \tanh\left(\sqrt{\frac{3c_1}{2a}}(s + c_2)\right).$$

However, the torsion of the curve γ is constant on the condition that $k_2 = \frac{c}{a}$ or $c_1 = 0$, that is, $k_2 = 0$.

As a consequently, we determine the Killing axis of the helix satisfy

$$(11) \quad V = \frac{A^2 - \varepsilon}{2} T_1 + AN_1 + aN_2.$$

Conversely, if γ satisfy the eq. (10) and eq. (11) then we can easily show that γ is a first kind of null Cartan helix with the Killing axis V .

Theorem 3.2. *Let γ be a null Cartan curve and V be a Killing vector field on a Lorentzian space form $(M(C), g)$. The curve γ is a second kind of null Cartan helix of $(M(C), g; V)$ if and only if γ satisfy the following constant curvatures*

$$k_1 = 1, k_2 = \frac{b}{v},$$

and axis

$$V = \frac{b^2 - \varepsilon}{v} T_1 + bN_1 + vN_2,$$

where $\varepsilon = g(V, V)$, and b, v are some constants.

Proof. Let γ be an arc-length parameterized second kind of null Cartan helix with the Killing vector field in the Lorentzian space form $(M(C), g)$ then we have $g(V, N_1) = b = \text{const}$. Therefore, V may be written as follows

$$(12) \quad V = \xi T_1 + bN_1 + vN_2.$$

By differentiating of the eq. (12) and the Bishop frame formulas we get

$$(13) \quad \nabla_{T_1} V = (\xi' + \xi k_2) T_1 + \xi N_1 + (b + v' - vk_2) N_2.$$

Then the first equation in the Corollary 2.5. yields

$$(14) \quad k_2 = \frac{b+v'}{v}.$$

By differentiating of the eq. (13), we obtain

$$(15) \quad \nabla_{T_1}^2 V = (\xi'' + 2\xi'k_2 + \xi k_2' + \xi k_2^2) T_1 + (2\xi' + \xi k_2) N_1 + \xi N_2.$$

On the other hand, we have the following equation for simply connected space form $(M(C), g)$

$$(16) \quad R(V, T_1) T_1 = C(g(T_1, V) T_1 - g(T_1, T_1) V).$$

Since γ is a null Cartan curve we have $g(T_1, T_1) = 0$ and we calculate $g(T_1, V) = -v$. Therefore we obtain the Lorentzian curvature tensor of $M(C)$ equal to the following equation

$$(17) \quad R(V, T_1) T_1 = vC T_1.$$

In combination with the eqs. (12)-(17) and the second equation in Corollary 2.5., we get

$$(18) \quad \xi = \text{const}.$$

In these cases, the last equation in Corollary 2.5. is provided automatically.

Moreover, if we use the equation $g(V, V) = \varepsilon$, we get

$$(19) \quad b^2 - \xi v = \varepsilon.$$

If we combine with the eq. (18) and eq. (19) we obtain

$$(20) \quad v = \text{const.}$$

This yield

$$(21) \quad k_2 = \frac{b}{v},$$

As a consequently, we determine the Killing axis of the helix satisfy

$$(22) \quad V = \frac{b^2 - \varepsilon}{v} T_1 + bN_1 + vN_2.$$

Conversely, if γ satisfy the eq. (21) and eq. (22) then we can easily show then γ is a second kind of null Cartan helix with the Killing axis V .

Theorem 3.3. *Let γ be a null Cartan curve and V be a Killing vector field on a Lorentzian space form $(M(C), g)$. The curve γ is a third kind of null Cartan helix of $(M(C), g; V)$ if and only if the Bishop curvatures of γ satisfy*

$$k_1 = 1,$$

$$k_2 = -\sqrt{2c_1(2\varepsilon c_1 + c)} \tanh \frac{\sqrt{2c_1(2\varepsilon c_1 + c)}(s+c_4)}{2}, -c_1(2\varepsilon c_1 + c) > 0, \text{ or}$$

$$k_2 = -\sqrt{-2c_1(2\varepsilon c_1 + c)} \tan \frac{\sqrt{-2c_1(2\varepsilon c_1 + c)}(s+c_4)}{2}, -c_1(2\varepsilon c_1 + c) < 0,$$

$$V = cT_1 + \zeta N_1 + \frac{\zeta^2 - \varepsilon}{c} N_2,$$

Where for spacelike Killing vector field $\varepsilon = 1$, for timelike Killing vector field $\varepsilon = -1$ and a, c_1, c_2 are some constants.

Proof. Let γ be an arc-length parameterized third kind of null Cartan helix with the Killing vector field in Lorentzian space form $(M(C), g)$ then we have $g(V, N_2) = -c = \text{const.}$ Therefore, V is written

$$(23) \quad V = cT_1 + \zeta N_1 + \sigma N_2,$$

Using the derivative of the eq. (23) and the Bishop frame formulas in the Corollary 2.5 we obtain

$$(24) \quad k_2 = \frac{\zeta + \sigma'}{\sigma}.$$

If we use the second derivation of the eq. (23) and combine the eq. (24) with the second equation in Corollary 2.5. we get

$$(25) \quad \zeta'' - k_2 \zeta' = 0,$$

In these cases, the last equation in Corollary 2.5. is provided automatically.

On the other hand, if we use the equation $g(V, V) = \varepsilon$, we get

$$(26) \quad \sigma = \frac{\zeta^2 - \varepsilon}{c}.$$

If the eq. (24) and eq. (26) are fulfilled in the eq. (25) we obtain a second order non-linear differential equation

$$(27) \quad (\varepsilon - \zeta^3)\zeta'' + c\zeta\zeta' + 2\zeta\zeta'^2 = 0.$$

The solution of the eq. (27) is obtained as

$$\zeta(s) = -\sqrt{\frac{(2\varepsilon c_1 + c)}{2c_1}} \tanh \frac{\sqrt{2c_1(c+2\varepsilon c_1)}(s+c_2) - c_1(2\varepsilon c_1 + c)}{2} > 0$$

or

$$\zeta(s) = -\sqrt{\frac{-(2\varepsilon c_1 + c)}{2c_1}} \tan \frac{\sqrt{-2c_1(c+2\varepsilon c_1)}(s+c_2)}{2}, -c_1(2\varepsilon c_1 + c) < 0.$$

Then the curvatures and the axis of the third kind null Cartan helices have the following second Bishop curvature

$$(28) \quad k_2 = -\sqrt{2c_1(2\varepsilon c_1 + c)} \tanh \frac{\sqrt{2c_1(2\varepsilon c_1 + c)}(s+c_4)}{2}, -c_1(2\varepsilon c_1 + c) > 0,$$

or

$$k_2 = -\sqrt{-2c_1(2\varepsilon c_1 + c)} \tan \frac{\sqrt{-2c_1(2\varepsilon c_1 + c)}(s+c_4)}{2}, -c_1(2\varepsilon c_1 + c) < 0,$$

and the axis

$$(29) \quad V = cT_1 + \zeta N_1 + \frac{\zeta^2 - \varepsilon}{c} N_2.$$

Conversely, if γ satisfy the eq. (28) and eq. (29) then we can easily show that γ is a third kind of null Cartan helix with the Killing axis V .

Corollary 3.4. (Main result) Let γ be a null Cartan helix and V be a Killing vector field on a Lorentzian space form $(M(C), g)$. Then γ has one of the following equivalent characterizations:

- i. T_1 makes a constant angle with a unit fixed constant Killing vector field ;
- ii. N_1 makes a constant angle with a unit fixed constant Killing vector field ;
- iii. N_2 makes an angle with a unit fixed constant Killing vector field ;
- iv. The ratio of the curvature κ and torsion τ is constant, that is,

$$\frac{\tau}{\kappa} = \text{const.}$$

3.1. Parametric representations of null Cartan helices

From the above theorem we obtain that the null Cartan helices have the constant torsion and the position vector of the helices satisfy the following higher-order linear ordinary differential equation:

$$\gamma^{(4)} + 2\tau\gamma'' = 0.$$

The solution of the differential equation gives the parametric representation of all null Cartan

helices following three cases:

$$\text{If } \tau = -\lambda < 0, \text{ then } \gamma(s) = \Psi_1 + \Psi_2 s + \frac{\Psi_3}{2\lambda} \exp(\sqrt{2\lambda}s) + \frac{\Psi_4}{2\lambda} \exp(-\sqrt{2\lambda}s),$$

$$\text{If } \tau > 0, \text{ then } \gamma(s) = \Phi_1 + \Phi_2 s + \frac{\Phi_3}{2\tau} \sin(\sqrt{2\tau}s) + \Phi_4 \cos(\sqrt{2\tau}s),$$

$$\text{if } \tau = 0, \text{ then } \gamma(s) = \Omega_1 + \Omega_2 s + \Omega_3 s^2 + \Omega_4 s^3,$$

where $\Psi_i, \Phi_i, \Omega_i \in E_1^3, i = 1,2,3,4$. Namely, the solution for first kind null Cartan helix can be given following two cases:

Case 1. Provided that γ is a first kind of null Cartan helix then we obtain following two characterizations:

i. if $k_2 = \frac{A}{a}$ then $\tau = -\frac{A^2}{a^2} < 0$. We deduce that

$$\gamma(s) = A_1 + A_2 s + \frac{a^2 A_3}{2A^2} \exp\left(\sqrt{\frac{2A^2}{a^2}} s\right) + \frac{a^2 A_4}{2A^2} \exp\left(-\sqrt{\frac{2A^2}{a^2}} s\right),$$

ii. if $k_2 = 0$ then $\tau = 0$ then we have

$$\gamma(s) = B_1 + B_2 s + B_3 s^2 + B_4 s^3,$$

where $A_i, B_i \in E_1^3, i = 1,2,3,4$.

Case 2. Suppose that γ is a second kind of null Cartan helix then the curve γ has the curvature $k_2 = \frac{b}{v}$. From here we obtain following characterization:

If $\tau = -\frac{b^2}{2v^2}$ then $\tau < 0$ along the curve γ . Thus, the solution of the second kind null Cartan helix

$$\gamma(s) = C_1 + C_2 s + \frac{v^2 C_3}{b^2} \exp\left(\sqrt{\frac{b^2}{v^2}} s\right) + \frac{v^2 C_4}{b^2} \exp\left(-\sqrt{\frac{b^2}{v^2}} s\right),$$

where $C_i \in E_1^3, i = 1,2,3,4$.

Case 3. Suppose that γ is a third kind of null Cartan helix then the curve γ has the curvature

$k_2 = -\sqrt{2c_1(2\epsilon c_1 + c)} \tanh \frac{\sqrt{2c_1(2\epsilon c_1 + c)}(s+c_4)}{2}$. From here we obtain following two characterizations:

i. if $\tau = -c_1(2\epsilon c_1 + c) < 0$ then we have

$$\gamma(s) = D_1 + D_2 s + \frac{D_3}{2(-c_1(2\epsilon c_1 + c))} \exp(\sqrt{2(-c_1(2\epsilon c_1 + c))} s) + \frac{D_4}{2(-c_1(2\epsilon c_1 + c))} \exp(-\sqrt{2(-c_1(2\epsilon c_1 + c))} s),$$

ii. if $\tau = -c_1(2\epsilon c_1 + c) > 0$ then we have

$$\gamma(s) = E_1 + E_2 s + \frac{E_3}{2(-c_1(2\epsilon c_1 + c))} \sin(\sqrt{2(-c_1(2\epsilon c_1 + c))} s) + \frac{E_4}{2(-c_1(2\epsilon c_1 + c))} \cos(\sqrt{2(-c_1(2\epsilon c_1 + c))} s),$$

where $D_i, E_i \in E_1^3$, $i = 1, 2, 3, 4$.

Example 3.1. If we take $A = 0$, $a = -1$, $c_2 = 0$, $B_1 = (0, 0, 0)$, $B_2 = (\frac{1}{6}, 0, -\frac{1}{6})$, $B_3 = (0, \frac{1}{2}, 0)$ and $B_4 = (\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2})$, we get following first kind of null Cartan helix

$$\gamma(s) = \left(\frac{s^3}{2} + \frac{s}{6}, \frac{s^2}{2}, \frac{s^3}{2} - \frac{s}{6} \right).$$

The curve has the following Bishop curvatures:

$$k_1(s) = 1, k_2(s) = 0.$$

“The axis of the helix calculated as

$$V = \frac{-\varepsilon}{2} T_1 + a N_2.$$

The image of the first kind of null Cartan helix illustrated in Figure 1.

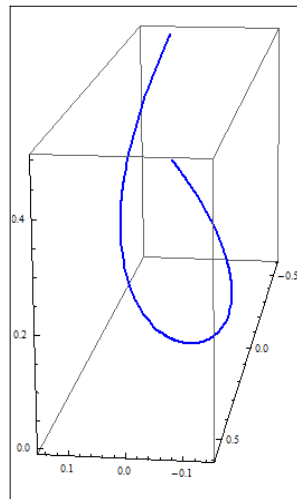


Figure 1. A first kind of null Cartan helix

Example 3.2. If we choose $b = \sqrt{2}$, $v = 1$, $C_1 = (0, 0, 0)$, $C_2 = (0, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0)$, $C_3 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, and $C_4 = (-\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ we obtain second kind of null Cartan helix parameterized as follows:

$$\gamma(s) = \left(\frac{e^{\sqrt{2}s}}{4} - \frac{e^{-\sqrt{2}s}}{4}, \frac{s}{\sqrt{2}}, \frac{e^{\sqrt{2}s}}{4} + \frac{e^{-\sqrt{2}s}}{4} \right).$$

The curve has the following Bishop curvatures:

$$k_1(s) = 1, k_2(s) = \sqrt{2}.$$

Then the axis of the second kind of null Cartan helix given as

$$V = (2 - \varepsilon) T_1 + \sqrt{2} N_1 + N_2.$$

The image of the helix plotted in Figure 2.

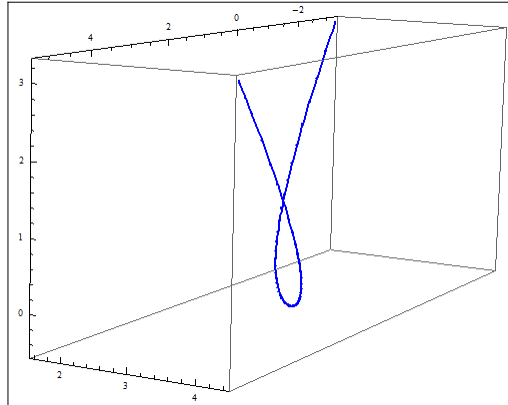


Figure 2. A second kind of null Cartan helix

Example 3.3. If we take $E_1 = (0,0,0)$, $E_2 = (\sqrt{2}, 0, 1)$, $E_3 = (0, 1, 0)$, $E_4 = (1, 0, \sqrt{2})$, $c_1 = -1$, $c = -\frac{1}{2}$ and $\varepsilon = 0$, Then we obtain third kind of null Cartan helix parameterized as

$$\gamma(s) = (\cos s + \sqrt{2}s, \sin s, \sqrt{2} \cos s + s).$$

The curve has the following Bishop curvatures:

$$k_1(s) = 1, k_2(s) = -\frac{1}{2} \tan \frac{s}{4}$$

The axis of the helix

$$V = \frac{1}{2}T_1 - \frac{1}{2} \tan \frac{s}{4} N_1 - \frac{1}{4} \tan \frac{s}{4} N_2.$$

The image of the helix illustrated in Figure 3.

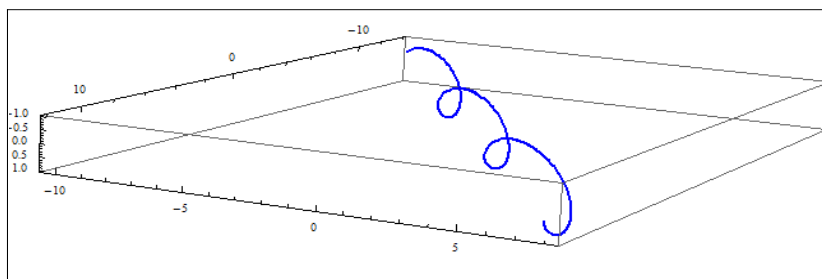


Figure 3. A third kind of null Cartan helix

REFERENCES

- [1] Barros, M., & Ferrandez, A. (2009). A conformal variational approach for helices in nature. J. Math. Phys. 50(10), 103529.

- [2] Barros, M., Ferrandez, A., Lucas, P., & Merono, M.A. (2001). General helices in the three-dimensional Lorentzian space forms. *Rocky Mt. J. Math.* 31(2), 373-388.
- [3] Barros, M. (1997). General helices and a theorem of Lancret. *Proc. Am. Math. Soc.* 125(5), 1503-1509.
- [4] Bejancu, A. (1994). Lightlike curves in Lorentz manifolds *Publ. Math. Debrecen*, 44 (1.2), 145-155.
- [5] Bishop, L.R. (1975). There is more than one way to frame a curve, *Amer. Math. Monthly.* 82(3), 246-251.
- [6] Bonnor, W.B. (1969). Null curves in a Minkowski space-time, *Tensor (N.S.)*, 20 (1969), 229-242.
- [7] Choi, J-H, Kim, Y-H. (2013). Note on null helices in E^3_1 , *Bull. Korean Math. Soc.*, 50 (3) (2013), 885-899.
- [8] Çöken, A.C., Ü. Çiftçi, Ü. (2005). On the Cartan curvatures of a null curve in Minkowski Spacetime, *Geom. Dedicata*, 114, 71-78.
- [9] Duggal, K.L., Jin, D.H. (2007). *Null Curves and Hypersurfaces of Semi-Riemannian Manifolds*, World Scienti.c, Singapore.
- [10] Duggal, K.L., Bejancu, A. (1996). *Lightlike Submanifolds of Semi-Riemannian Manifolds and Applications* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- [11] Ferrández, A., Giménez, A., P. Lucas, P. (2002). Null generalized helices in Lorentz.Minkowski spaces *Phys. A*, 35 (39), 8243-8251.
- [12] Ferrández, A. Giménez, A., Lucas, P. (2002). Geometrical particles models on 3D null curves, *Physics Letters B*, 543(3-4), 311-317.
- [13] Ferrández, A. Giménez, A., Lucas, P. (2007). Relativistic particles and the geometry of 4D null curves, *Journal of Geometry and Physics*, 57(10), 2124-2135.
- [14] Giménez, A. (2010). Relativistic particles along null curves in 3D Lorentzian space forms, *International Journal of Bifurcation and Chaos in Applied Sciences and Engineering*, 20(9), 2851-2859.
- [15] Grbović, M., Nesović, E. (2018). On the Bishop frames of pseudo null and null Cartan curves in Minkowski 3-space, *J Math Anal and Appl*, 461, 219-233.
- [16] Hughston, L.P., Shaw, W.T. (1987). Real classical strings., *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, 414, 415-422.
- [17] Hughston, L.P., Shaw, W.T. (1987). Classical strings in ten dimensions., *Proc. Roy. Soc. London. Ser. A*, 414, 423-431.
- [18] Hughston, L.P., Shaw, W.T. (1988). Constraint-free analysis of relativistic strings., *Classical Quantum Gravity*, 5, 69-72.
- [19] Shaw, W.T. *Twistors and strings.*, In *Mathematics and General Relativity* (Santa Cruz, CA, 1986), pages 337.363. *Amer. Math. Soc.*, RI, 1988.
- [20] Özdemir, Z. (2019). Null Cartan Curve Variations in 3D semi-Riemannian Manifold, Submitted to the journal.
- [21] Şahin, B., Kiliç, E., Güneş, R. (2001). Null helices in R^3_1 . *Differ. Geom. Dyn. Syst.*, 3 (2) (2001), 31-36.

- [22] Sakaki, M. (2010). Notes on null curves in Minkowski spaces Turkish J. Math., 34 (3), 417-424.
- [23] Özdemir, M., Ergin, A.A. (2008). Parallel frame of non-lightlike curves, Missouri J. Math. Sci. 20(2) (2008), 127.137.
- [24] Urbantke, H. On Pinl's representation of null curves in n dimensions., In Relativity Today (Budapest, 1987), pages 34.36. World Sci. Publ., Teaneck, New York, 1988.
- [25] Yampolsky, A., Oparity, A. (2019). Generalized helices in three-dimensional Lie groups, Turk J Math 43, 1447 – 1455.

Araştırma Makalesi - Research Article

Yeni Bir Veri Kümesi (RidNet) Kullanarak Kontrolsüz Ortamda Yüz İfadesi Tanımının Derin Öğrenme Yöntemleri ile İyileştirilmesi

Rıdvan ÖZDEMİR¹, Mehmet KOÇ^{2*}

Geliş / Received: 11/11/2019

Revize / Revised: 03/12/2019

Kabul / Accepted: 03/12/2019

ÖZ

Bu çalışmada, internette genel erişime açık görüntüler kullanılarak oluşturulan veri kümesi (RidNet) ile yedi farklı yüz ifadesi için derin öğrenme yöntemleri kullanılarak duygu tanıma işlemi yapılmıştır. Daha sonra AlexNet, GoogLeNet ve ResNet101 gibi literatürdeki tanınmış evrişimli sinir ağları mimarileri ile RidNet üzerinden transfer öğrenmesi yapılmıştır. Compound Facial Expressions of Emotion (CE) ve Static Facial Expressions in the Wild (SFEW) veri kümeleri test veri kümeleri olarak belirlenmiştir. Yapılan ilk deneysel çalışmalar ile en iyi sınıflandırma performansını gösteren evrişimli sinir ağı mimarisi belirlenmiştir. Bu evrişimli sinir ağı AffectNet, The Karolinska Directed Emotional Faces (KDEF) ve RidNet ile eğitilmiştir. AffectNet, KDEF ve RidNet ile eğitilmiş ağlar kontrollü ortamda oluşturulan veri kümesi (CE) ile test edildiğinde benzer sınıflandırma başarımları elde edilmiştir. Kontrolsüz ortamdaki test veri kümesinde (SFEW) ise RidNet ile eğitilen ağ diğer ağlara belirgin bir üstünlük sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler- Yüz İfadesi Tanıma, Derin Öğrenme, Transfer Öğrenmesi, Evrişimli Sinir Ağları.

¹İletişim: ridvan.ozdemir@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-8599-1709>)

Endüstriye Dayalı Mesleki Eğitim Uygulama ve Araştırma Merkezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik

^{2*}Sorumlu yazar iletişim: mehmet.koc@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-2919-6011>)

Elektrik Elektronik Mühendisliği, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik

Enhancing Facial Expression Recognition in the Wild with Deep Learning Methods Using a New Dataset: RidNet

ABSTRACT

In this study, emotion recognition process is performed by using deep learning methods for seven different facial expressions from the dataset (RidNet) which is created by using images that are publicly accessible from internet. Afterwards, transfer learning over RidNet is done with well-known convolutional neural network architectures such as AlexNet, GoogLeNet and ResNet101. Compound Facial Expressions of Emotion (CE) and Static Facial Expressions in the Wild (SFEW) datasets are determined to be used as test datasets. In the first experimental studies, convolutional neural network architecture with the best classification performance is determined. This convolutional neural network is trained using AffectNet, The Karolinska Directed Emotional Faces and RidNet. Similar classification performances are achieved when the AffectNet, KDEF, and RidNet-trained networks are tested with the dataset (CE) generated in a controlled environment. In the test dataset (SFEW) in an uncontrolled environment, RidNet-trained network gives a significant advantage over the other networks.

Keywords- Facial Expression Recognition, Deep Learning, Transfer Learning, Convolutional Neural Networks.

I. GİRİŞ

Yüz ifadeleri, insanların hislerini anlık olarak dışavurum biçimidir. Charles Darwin 1872'de yayımlanan kitabında, insanların ve hayvanların doğuştan sahip olduğu temel duygularının, tüm dünyada aynı anlama gelen, yüz ifadeleri ile dışa yansıtıldığını belirterek, yüz ifadelerinin evrenselliğinden bahsetmiştir. Görsel olarak nesne tanıma ve yüz ifadesine dayalı duyu tanıma problemlerinin çözümünde çok yüksek sayıda gizli katman içeren sinir ağları, bir başka deyişle, derin sinir ağları kullanımı son zamanlarda giderek artmıştır. Derin sinir ağları, sinir ağlarına göre birçok yönden daha gelişmiş olsa da sahip olduğu çok yüksek sayıdaki katman sebebiyle eğitim için büyük verilere ihtiyaç duyar.

Yüze dayalı duyu tanıma problemlerinin çözümünde derin öğrenme alanında gelişen son teknolojinin ancak makul yanıtlar verebileceği öngörülmektedir. Derin sinir ağları esnek öğrenme görevlerinde üstün çalışma kabiliyeti göstermektedir. Sinir ağlarının özellikle de derin sinir ağlarının eğitimiyle yüze dayalı duyu tanıma problemlerinin çözümü için öznelik tanıma ve çıkarımında gerekli olan süre ciddi bir oranda düşürülebilmektedir. Daha sonra bu ağları yeni veriler üzerinde de test ettiğimizde yüksek başarımlarına erişilebilir.

Derin sinir ağları mimarisinin bir alt kümesi olan evrişimli sinir ağları (ESA) bilgisayarlı görü ve derin öğrenme araştırmacıları tarafından geleneksel bir yöntem olarak benimsenmiştir. 2014 yılında nesne tanıma için düzenlenen ImageNet yarışmasında da ilk üç finalist evrişimli sinir ağları yaklaşımını kullanmışlardır. Bunlar arasından sınıflandırmada %6,66'lık hata oranına inmeyi başaran GoogLeNet mimarisi dikkat çekici bir başarıya ulaşmıştır [1,2]. GoogLeNet mimarisi, geri yayılım için çoklu kaynaklar ile birleştirilen, çoklu sınıflandırma yapıları kullanan, yeni çok-ölçekli bir yaklaşım kullanır. Bu mimari sayesinde geri yayılım uygulamasının giriş katmanına ulaşmadan önce bozulması sonucu oluşan birçok problemin de önüne geçilmesi sağlanır. Lin ve arkadaşları, boyut azaltan ilave katmanlar sayesinde GoogLeNet'in genişlik ve derinlikte önemli bir kayba uğramadan karmaşık ağ içinde ağ mimarisi ile fark yaratan bir yenilik getirmişlerdir [3]. Ağ içindeki küçük mikro ağlar mimarinin daha karmaşık kararlar verebilmesine imkân sağlamaktadır. AlexNet [4] gibi daha eski evrişimli sinir ağlarının da dikkat çekici başarımları vardır. AlexNet mimarisi temel olarak maksimum havuzlama katmanları ve doğrultulmuş lineer birimlerin yığın olarak birbirini takip ettiği, bu yığınların üstünde birkaç adet tam bağlı katmanların olduğu yapılardan oluşan evrişimli mimarilerdir. AlexNet, ILSVRC-2012 yarışmasında %15,3'lük en iyi 5 hata oranıyla (top 5 error rate) birinci olmuştur.

Yüzden duyu tanıma problemlerine çözüm üretmek adına AU-Aware adı verilen yeni bir derin sinir ağı mimarisi geliştirilmiştir [5]. AU-Aware mimarisinde katman yığınının en altı yüzün bütün bir sunumunu oluşturmak için kullanılan evrişimli ağlar ve maksimum havuzlama katmanları içermektedir. Kahou ve arkadaşları [6]'daki çalışmada video analizindeki yüze dayalı duyu tanıma problemini çözmek için birden fazla derin sinir ağı mimarisini birleştirmişlerdir. Bu ağ mimarileri şunları içermektedir: Videonun her bir karesine ayrı ayrı odaklanan AlexNet mimarisine benzer bir evrişimli sinir ağı, ses verisi ile eğitilmiş derin inanç (deep belief) ağı, insan davranışlarının zaman-mekansal özelliklerini modellemek için otokodlayıcılar ve kişinin ağızına odaklanan yüzeysel bir ağıdır. Evrişimli sinir ağı Toronto Face [7] adında özel bir veritabanı ile eğitilmiş ve ince ayarı ise AFEW veritabanı [8] üzerinden yapılarak, bağımsız verilerden oluşan AFEW veritabanı üzerinde verimliliği ölçüldüğünde %35,58'lik başarıma ulaştığı görülmüştür. 2013'deki EmotiW en yüksek başarımlar olan test setindeki %41,03 doğruluk oranı, beş mimarinin tekli bağımsız değişken ile birleştirilmesi sonucu elde edilmiştir. 2014 yılındaki yarışmada ise Riemann manifoldu üzerinde çoklu kernel yöntemi kullanarak test kümesi üzerinde %50,40 başarıma ulaşan çalışma [9] birinci olmuştur. Yapısal uzamsal kısıtlar dahilinde belirli yüz hareketlerini tespit edebilen bölüm tabanlı ayırt edici temsilini elde etmeye yarayan, şekil değiştirebilen hareket bölümlerine sahip ESA yöntemine ait kısıtlar ise [10]'da anlatılmıştır. İki adet poz verilerek oluşturulan CK+ ile MMI veri kümeleri ve spontane pozlar ile oluşturulmuş FERA veritabanı üzerindeki başarımların sonuçları video tabanlı yüzden duyu tanıma alanında en iyi sonuçlardan biri olmuştur. Jung ve arkadaşları ise ESA'nın iki farklı tipini kullanarak, ilk adımda görüntü yığınlarından zamansal görünüş özelliklerini çıkartıp sonraki aşamada ise yüzdeki zamansal nirengi noktalarından geometrik öznelik çıkartımı yapmışlardır [11]. Bu iki model birleştirilerek yeni bir metot geliştirilmiş ve yüzden duyu tanıma problemlerindeki başarımların performansı artırılmıştır.

Zhao ve arkadaşlarının sunduğu yöntem derin alan ve çok-etiketli öğrenme (deep region and multi-label learning) adında birleşik bir derin ağdır [12]. DRML önemli yüz alanlarını uyarmak için ileri beslemeli fonksiyon kullanan ve yüzün yapısal bilgilerini kaydetmek için eğitilmiş ağırlıkları zorlayan bir alan katmanıdır. Hasani ve Mahoor'un çalışmasında ise 3D Inception-ResNet mimarisi, video sekansları arasındaki farklı karelerden yüz görüntülerinin mekansal ilişkileri ve zamansal ilişkilerini beraber çıkartan bir LSTM birimi tarafından takip edilmiştir [13]. Ayrıca, yüzden ifade belirtmeye önemli bir katkısı olmayacak yüz bölgeleri yerine yüz bileşenlerinin önemini vurgulayacak, yüz nirengi noktaları da bu ağın girişleri olarak kullanılmıştır. Li ve Deng derin öğrenme yöntemlerinin duygu analizindeki başarımlarının kapsamlı bir şekilde incelemiştir [14]. Bunun dışında derin öğrenme yöntemleri kullanılarak duygu sınıflandırma problemine çeşitli çalışmalarda çözüm aranmıştır [15,16,17].

Sunulan çalışmada ise farklı yaş, ırk ve cinsiyetteki bireylerin, ağırlıklı olarak spontane pozlarından oluşan görüntüleri ile 7 farklı duygu durumu için bir veri kümesi meydana getirilmiştir. Bu veri kümesi, çeşitli anahtar kelimelerin internette aratılması ile bulunan genel erişime açık görsellerin özenle seçilmesi sonucunda oluşturulmuştur ve "RidNet" olarak adlandırılmıştır. Devamında ise bu yeni veri kümesi ile literatürün en çok kabul görmüş ESA mimarilerinden olan AlexNet, GoogLeNet ve ResNet101 ağları eğitilerek transfer öğrenmesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ağlar Compound Facial Expressions of Emotion (CE) ve Static Facial Expressions in the Wild (SFEW) veri kümeleri ile test edilerek başarımları ölçülmüştür. Bu sonuçlar incelenerek yüzden duygu tanıma uygulamaları için en başarılı ağ seçilmiştir. RidNet veri kümesinin başarıma katkısını ölçebilmek adına seçilen ağ AffecNet ve The Karolinska Directed Emotional Faces (KDEF) veri kümeleri ile de eğitilmiş sonra elde edilen ağlar CE ve SFEW veri kümelerinden oluşturulmuş test veri kümesi ile değerlendirilmiştir.

Çalışmanın katkıları şu şekilde özetlenebilir:

- İnternette erişime açık, farklı ortamlarda çekilmiş, yedi duyguyu içeren görüntülerden geniş bir veri kümesi oluşturulmuştur. Diğer veri kümelerinden farklı olarak, deneklerin yaş, cinsiyet ve ırkları bakımından oldukça zengindir.
- Bu veri kümesi ile eğitilen ESA'nın kontrolsüz ortamda elde edilen ve farklı duyguları içeren veri kümelerindeki sınıflandırma başarımları, literatürdeki eğitim için kullanılan veri kümelerine göre daha iyidir.

Bu çalışmanın 2. kısmında, kullanılan veritabanları ve derin öğrenme mimarileri hakkında kısa bilgiler verilmiş, ayrıca oluşturulan RidNet veritabanı anlatılmıştır. 3. kısmında yapılan deneyler hakkında ayrıntılı bilgiler verilmiştir. Son kısımda ise sonuçlar yorumlanmıştır.

II. MATERYAL VE METOTLAR

Yapılan çalışma için sırasıyla şu adımlar izlendi: İnternet üzerindeki, herkesin kullanımına açık görüntülerden yedi farklı yüz ifadesi için bir veri kümesi oluşturuldu. Elde edilen bu veri kümesi "RidNet" olarak isimlendirildi. Veri kümesindeki görüntülerdeki yüzleri tespit etmek için MATLAB ortamında Viola-Jones algoritması [18] uygulandı. Bu uygulamadan sonra veri kümesindeki görüntüler tekrar gözden geçirilerek, yüzün doğru tespit edilemediği görüntüler ayıklandı ve veri kümesinden çıkartıldı. Bu sayede görüntülerdeki yüz kısımları belirlenerek, 224×224 boyutlarında kare şeklinde kırıldı. Sadece yüz kısmından oluşan 224×224 boyutlarındaki bu görüntülere bazı görüntü işleme yöntemleri uygulanarak orijinal görüntülerin daha parlak ve keskin, daha karanlık ve keskin kopyaları elde edildi. Böylece Viola-Jones algoritması uygulanıp hatalı tespit edilen yüzler çıkartıldıktan sonra veri kümesinde kalan görüntü sayısı da 3 katına çıkartılmış oldu.

Veri kümesi, eğitim ve doğrulama veri kümeleri olmak üzere %80'e %20 oranında ikiye bölündü. Ayrıca eğitim ve doğrulama veri kümesindeki görüntülerden tamamen bağımsız olması adına CE veri kümesinden her farklı yüz ifadesi için 100'er adet görüntü seçilerek 700 görüntüden oluşan bir test veri kümesi oluşturuldu. Daha sonra elde edilen veri kümesi ile sırasıyla "AlexNet", "GoogLeNet" ve "ResNet-101" ağları üzerinden transfer öğrenmesi yapıldı. Yapılan deneysel çalışmalar sonucu en yüksek başarımla ulaşan ağın "ResNet-101" olduğu belirlendi. Sonraki adımda ise RidNet veri kümesi yüzden duygu tanıma uygulamalarında sıkça başvurulan, literatürde kabul görmüş AffectNet ve KDEF veri kümeleri ile kıyaslandı. Bunun için ResNet-101 ağı RidNet, AffectNet ve KDEF veri kümeleri ile ayrı ayrı eğitime tabi tutulup CE ve SFEW veri kümeleri kullanılarak başarımları test edildi.

A. Compound Facial Expressions of Emotion ve Static Facial Expressions in the Wild Veri Kümeleri

Compound Facial Expressions of Emotion (CE) veri kümesi 21 farklı duygu sınıfından oluşmaktadır. Bu 21 farklı duygu sınıfı için 230 farklı katılımcıdan örnek görüntüler alınmıştır. 7 temel duygu sınıfı yanısıra aynı anda iki duygunun da bulunduğu (örneğin mutlu-şaşkın duygularını göstermeye yarayan kasların birlikte kasılması sonucu oluşan ifade) örnek görüntüler de oluşturulmuştur [19]. CE veri kümesi ile oluşturulan test veri kümesine ait örnek görüntüler ise Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. CE test veri kümesinden örnek imgeler

Static Facial Expressions in the Wild (SFEW) veri kümesi sıradan bir veri kümesi değildir. Buradaki “in the Wild” koşulların kontrollü olmaması manasına gelmektedir. Duygu tanıma üzerine yapılan çalışmalarda çoğunlukla kontrollü bir ortamda (laboratuar veya benzeri gibi) elde edilmiş veri kümeleri kullanılmıştır. Kontrolsüz koşullarda iyi performans elde edebilmek için, kontrolsüz ortamlardan elde edilmiş etiketli verilere ihtiyaç vardır [20]. SFEW veri kümesi filmlerdeki video karelerinden seçilerek oluşturulduğu için çok farklı koşullara sahip örneklerden oluşmaktadır. Şekil 2’de SFEW test veri kümesine ait örnek görüntülerden bazıları verilmiştir.



Şekil 2. SFEW test veri kümesine ait bazı imgeler

B. RidNet Veri Kümesi

RidNet veri kümesini literatürdeki çoğu veri kümesinin aksine kontrollü ortamda poz verilerek değil çok değişken ortamdaki, farklı yaş, renk ve cinsiyetteki bireylerin çoğunlukla spontane pozlarından oluşmaktadır. Hatta görüntülerin bazılarında modelin kamera ile doğrudan göz teması yoktur. Bu durum eğitilen ağın kontrollü ortamda oluşturulmuş veri kümesi ile eğitilen ağlara göre gerçek hayattan alınan örneklerle yapılan testlerde daha başarılı olmasını sağlamaktadır. RidNet veri kümesindeki görseller internette herkesin erişimine açık görüntülerden belirli anahtar kelimeler ile yapılan aramalar sonucuna göre seçilmiştir [21]. Şekil 3’te eğitim veri kümesindeki farklı yüz ifadelerine ait örnek görüntüler verilmiştir. Bu görüntülerin mutlu, üzgün, sinirli, şarkın, korkmuş, iğrenmiş ve yalın yüz ifadelerine göre alt gruplara ayrılması ile sınıflar oluşturulmuştur. Veri kümesinde her bir sınıf için küçük kenarı en az 240 piksel olacak şekilde görüntüler seçilmiştir. Yüz ifadelerine ait görüntü sayıları Tablo 1’de gösterilmiştir.

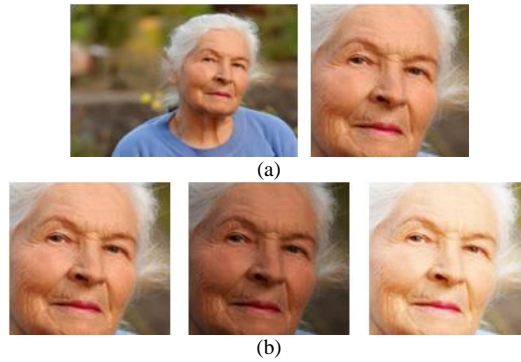


Şekil 3. RidNet veri kümesine ait örnek imgeler

Tablo 1. Yüz ifadelerine ait görüntü sayıları

İfade	Sinirli	İğrenme	Korkmuş	Mutlu	Yalın	Üzgün	Şaşkın	Toplam
Sayısı	591	712	591	586	575	561	600	4216

Veri kümesi RGB formatındaki toplam 4216 görüntüden meydana gelmektedir. İmgelere Viola-Jones algoritması uygulandıktan sonra hatalı bulunun yüzlerin bulunduğu veya hiç yüzün bulunmadığı görüntüler kontrol edilip elenmiştir. Görüntü ön-işleme işlemleri görüntünün tamamına uygulanmak yerine, Viola-Jones algoritması [18] ile yüz kısmı belirlendikten sonra sadece bu bölgeye uygulanmıştır. Viola-Jones algoritması görüntüdeki yüzü belirlemek için dikdörtgen özellikleri kullanmakta, bu sayede oldukça hızlı çalışmasının yanı sıra yüksek oranda doğru sonuçlar da vermektedir [18]. RidNet veri kümesindeki görüntü sayısını arttırmak için görüntü ön-işleme uygulamaları ile daha parlak ve keskin kopyaları oluşturularak veri kümesinin genişletilmesi sağlanmıştır. Böylece toplamda 10989 görüntüye sahip sadece kırılmış yüzlerden oluşan bir veri kümesi elde edilmiştir. Daha sonra bu veri kümesi ağır eğitimi sırasında %80 - %20 oranında, eğitim ve doğrulama veri kümesi olarak ayrılmıştır. Yani, görüntülerin 8791 tanesi eğitim, 2198 tanesi ise doğrulama kümelerinde kullanılmıştır. Bu işlemin ardından her bir görüntü 224×224 olacak şekilde yeniden boyutlandırılmıştır. Şekil 4-(a)'da örnek bir görüntü ve Viola-Jones algoritması ile bu görüntüde bulunan yüz bölgesinin kırılmış hali gösterilmiştir. Şekil 4-(b)'de ise bulunan yüz bölgesinin orijinal hali ve filtrelerin uygulanması ile elde edilen varyasyonları gösterilmektedir.



Şekil 4. Yüz görüntüsünden (a) yüz bölgesinin tespiti, (b) yüz bölgesinin çeşitli filtreler kullanılarak çoğaltılması

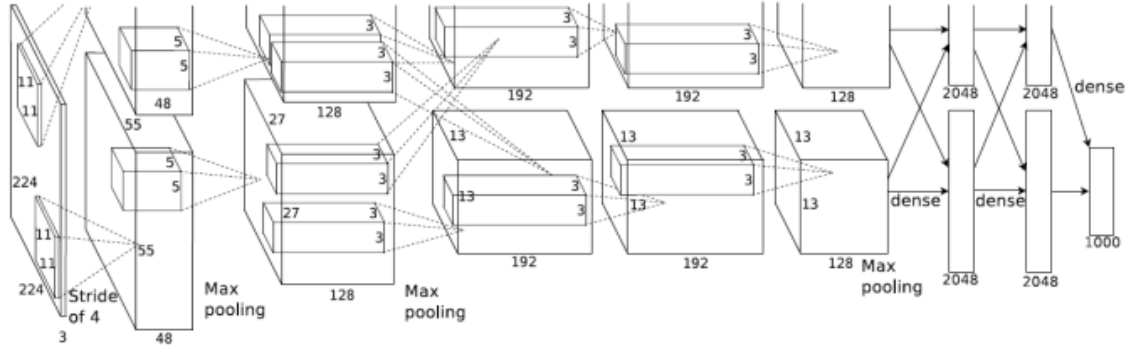
C. Evrişimli Sinir Ağları

ESA bilgisayarlı görü uygulamalarında kullanılmak üzere geliştirilmiş çok katmanlı yapay sinir ağlarının özel bir modelidir. Yapısında evrişim (convolution), ortaklama (pooling) ve tam bağlı (fully connected) gibi, kendine özgü görevleri olan ayrı katmanları barındırır. Bunlar birbirini takip edecek şekilde dizilerek ESA oluşturulur. Bu yapının ilk kısımlarında öznetelik çıkartım işlemleri gerçekleştirilirken sınıflandırma işlemi ise son katmanlarda gerçekleşir [22].

1) *AlexNet*: 2012 yılında düzenlenen ImageNet yarışmasını, o zaman kadarki en düşük hata oranı olan %26,2'yi %15,4'e indiren AlexNet kazanmıştır. AlexNet üzerinde, 60 milyon parametre ve 650 bin nöron bulunmaktadır. Ağ yapısı, bazılarının sonunda maksimum ortaklama (max-pooling) bulunan beş evrişimli katman ve üç tam bağlı katman ile bunların sonunda bulunan 1000 yollu bir eşiksiz en büyük işlev (softmax) fonksiyonundan oluşmaktadır [4]. AlexNet mimarisi Şekil 5'te verilmiştir.

2) *GoogLeNet*: 2014 yılında düzenlenen "The ImageNet Large Scale Visual Recognition Challenge" (ILSVRC) yarışmasında %6,66 ile en düşük hata oranını sağlayarak birinci olmuştur. Ağın çıktılarının tekrar daha önceki ağa giriş olarak uygulanması ile ağ içinde ağ yapısı elde edilir. Bu yapı sebebi ile daha kompleks bir mimari oluşmuştur. 1×1 'lik filtreler sayesinde parametre sayısı 10 kat azalmıştır. GoogLeNet 22 adet katmandan oluşmaktadır [23].

3) *ResNet-101*: ResNet 2015 yılında düzenlenen ILSVRC yarışmasında %3,37 ile en düşük hata oranını sağlayarak birinci olmuştur. ResNet, 101 adet katmandan oluşmaktadır. ResNet'te katmanlar arasında yapılan atlama işlemine ResBlock ismi verilir. ResBlock sayesinde bir önceki katmanda bir şey öğrenilirse bile eski katmandaki bilgiyi yeni katmana uygulanarak model daha güçlü hale getirilir. Böylece gradyan silinmesi problemi de ResBlock ile çözülmüş olur. Optimizasyon algoritması olarak eğitim düşümü kullanılır [24].



Şekil 5. AlexNet CCN mimarisinin temsili bir gösterimi [4].

4) *Transfer Öğrenmesi*: Büyük bir veri kümesi modelinden öğrenilmiş ağırlıkların alındığı ve bunların çeşitli sabit katmanlara uygulandığı, kalan katmanların tekrar eğitildiği veya ağın ince ayarının (fine tuning) yapıldığı, yaygın olarak kullanılan bir derin öğrenme tekniğidir [25].

ESA yapısı oluştururken eğitim için bir veri kümesine ihtiyaç duyulur ve bu veri kümesi yeteri kadar büyük değilse oluşturulan ağ teste tabi tutulduğunda düşük bir doğruluk oranı verir. Bu durumda eğitim veri kümesinin büyütülmesi gerekir. Fakat bazı durumlarda bu mümkün değildir ve sınırlı sayıda etiketli eğitim verisi ile çalışmak gerekebilir. Bu koşullarda en iyi doğruluk derecesine sahip sonuçların transfer öğrenmesi ile elde edildiği görülmüştür. Yani transfer öğrenmesi, küçük veri kümeleri ile yüksek doğruluk derecesine sahip sonuçlar alınmasını sağlayabilir.

III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

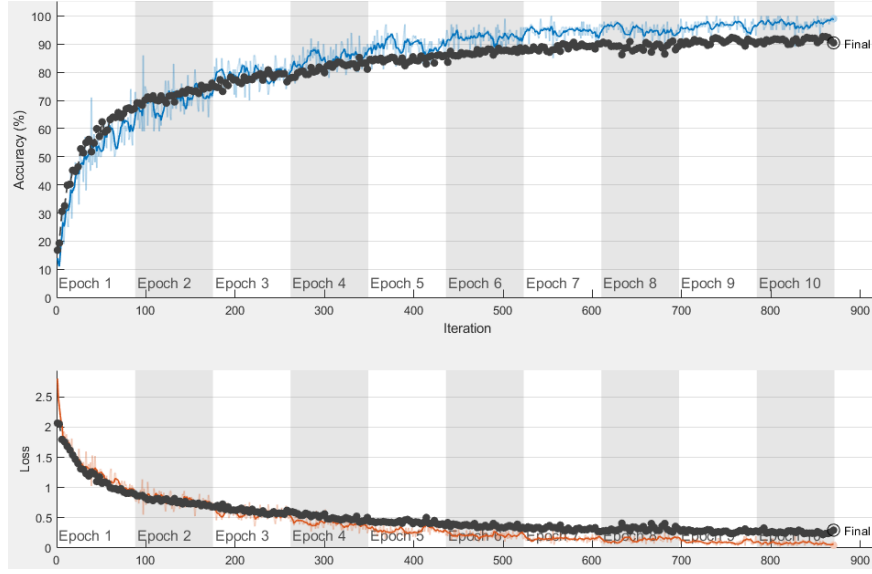
Yapılan çalışmaların ilk kısmında, RidNet veri kümesi ile AlexNet, GoogLeNet ve ResNet-101 mimarileri üzerinden transfer öğrenmesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen ağların performansı CE veri kümesi ile ölçülmüş nihayetinde de en başarılı olan ağ bulunmuştur. İkinci kısımda ise yapılan deneysel çalışmalar sonucu saptanan en başarılı ağ RidNet, AffectNet, KDEP veri kümeleri ile eğitilmiş ve elde edilen ağ yine bağımsız test veri kümelerinde sınanarak ortaya çıkan sonuçlara dayalı bazı analizlerde bulunulmuştur.

Tablo 2. AlexNet, GoogLeNet, ResNet-101 ağlarının eğitim sonuçları

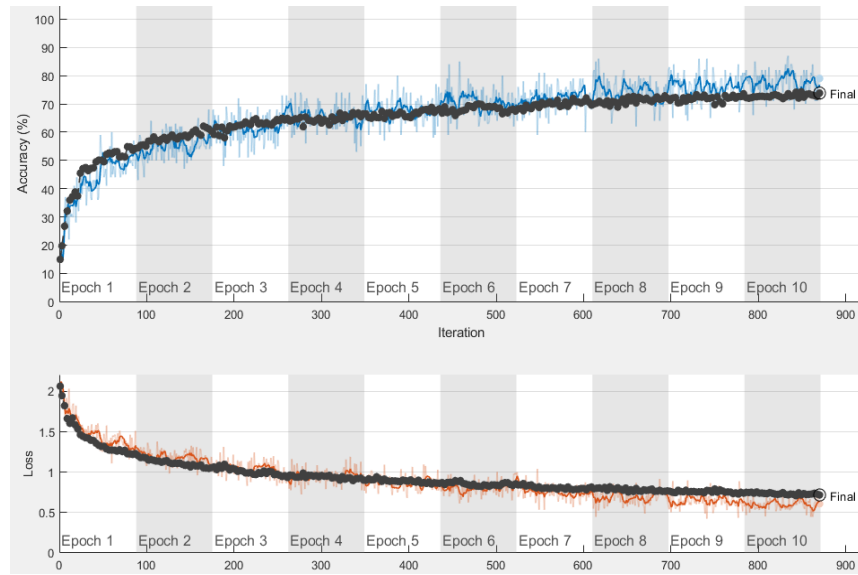
ESA	Küçük Yığın	Döngü	Öğrenme Oranı	Doğrulama Frekansı	Eğitim Zamanı(dk)	Doğrulama Başarımı(%)	Test Başarımı(%)
AlexNet	10	6	0,001	30	106	82,43	57,14
AlexNet	100	10	0,001	3	176	90,44	61,29
AlexNet	10	6	0,001	3	606	88,76	49,29
GoogLeNet	100	10	0,001	3	480	73,83	44,14
GoogLeNet	10	6	0,003	30	162	71,37	43,43
GoogLeNet	64	6	0,001	3	273	70,14	42,71
ResNet101	16	6	0,001	30	993	92,49	60,0
ResNet101	10	6	0,003	3	8342	94,9	63,57

A. RidNet Veri Kümesi ile Eğitilen Evrişimli Sinir Ağlarının Kıyaslanması

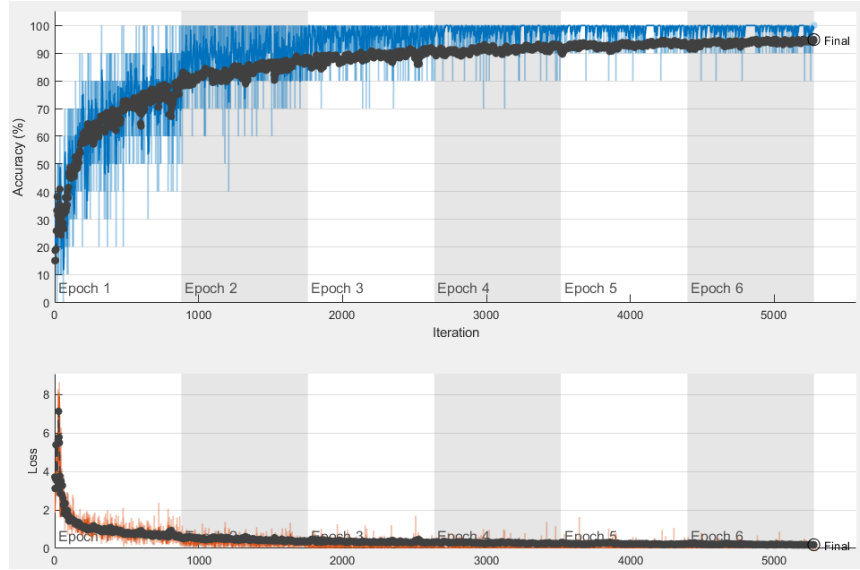
RidNet veri kümesi %80 eğitim ve %20 doğrulama veri kümesi olarak ikiye bölünmüş ve AlexNet, GoogLeNet, ResNet-101 mimarileri üzerinden transfer öğrenmesi gerçekleştirilmiştir. Her ağın eğitimi için kullanılan parametre değerleri ve elde edilen başarımlar sonuçları Tablo 2’de sunulmuştur. Deneysel çalışmaların bu aşamasında toplamda 8 farklı eğitim yapılmıştır. Yapılan ilk 3 eğitimde AlexNet mimarisi kullanılırken ilk eğitimde 10 olan küçük yığın (mini batch) ölçüsü ikinci eğitimde 100’e, 6 olan döngü (epoch) sayısı 10’a çıkartılırken doğrulama sıklığı (validation frequency) da 30’dan 3’e çıkarılmıştır. Daha sonraki eğitimde ise ilk eğitimdeki parametrelerin hepsi aynı kalırken sadece doğrulama frekansı artırılmıştır. AlexNet mimarisi üzerinden yapılan transfer öğrenmesinde en yüksek test doğruluğuna %61,29 ile 2. eğitimdeki parametreler kullanılarak ulaşıldığı görülmüştür. Sonraki adımda ise yapılan eğitimlerde GoogLeNet mimarisi kullanılmış küçük yığın ölçüsü, döngü sayısı ve öğrenme oranı gibi parametreler değiştirilmesine rağmen test doğruluk yüzdelerinde belirgin farklar ortaya çıkmamıştır. Son iki eğitimde ise ResNet-101 mimarisi kullanılmış eğitim parametrelerinde yapılan değişiklikler ile test doğruluk oranı %60’tan %63,57’ye çıkartılmış. Yapılan bütün eğitimlerde fonksiyon olarak moment ile rastgele gradyan inişi (Stochastic Gradient Descent with Momentum, SGDM) kullanılmıştır. Gerçekleştirilen eğitimler toplamda 11138 dakika yani yaklaşık olarak 185 saat sürmüştür. Küçük yığın ölçüsüne bağlı olarak değişen iterasyon sayısı ve doğrulama sıklığı eğitim süresine etki eden en büyük etkenler iken ağın sahip olduğu katman sayısı da bu süreye etki etmektedir. Deneysel Intel Core i7-4510U CPU @ 2.00 GHz işlemci, 8 GB RAM ve Nvidia Geforce 840M ekran kartına sahip bir dizüstü bilgisayarda gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda en yüksek başarıma sahip ağın %94,9 eğitim ve %63,57 test ile ResNet-101 olduğu görülmüştür. Diğer ağlar ile yapılan çalışmaları incelendiğinde, AlexNet, %90,44 doğruluk oranına ulaşırken test veri kümesindeki başarımının %61, GoogLeNet ise, %73,83 doğruluk oranına ulaşırken test veri kümesindeki başarımının ise %44 olduğu görülmüştür.



Şekil 6. AlexNet ağının RidNet ile eğitimi

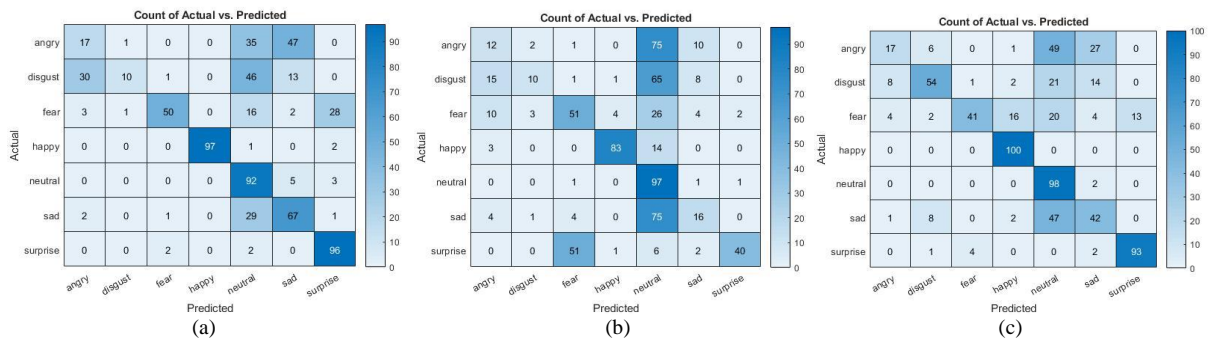


Şekil 7. GoogLeNet ağının RidNet ile eğitimi



Şekil 8. ResNet-101 ağının RidNet ile eğitimi

Şekil 6 incelendiğinde AlexNet ağının eğitimi sırasında her iterasyonda elde edilen başarımlar ve kayıpların grafikleri görülmektedir. Grafikte detaylı olarak baktığımızda ilk döngüde ağın hızlı bir şekilde öğrenme işleminin gerçekleştiği daha sonra ise 6. döngüye kadar yavaşta olsa öğrenme işleminin devam ettiği, kalan diğer döngüler boyunca ise belirgin bir artış olmadığı görülmektedir. Doğrulama veri kümesinin belirli frekanslar ile karıştırılması sonucu grafikte inişler ve çıkışlar olduğu görülmektedir. Bu da ağın öğrenmeye devam ettiğini göstermektedir. Şekil 7'de GoogLeNet ağının eğitimi sırasında her iterasyonda elde edilen başarımlar ve kayıpların grafikleri görülmektedir. Grafikten AlexNet'e oranla daha yavaş bir öğrenme sürecinin gerçekleştiği 5. döngüden sonra da belirgin bir artış olmadığı görülmektedir. Şekil 8'de ResNet-101 ağının RidNet ile eğitime ait başarımlar ve kayıpların grafikleri verilmiştir. Grafikten en başarılı eğitimin ResNet-101 ağı ile gerçekleştirildiği görülmektedir. İlk döngü sonunda %80 oranında bir başarımlar yakalandığı 3. döngüden sonra ise başarımlar oranında belirgin bir artış olmadığı görülmektedir.



Şekil 9. Test veri kümesinin hata matrisleri; a) AlexNet, b) GoogLeNet, c) ResNet-101

Şekil 9-(a)'da AlexNet ile test veri kümesinde yapılan sınıflandırma işlemi sonucunda elde edilen hata matrisi görülmektedir. Burada en başarılı tahminlerin mutlu ifadesi için yapıldığı görülürken en başarısız durum ise sinirli ifadesinde elde edilmiştir. En çok tahminde bulunulan ifadenin ise yalnız olduğu ve iğrenme ve sinirli ifadelerinin yalnız olarak yanlış sınıflandırıldığı görülmektedir. Eğitim veri kümesindeki görüntülere bakıldığında bu durumun sebebinin, yalnız ifadesi ile sinirli ifadesinin kaşların çatılması dışında benzer olması olduğu söylenebilir. Benzer şekilde iğrenme durumunda da sadece dudakların aldığı şekil değişmektedir. Şekil 9-(b)'de ise GoogLeNet ile test veri kümesinde yapılan sınıflandırma işlemi sonucunda elde edilen hata matrisi görülmektedir. Burada en başarılı tahminlerin yalnız ifadesi için yapıldığı görülürken en başarısız durum ise

iğrenme ifadesinde elde edilmiştir. Hemen devamında Şekil 9-(c)'de ise ResNet-101 ile test veri kümesinde yapılan sınıflandırma işlemi sonucunda elde edilen hata matrisi görülmektedir. Burada en başarılı tahminlerin %100 başarımla ifade için yapıldığı görülürken ne başarısız durum ise %17 başarımla ifade edilmiştir.

B. RidNet ile Diğer Veri Kümelerinin Kıyaslanması

Yapılan deneysel çalışmalarda en başarılı ağ olarak tespit edilen ResNet-101'e RidNet'ten sonra, AffectNet ve KDEF veri kümeleri ile de ayrı ayrı transferi öğrenmesi yapılmıştır. Daha sonra eğitilen yeni ağ CE ve SFEW veri kümeleri ile test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3'de görülebilir.

Tablo 3. Veri kümelerinin kıyaslanması

Veri Kümesi	Boyut	Küçük Yığın	Döngü	Öğr. Oranı	Doğ. Oranı	Eğitim Süresi	Doğruluk(%)	CE Test(%)	SFEW Test(%)
RidNet	10089	16	6	0,001	30	993	92,49	60	34,13
KDEF_FER	7341	16	6	0,001	30	584	96,46	79,86	11,98
AffectNet	17500	16	6	0,001	30	2072	86,86	66,86	22,16

KDEF veri kümesi ile ResNet-101 ağı eğitildiğinde doğrulama veri kümesinde %96,46 doğruluk oranına CE veri kümesi ile oluşturulan test veri kümesi üzerinde yapılan tahminlerde ise %79,86, SFEW veri kümesi ile yapılan tahminlerde ise %11,98 başarıma ulaşılmıştır. AffectNet veri kümesi ile ResNet-101 ağı eğitildiğinde doğrulama veri kümesinde %86,86 doğruluk oranına CE veri kümesi ile oluşturulan ters veri kümesi üzerinde yapılan tahminlerde ise %66,86, SFEW veri kümeleri ile yapılan tahminlerde ise %22,16 başarıma ulaşılmıştır. RidNet veri kümesi ile eğitilen ResNet-101 ağı ise doğrulama veri kümesinde %92,49 ile doğru tahminde bulunurken, CE test veri kümesinde %60, SFEW test veri kümesinde ise %34,13 doğru tahminde bulunmuştur. Yapılan kıyaslamalar sonucu SFEW test veri kümesinde en başarılı ağın RidNet veri kümesi ile eğitilen ağ olduğu görülmektedir.

IV. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Literatür incelendiğinde yüzden duygu tanıma çalışmalarında kullanılan veri kümelerinin büyük çoğunluğunun kontrollü ortamlarda oluşturulduğu görülmektedir. Kontrollü ortamda oluşturulan veri kümesi ile eğitilen ESA'ların gerçek hayattaki uygulamalarda test veri kümelerindeki kadar başarılı olamadığı görülmektedir. Bu durumda alışlagelmiş veri kümelerinden farklı olarak daha gerçekçi görüntü örneklerine sahip veri kümesi ihtiyacı doğmaktadır. RidNet adı verilen, internette belirli anahtar kelimelerin aratılması ile elde edilen görüntülerden oluşan veri kümesi ile bu ihtiyaç giderilmeye çalışılmıştır. Daha sonra RidNet ile AlexNet, GoogLeNet ve ResNet-101 mimarileri üzerinde transfer öğrenmesi gerçekleştirilmiştir. Eğitimlerin tamamlanmasının ardından bağımsız test veri kümesi üzerinde en iyi sonuçlara ResNet-101 ile ulaşılmıştır. Fakat sahip olduğu 101 katman sebebiyle ResNet için uygulanan eğitim sürelerinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. (Aynı parametreler ile AlexNet'ten 13 kat daha fazla.)

İkinci aşamada ise en başarılı ağ olarak belirlenen ResNet-101 ile eğitim veri setlerinin başarıma etkisi incelenmiştir. Stüdyo ortamında durağan görüntülerden oluşan CE veri kümesinin test için kullanıldığı ilk aşamada, KDEF veri kümesi ile eğitilen Resnet-101 ağının en başarılı sonuçları aldığı görünürken, en iyi ikinci sonuç ise AffectNet ile eğitilen ağda elde edilmiştir. CE test veri kümesi için sonuçlara baktığımızda KDEF, RidNet'ten %33 daha başarılı sonuçlar verirken, AffectNet de %11 daha başarılı sonuçlar vermiştir. Bunun sebebi KDEF eğitim veri kümesinde bulunan görüntülerin de stüdyo koşullarında çekilen durağan görüntüler olması şeklinde yorumlanabilir. AffectNet eğitim veri kümesinde ise RidNet'te olduğundan %73 daha fazla görüntü vardır. Eğitim veri kümesinde ne kadar fazla görüntü olursa ağın daha başarılı sonuçlar verme ihtimali de o kadar artar. AffectNet'in daha başarılı sonuçlar vermesi de böyle yorumlanabilir.

SFEW veri kümesi ile yapılan test sonuçlarına bakıldığında ise RidNet ile eğitilen ağın en başarılı sonuçları verdiği görülmektedir. Bu sonuçlar KDEF'e göre %184, AffectNet'e göre ise %54 daha iyidir. SFEW

veri kümesi görüntüleri filmlerden alınan akan görüntüler olduğu için sınıflandırılması daha zordur. Stüdyo ortamındaki görüntülerden oluşan veri kümeleri ile eğitilen ağların performansının düşük olmasının sebebi budur. Ayrıca kendisinden %73 daha büyük bir veri kümesi olan AffectNet'e göre RidNet'in %54 daha iyi doğruluk oranına ulaşması veri kümesindeki örneklerin nitelikli, çeşitliliği zengin olan görüntülerden oluştuğunu göstermektedir. Literatüre baktığımızda SFEW veri kümesi ile yapılan yarışmalarda birincilerin %35,9 civarında doğruluk oranına ulaştığı düşünülürse RidNet'in yapılacak düzenleme ve genişletme işlemleri ile %34 başarı oranını bu değerlerin üstüne çıkartma ihtimali oldukça yüksektir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, 2019-01.BŞEÜ.03-05 nolu bilimsel araştırma projesi tarafından kısmi olarak desteklenmektedir. Yazarlar, Prof. Dr. Atalay Barkana'ya yapıcı yorum ve önerilerinden dolayı teşekkür etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Szegedy, C., Liu, W., Jia, Y., Sermanet, P., Reed, S., Anguelov, D., Erhan, D., Vanhoucke, V., & Rabinovich, A. (2014). *Going deeper with convolutions*. arXiv preprint arXiv:1409.4842.
- [2] Russakovsky, O., Deng, J., Su, H., Krause, J., Satheesh, S., Ma, S., Huang, Z., Karpathy, A., Khosla, A., Bernstein, M., Berg, A.C., & Li, F.-F. (2014). *Imagenet large scale visual recognition challenge*. arXiv preprint arXiv:1409.0575.
- [3] Lin, M., Chen, Q., & Yan, S. (2013). *Network in network*. arXiv preprint arXiv:1312.4400.
- [4] Krizhevsky, A., Sutskever, I., & Hinton, G.E. (2012). *Imagenet classification with deep convolutional neural networks*. 25th International Conference on Neural Information Processing Systems - Volume 1, 1097–1105.
- [5] Liu, M., Li, S., Shan, S., & Chen, X. (2013) *Au-aware deep networks for facial expression recognition*. 10th IEEE International Conference and Workshops on Automatic Face and Gesture Recognition (FG), 1–6.
- [6] Kahou, S.E., Pal, C., Bouthillier, X., Froumenty, P., Gulcehre, C., Memisevic, R., Vincent, P., Courville, A., Bengio, Y., Ferrari, R.C., et al. (2013). *Combining modality specific deep neural networks for emotion recognition in video*. In Proceedings of the 15th ACM on International Conference on Multimodal Interaction, 543–550.
- [7] Susskind, J.M., Anderson, A.K., & Hinton, G.E. (2010). *The toronto face database*. Technical report, UTML TR 2010-001, University of Toronto.
- [8] Dhall, A., Goecke, R., Joshi, J., Wagner, M., & Gedeon, T. (2013). *Emotion recognition in the wild challenge 2013*. In Proceedings of the 15th ACM on International Conference on Multimodal Interaction, 509–516.
- [9] Liu, M., Wang, R., Li, S., Shan, S., Huang, Z., & Chen, X. (2014) *Combining multiple kernel methods on riemannian manifold for emotion recognition in the wild*. In Proceedings of the 16th International Conference on Multimodal Interaction, 494–501.
- [10] Liu, M., Li, S., Shan, S., Wang, R., & Chen, X. (2014). *Deeply learning deformable facial action parts model for dynamic expression analysis*. In Computer Vision–ACCV 2014, 143–157.
- [11] Jung, H., Lee, S., Yim, J., Park, S., Kim, J. (2015). *Joint fine-tuning in deep neural networks for facial expression recognition*. In Proceedings of the IEEE International Conference on Computer Vision, Santiago, Chile, 2983–2991.

- [12] Zhao, K., Chu, W.S. & Zhang, H. (2016). *Deep region and multi-label learning for facial action unit detection*. In Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, Las Vegas, NV, USA, 3391–3399.
- [13] Hasani, B., Mahoor, M.H. (2017). *Facial expression recognition using enhanced deep 3D convolutional neural networks*. In Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition Workshops, Hawaii, HI, USA, 1–11.
- [14] Li, S. & Deng, W. (2018) Deep facial expression recognition: A survey. arXiv preprint arXiv:1804.08348.
- [15] Zeng, N., Zhang, H., Song, B., Liu, W., Li, Y. & Dobaie, A.M. (2018) *Facial expression recognition via learning deep sparse autoencoders*. Neurocomputing, 273, 643–649.
- [16] Oterdout, N., Kacem, A., Daoudi, M., Ballihi, L. & Berretti, S. (2018) *Deep covariance descriptors for facial expression recognition*. 29th British Machine Vision Conference.
- [17] Li, D., Li, Z., Luo, R., Deng, J. & Sun, S. (2019) *Multi-Pose Facial Expression Recognition Based on Generative Adversarial Network*. IEEE Access, 7, 143980-143989.
- [18] Viola, P., & Jones, M.J. (2004). *Robust Real-Time Face Detection*. International Journal of Computer Vision, 57(2), 137-154.
- [19] Du, S., Tao, Y., & Martinez, A.M. (2014). *Compound facial expressions of emotion*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 111(15), E1454–E1462.
- [20] Dhall, A., Murthy, O.R., Goecke, R., Joshi, J., & Gedeon, T. (2015). *Video and image based emotion recognition challenges in the wild: Emotiv 2015*. International Conference on Multimodal Interaction, 423–426.
- [21] Adobe Stock, <https://stock.adobe.com/>, (Erişim tarihi: 08.05.2019).
- [22] Aydilek, İ.B. (2017). *Approximate estimation of the nutritions of consumed food by deep learning*. International Conference on Computer Science and Engineering (UBMK), 160-164.
- [23] Szegedy, C., Liu, W., Jia, Y., Sermanet, P., Reed, S., Anguelov, D., Erhan, D., Vanhoucke, V., & Rabinovich, A. (2015). *Going deeper with convolutions*. IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, 1–9.
- [24] He, H., Zhang, X., Ren, S., & Sun, J. (2016). *Deep residual learning for image recognition*. IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, 770–778.
- [25] Savoiu, A., & Wong, J. (2017). *Recognizing Facial Expressions Using Deep Learning*.

Araştırma Makalesi - Research Article

Ellajik Asidin İnsan Akciğer Kanseri Üzerine Antiproliferatif Etkinliklerinin İn Vitro Araştırılması

Emre ÇÖMLEKÇİ¹, Canan VEJSELOVA SEZER², Hüseyin İZGÖRDÜ³, Hatice Mehtap KUTLU^{4*}

Geliş / Received: 01/08/2019

Revize / Revised: 21/08/2019

Kabul / Accepted: 23/08/2019

ÖZ

Akciğer kanseri dünyada yüksek ölüm oranlarına sahip olan bir kanser türüdür. Bitkilerde doğal olarak bulunan polifenollerin antioksidan özellikleri bilinmektedir. Polifenoller biyolojik aktiviteleri, besinsel ve antioksidan değerleri sebebiyle araştırmalarda yer almıştır. Ellajik asit çilek, kıvılcık, ceviz, nar ve ahududu gibi birçok meyvede bulunan doğal bir bileşiktir. Ellajik asit antioksidan özellikleri ile bilinen ve insan vücudunu zararlı serbest radikallerden koruyan bir bileşiktir. Bu çalışmada ellajik asit birçok kanser hücresi üzerinde hücre büyümesini baskılama özelliğinden dolayı akciğer kanseri A549 hücrelerinde hücre ölümünü tetiklemek amacıyla kullanılmıştır. A549 hücrelerine ellajik asidin sitotoksik etkilerini araştırmak için MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5 diphenyl-2H-tetrazolium bromide) tekniği kullanılmıştır. Buna ilaveten ince yapısal ve morfolojik değişiklikler TEM ve konfokal mikroskopi teknikleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Sitotoksikite test sonuçları uygulama dozunun artması ile hücre canlılığının düştüğünü göstermiştir ve morfolojik ve ince yapısal analizler bu ajanın sitotoksitesini kromatin yoğunlaşması, membran tomurcuklanması, krista kaybı gibi apoptotik göstergeler olarak değerlendirilen değişikliklere yol açarak gerçekleştirdiğini göstermiştir. Sonuçlarımıza dayanarak ellajik asit farklı kanser hücrelerinde kanser tedavisinde alternatif bir tedavi ajanı geliştirmek amacıyla daha ileri araştırmalar için önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler- A549, ellajik asit, akciğer kanseri, TEM, konfokal.

^{4*}Corresponding author e-mail: hmkutlu@eskisehir.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-8816-1487>)

³E-Mail: huseyinizgordu@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-1377-2988>)

² E-Mail: cananveyselova@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-3792-5993>)

¹ E-Mail: emrecomlekci26@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-7597-0381>)

⁴Eskisehir Technical University, Faculty of Science, Department of Biology, Eskişehir, Turkey

In Vitro Assessment of Anti-Proliferative Activities of Ellagic Acid on Human Lung Cancer

ABSTRACT

Lung cancer is a cancer type with high mortality rates in the world. Polyphenols found naturally in plants are known for their antioxidant properties. Polyphenols are studied due to their biological activity and nutritional antioxidant potential. Ellagic acid is a natural compound contained in many plants like strawberry, cranberry, walnut, pomegranate and raspberry. Ellagic acid is known for its antioxidant properties and protects the body from harmful free radicals. In this study, due to its potential to suppress cell growth in many cancer cells, ellagic acid, was used to stimulate cell death in lung cancer cells, A549. Cytotoxic effects of ellagic acid on A549 cells were determined by MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5 diphenyl-2H-tetrazolium bromide) technique. Moreover, ultrastructural and morphological changes were evaluated with TEM and confocal microscopy techniques. Cytotoxicity test results showed that the percentages of viability decreased by an increase in the applied dose and morphological and ultrastructural analyzes showed that the cytotoxicity of this agent caused changes as chromatin condensation, membrane blebbing, loss of cristae that are considered as clear apoptosis signes. Based on our results ellagic acid may be recommended for further research on different types of cancer in order to find an alternative agent for cancer treatment.

Keywords- *A549, ellagic acid, lung cancer, TEM, confocal.*

I. INTRODUCTION

Lung cancer is the most prevalent and mortal cancer in the world. The percentage of 85 of lung cancer incidence belongs to non-small cell lung cancer type (NSCLC). Therefore, it is crucial to develop reliable and efficient curing approach and therapeutics to treat this cancer type in order to suggest life prolonging and pain ameliorative option to the sufferers [1]. Recently, there has been an increase in the use of plant-based compounds in new developments for prevention or therapy of various cancers due to their antioxidant roles. Flavonoids and phenolic acids of plant compounds are reported to play a vital role in prevention and treatment of many human diseases [2]. Phenolic compounds belong to plant derivatives comprising an aromatic ring with functional groups and hydroxyl groups in their chemical structure. Lignans, phenolic acids, stilbenes and flavonoids are most experimented groups of compounds. Of these, phenolic acids and flavonoids are important as antioxidants [3].

Ellagic acid is described as a phenolic compound derived from leaves, fruits and seeds of various plants such as jaboticaba, walnut, myrobalan, great burnet, pomegranate. Ellagic acid can be formed by hydrolysis of secondary metabolites of plants-ellagitannins. Antiinflammatory and antioxidant properties of ellagic acid are known in many cancer cells. Furthermore, many studies have shown that ellagic acid extracts of plants have a growth-suppressing effect on cells of different cancer types [4].

Recent studies on cancer research reported the antitumor, antiproliferative, cell cycle suppressing, proapoptotic, anti-metastatic and anti-angiogenic activities on ellagic acid on a variety of cancer cell lines. Despite these biological activities of ellagic acid on human non-small cell lung cancer (A549) has not been known in details yet and remain unclear [5]. Thus, herein it is aimed to investigate the cytotoxic and anti-proliferative activities of ellagic acid on human lung cancer *in vitro*, together with the possible ellagic acid-derived alterations in the cell structure.

II. EXPERIMENTAL STUDY

A. Materials

A549 (ATCC® CCL-185™) cells were obtained from the American Type Culture Collection (ATCC) (Manassas, USA). Ellagic acid, 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5 diphenyl-2H-tetrazolium bromide (MTT), fetal bovine serum, penicillin-streptomycin, dimethyl sulfoxide (DMSO) and were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, USA) and Roswell Park Memorial Institute medium (RPMI-1640) was from GIBCO (Grand Island, USA).

B. Cell culture and cytotoxicity assay

A549 cells were cultured in RPMI-1640 medium containing penicillin-streptomycin (100 units/mL-100 µg/mL) and fetal bovine serum (10%) at 5% CO₂. In all experiments, cell culture flasks of at least 85% of confluence were used and experiments were performed in triplicate. For the continuity of cells passage of the cells were performed each third day. For the cytotoxicity MTT assay was realized. For this manner, an ellagic acid stock solution (in DMSO) was prepared and further dilutions were made in fresh complete culture medium (RPMI-1640) until the final DMSO concentration per well did not exceed 0.1-0.2%. Firstly, A549 cells of 5x10³ / well were seeded in 96-well plates and concentrations of 3.13-200 µM of ellagic acid were added in the wells. The treated cells were incubated for 24 hours under the same culture conditions. Following the incubation, 20 µL / well of MTT solution (5 mg / mL) was added and allowed to incubation further during 3 hours. At the end of incubation, MTT dye was dissolved by adding DMSO (200 µL / well) and plates were read on plate reader (HTX Synergy, BioTek, USA) at a wavelength of 570 nm (n = 3) [6]. The percentages of viability were calculated relative to the untreated group of cells. The half-maximal inhibitory concentration (IC₅₀) was detected from the calculated viability percentages.

C. Evaluating the morphological alteration effects of ellagic acid

Confocal microscopic evaluation was performed to determine the morphological changes of A549 cells exposed to ellagic acid. Firstly, A549 cells cultured on cover slips in six-well culture plates and incubated at 37°C in a cell culture incubator containing ellagic acid at IC₅₀ for 24 hours. An untreated group of A549 cells

were grown at the same conditions and were used as control cells. After incubation, all samples were cleared in phosphate buffered saline (PBS, Invitrogen, USA) and fixed in glutaraldehyde (2%) at room temperature (20 minutes). The fixed cells were stained binary in Alexa fluor-488 phalloidin and acridine orange. All samples were imaged under a Leica ICS-SP5 II confocal microscope supported by adequate software (Leica Confocal Software Version 2.00, Leica, Germany).

D. Structural Analysis of ellagic acid treated cells

To examine the changes in the fine structure of A549 cells under transmission electron microscope (TEM) the cells were grown on cell culture plates (75 cm²) and treated with IC₅₀ concentration of ellagic acid for 24 hours in the same incubator conditions. After the incubation cell samples were fixed in glutaraldehyde (2.5%) and in osmium tetroxide. The fixed cells were dehydrated in grade ethanol and embedded in Epon 812 epoxy. Embedded samples were allowed to polymerization for 48 hours at 65°C. Obtained blocks were sectioned with an ultramicrotome (Leica EMUC6, The Nederland). The thin sections were stained with uranyl acetate and lead citrate, and evaluated under TEM (FEI Tecnai BioTWIN, The Nederland).

E. Statistical Analysis

The statistical analysis of the research data was used one way variance analysis for multiple comparisons of GraphPad Prism 6.0 for Windows.

Conflicts of Interest

Authors do not claim any kind of conflicts of interest for this study.

III. RESULTS

A. MTT Results

The viability inhibition curve (Figure 1) of A549 cells exposed to ellagic acid IC₅₀ concentration for 24 hours was prepared with the Microsoft Office Excel program. The IC₅₀ value was determined as 30 µM for this application time.

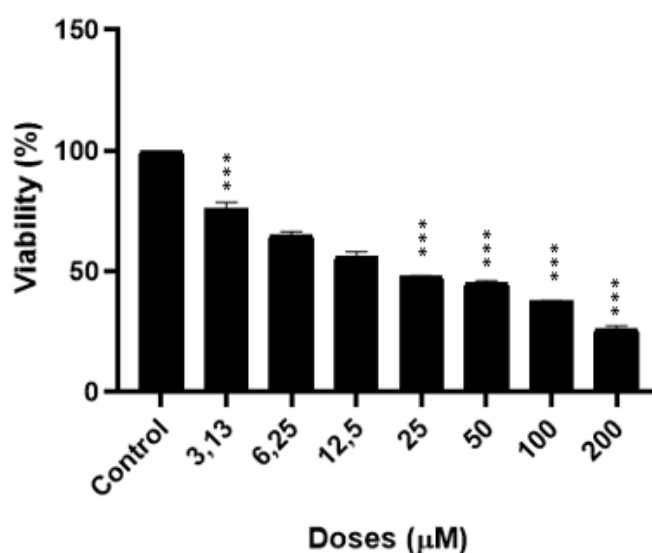


Figure 1: Viability percentages of A549 cells exposed to different ellagic acid concentrations ranging from 3.13-200 µM for 24 hours. ***p<0.0001

B. Confocal Microscopic Results

Confocal images of acridine orange and phalloidin stained A549 cells treated with IC₅₀ value of ellagic acid for 24 hours showed highly changed morphology when compared with the untreated A549 cells as shown in figure 2A and B. Untreated cells were with fusiform morphology and compact cytoskeleton and nuclei (Figure 2A) whereas ellagic acid treated cells showed chromatin condensation, holes on cytoskeleton and circular cell shape due to the shrinkage caused by ellagic acid (Figure 2B).

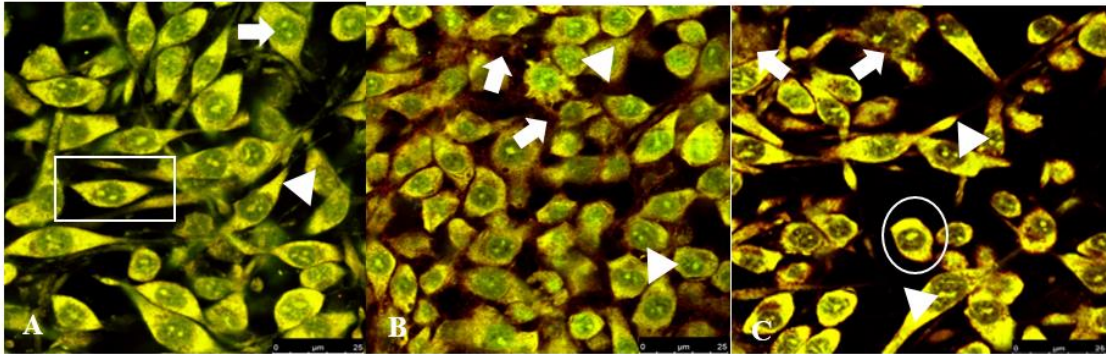


Figure 2: Confocal images of the untreated A549 cells (A): Arrow-normal nuclei, Arrowhead-normal cytoskeleton, Rectangle-fusiform cell shape and ellagic acid treated A549 cells (B, C): Arrowhead-chromatin condensation, Arrow-holes on cytoskeleton, Circle-shrunken cells.

C. TEM Results

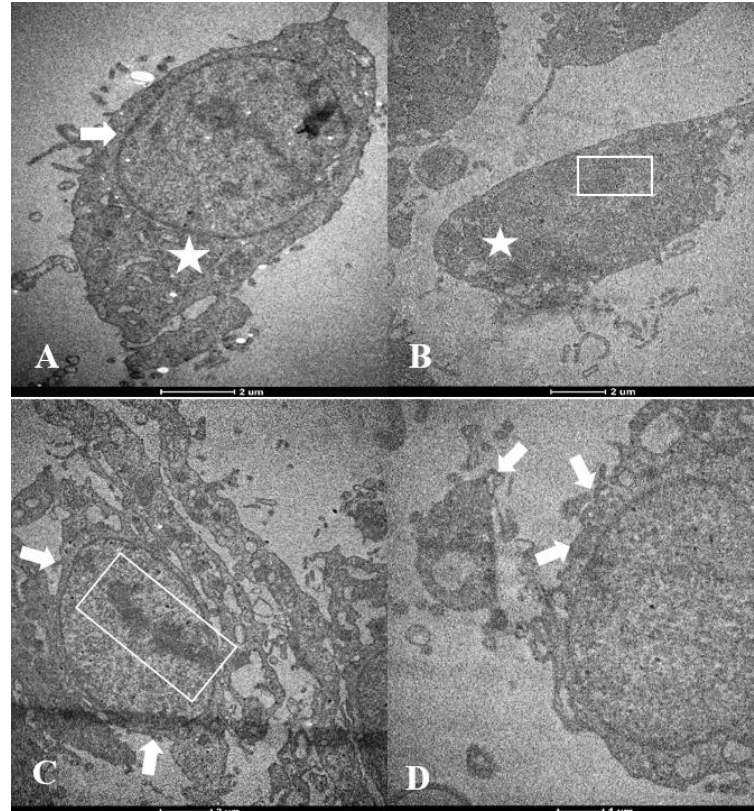


Figure 3: TEM images of untreated and ellagic acid treated A549 cells. A: Arrow-cell membrane, asterisk-cytoskeleton. B: Rectangle-condensed chromatin, asterisk-granulated cytoplasm, C: Arrows-membrane blebbing, Rectangle-condensed chromatin. D: Arrows-membrane blebbing.

IV. DISCUSSION

In this study, the cytotoxic and growth inhibitory effects of ellagic acid on human non-small cell lung cancer cells, A549 were investigated. The data showed that ellagic acid application for 24 hours significantly inhibited cell viability in a dose-dependent manner. Our MTT findings underlined the cytotoxic effect of ellagic acid on A549 cells with an IC_{50} concentration 30 μ M for its short-term application of 24 hours. The cytotoxicity on ellagic acid was found to be through causing changes on the cell morphology and ultrastructure indicating apoptosis. Morphological changes detected by confocal microscopic evaluation were found to be chromatin condensation, fragmentation on the cytoskeleton and nuclei. The changes detected on the A549 cells as damaged cell skeleton, cell shrinkage, nuclear fragmentation and other changes in the nucleus (Figure 2B and C) were considered to indicate apoptosis but further evaluations need to be performed. In addition, ultrastructural analysis performed using a TEM supported our confocal findings (Figure 3). In TEM assessment it was found that A549 cells exposed to 30 μ M ellagic acid for 24 hours were with condensed nucleus, granulated cytoplasm, condensed chromatin, membrane blebbings (Figure 3B, C and D). Also, these ultrastructural changes were found to imply to ellagic acid-derived apoptotic cell death in A549 cells. In a similar study performed on C6 rat glioma cells, it was determined that the viability of the cells decreased at the 24 hours and 48 hours and was statistically significant as a result of application of 1 μ M concentration of ellagic acid ($p < 0.01$). They have reported that as a result of the application of 10 μ M ellagic acid, no significant changes were observed in cell viability compared to the control group. They found that application of 100 μ M ellagic acid was found to cause a statistically significant decrease in the proportion of live cells compared to the control group at 24 hours of application ($p < 0.01$) [7]. Furthermore, in our previous study with ellagic acid on C6 rat glioma cells the IC_{50} value of the agent in short-term application of 24 hours was found to be 150 μ M that is too high when compared to 30 μ M IC_{50} value of this study [7]. This difference might be derived from the cell type used in the study.

Ellagic acid has been investigated for its antitumor properties on various *in vitro* studies. Study results imply to the anticancer effectiveness of ellagic acid for its usage as a drug for cancer treatment in clinics [8]. Moreover, the studies showed that ellagic acid reduces PI3K and AKT phosphorylation and also promotes A549 cell apoptosis that is the preferred way of death in cancer treatment. The ability of induction of programmed cell death of ellagic acid can be attributed to the effect of regulating apoptosis-related proteins [5]. Similarly, in this study results it was shown that ultrastructural and morphological changes of A549 cells caused by ellagic acid imply to apoptosis but clear determination of the cell death mode requires investigations with other apoptosis detection methods.

In conclusion, ellagic acid exerted valuable cytotoxicity on A549 cancer cell line in low doses that might be valuable data for further investigations in different cancer cell types and *in vivo* in order to discover an alternative agent for cancer treatment. According to our results, commercial ellagic acid caused structural changes in A549 cells by triggering apoptosis and led to high cytotoxic activity on these cells. Consequently, ellagic acid may be suggested for deeper investigation in a wide range of cancer cells comparatively with the normal cells and *in vivo* cancer models with an aim to produce an alternative agent or drug for the treatment of different cancers.

REFERENCES

- [1] Guo, C.L., Wang, L.J., Zhao, Y., Liu, H., Li, X.Q., Jiang, B., Luo, Guo, S.J., Wu, N., & Shi, D.Y., (2018). A Novel Bromophenol Derivative BOS-102 Induces Cell Cycle Arrest and Apoptosis in Human A549 Lung Cancer Cells via ROS-Mediated PI3K/Akt and the MAPK Signaling Pathway. *Mar Drugs*. 25, 16(2).
- [2] Saxena, M., Saxena, J., & Pradhan, A., (2012). Flavonoids and phenolic acids as antioxidants in plants and human health. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, 16(2), 130-134.
- [3] Güleşçi, N., & Aygöl, İ., (2016). Beslenmede yer alan antioksidan ve fenolik madde içerikli çerezler. *Gümüşhane University Journal of Health Sciences*, 5, (1).

- [4] Çağlar, H.O., Süslüer, S.Y., Kavaklı, Ş., Gündüz C., Ertürk, B., Özkınay, & F., Haydaroğlu, A., (2017). Ellagic acid induced expression of miRNAs in breast cancer stem cells and effect of ellagic acid on apoptosis. *Ege Journal of Medicine*, 56(4),183-192.
- [5] Liu, Q., Liang, X., Niu, C., & Wang, X., (2018). Ellagic acid promotes A549 cell apoptosis via regulating the phosphoinositide 3-kinase/protein kinase B pathway. *Exp Ther Med.*, 16(1), 347-352.
- [6] Eroglu, O., Kaya, H., Celik, E., Celen, M., Korkut, E. and Nizam, N., (2019). Triple Effect of Doxorubicin, 5-Fluorouracil, Propranolol on Cell Survival on MCF-7 Breast Cancer Cell Line. *Journal of Biosciences and Medicines*, 7, 74-85.
- [7] Ekinci, C., Ekinci, A., Ahışhalı, B., & Bilir, A., (2012). In vitro effects of ellagic acid in C6 rat glioma cell cultures in terms of cytotoxicity and proliferation. *Journal of Clinical and Experimental Investigations*, 3 (3), 350-356
- [8] Vejselova, D., Kutlu, H.M., & Diop, A., (2014). Evaluation of the anticarcinogenic potential of ellagic acid on glioma, in vitro. *Wulfenia Journal*, 21, (5).

Araştırma Makalesi - Research Article

Sofralık ve Şaraplık-Şıralık Üzüm Çeşitlerinin Bazı Meyve Kalite Özellikleri ile Yağ Asit Kompozisyonları

Adem YAĞCI¹, Seda SUCU^{1*}, Mahfuz ELMASTAŞ²

Geliş / Received: 02/09/2019

Revize / Revised: 07/11/2019

Kabul / Accepted: 07/11/2019

ÖZ

Bu çalışma farklı sofralık ve şaraplık-şıralık üzüm (*Vitis vinifera* L.) çeşitlerinin bazı kalite özellikleri (salkım ve tane ağırlığı, kuru madde, pH ve asitlik) ile stearic, palmitic, oleic, linoleic ve linolenic acit gibi doymuş ve doymamış yağ asit içeriklerini belirlemek amacıyla 2011 ve 2012 yıllarında gerçekleştirildi. Araştırmada 4 adet sofralık (Alphonse L., Cardinal, Atasarısı ve Italia) ve 7 adet şaraplık-şıralık (Narince, Hacıveli, Karaüzüm, Kargayüreği, Kızılızüm, Turşuluk ve Şiredenlik) olmak üzere toplam 11 farklı üzüm çeşidi kullanıldı. Araştırma sonucunda sofralık üzümlerde ortalama salkım ağırlığı 521 g; tane ağırlığı 6.1 g; kuru madde %17.1 ve asitlik 4.95 g/l; şaraplık-şıralık çeşitlerde salkım ağırlığı 203 g, tane ağırlığı 2.5 g, kuru madde %19.1 ve asitlik 5.68 g/l olarak belirlendi. 100 g kuru çekirdek içerisinde sofralık üzümlerde 15.9 g, şaraplık üzümlerde 15.0 g toplam yağ bulunduğu tespit edildi. İki yılın ortalaması ve 11 çeşit dikkate alındığında; palmitik asit %5.9-10.1, stearik asit %1.9-5.2, oleik asit %9.5-18.2, linoleik asit %70.9-78.4 ve linolenik asit miktarının %0.3-0.8 arasında değiştiği belirlendi. Yapılan istatistiksel analizlerde tane ağırlığı ile stearik asit arasında pozitif korelasyon olduğu (0.9040); üzüm çekirdeğinde en fazla bulunan linoleik asit ile oleik asit (-0,8556) ve stearik asit (-0,4937) arasında ise negatif bir korelasyon olduğu ortaya konuldu. Bunun yanında beyaz şaraplık üzüm çeşitlerinin adaptasyon kabiliyetlerinin belirlenmesinde; çekirdekte bulunan oleik asit ve linoleik asit miktarının da önemli bir gösterge olabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler- *Üzüm Çekirdek Yağı, Korelasyon, Tane Ağırlığı, Narince, SÇKM.*

¹ adembaba06@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-3650-4679>)

Department of horticulture, Tokat Gaziosmanpaşa University, TOKAT

^{1*}Corresponding Author : seda.sucu@gop.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-5187-5048>)

Department of horticulture, Tokat Gaziosmanpaşa University, TOKAT

²mahfuz.elmastas@sbu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-7149-7427>)

Department of basic pharmacy sciences, University of Health Sciences, İSTANBUL

Fruit Quality Attributes and Fatty Acid Composition of Table and Wine Grape Cultivars

ABSTRACT

The present study was conducted to determine some quality attributes (cluster and berry weight, soluble solid content, pH and acidity), saturated and unsaturated fatty acid (stearic, palmitic, oleic, linoleic and linolenic acid) contents of different table and wine-stem grape (*Vitis vinifera* L.) cultivars in 2011 and 2012. In experiments, 4 table grape cultivars ('Alphonse Lavallée', 'Cardinal', 'Atasarısı' and 'Italia') and 7 wine-stem grape ('Narince', 'Hacıveli', 'Karaüzüm', 'Kargayüreği', 'Kızılüzüm', 'Turşuluk' and 'Şiredenlik') cultivars were used (a total of 11 cultivars). In table grapes, average cluster weight was 521 g; berry weight was 6.1 g; soluble solid content was 17.1% and acidity was 4.95 g·L⁻¹. In wine grape cultivars, average cluster weight was 203 g, berry weight 2.5 g, soluble solid content was 19.1% and acidity was 5.68 g L⁻¹. Total oil content in 100 g dry seeds was 15.9 g in table grapes and 15.0 g in wine-stem grapes. As the average of two years and 11 cultivars, palmitic acid contents varied between 5.9-10.1%, stearic acid contents between 1.9-5.2%, oleic acid contents between 9.5-18.2%, linoleic acid contents between 70.9-78.4% and linolenic acid contents between 0.3-0.8%. There was a positive correlation between berry weight and stearic acid (0.9040). The dominant linoleic acid of grape seeds was negatively correlated with oleic acid (-0.8556) and stearic acid (-0.4937). It was concluded that oleic and linoleic acid contents could be used as an indicator of adaptation capability of white wine grape cultivars.

Keywords- Grape Seed Oil, Correlation, Berry Weight, Narince, SSC.

I. INTRODUCTION

Grape is the most commonly produced fruit among the species in worldwide. There are more than 6000 cultivars in *Vitis vinifera* species [1]. This number is recorded over 1 200 in Turkey. Grape is consumed as fresh and dried grape, wine and grape juice as a grape must. Traditional foods are also produced from grapes in different countries. For instance, grape molasses (pekmez), churchkhela, vinegar like local food stuff are produced from grapes in Turkey [2].

The sugars, organic acids, mineral and vitamins in grape fruits play an important roles in human nutrition [3]. Grape seeds are residual materials from fruit juice and wine production, however these seeds are quite rich in phenolic compounds and they have antioxidant effects [4]. Grape seeds contain fatty acids and oils of these seeds are used in nutrition, cosmetics and pharmaceutical industry [4-5;]. (Konuk and Korel, 2015; Lachman et al., 2015).

Grape seeds primarily contain palmitic (C16:0), margaric (C17:0), stearic (C18:0), oleic (C18:1), linoleic (C18:2) and linolenic (C18:3) acids [6-7-8-9]. Of these acids, linoleic acid (C18:2) is the most significant one since it is not synthesized in human body and thus should be supplied externally [10] and it is the most abundant acid in grape seeds. Amount of fatty acids in grape seeds may vary based on species [9], cultivars [11- 6-12-13-4] and the year of growth [5].

The present literature review revealed that there were not any studies about the relationships between quality attributes and fatty acids of grapes. Therefore, the present study was conducted to determine fruit quality attributes and fatty acid composition of 4 table grape and 7 wine grape cultivars and to put forth the relationships between quality attributes and fatty acids.

II. MATERIAL AND METHODS

In present study, 4 table grape cultivars ('Alphonse L.', 'Cardinal', 'Atasarısı' and 'Italia') and 7 wine grape cultivars ('Narince', 'Hacıveli', 'Karaüzüm', 'Kargayüreği', 'Kızılüzüm', 'Turşuluk' and 'Şiredenlik') were used as the plant material.

Some characteristics of grape cultivars are presented in Table 1. Grapes were collected from the grapevines at Research and Implementation Center of Tokat Gaziosmanpaşa University in 2011 and 2012. Grapes grown under the same climate, soil and care conditions were harvested at their ripening periods and transported to laboratory in cold chain. Then, seeds were separated from the berries, washed through distilled water and preserved at room temperature (21-23 °C) for 15 days until the analyses.

Table 1. Some characteristics of grape cultivars in the experiment

Cultivars	Usage	Status	Berry Colors	Maturity Time	Seed Numbers Per Grape
Alphonse Lavallée	Table grape	Standard cultivar	Black-Purple	Medium	2-4
Cardinal Flame Tokay X Ribier	Table grape	Standard cultivar	Red-Purple	Early	2-4
Atasarısı B. Cavus X Cardinal	Table grape	Standard cultivar	Green-Yellow	Medium	2-3
Italia Bicane X H Misketi	Table grape	Standard cultivar	White-Yellow	Medium	1-2
Narince	Wine grape	Standard cultivar	Green-Yellow	Medium	2-3
Hacıveli	Wine grape	Local cultivar	Green-Yellow	Medium	2-3
Karauzum	Wine grape	Local cultivar	Blue-Black	Medium	2-3
Fenerit	Wine grape	Local cultivar	Red-Purple	Medium	2-3

Kızıluzum	Wine grape	Local I cultivar	Pink	Medium	2-3
Sıralık	Wine grape	Local cultivar	Green-Yellow	Medium	1-2
Tursuluk	Wine grape	Local cultivar	Green-Yellow	Medium	2-3

A. Yield and quality values

Grapes reaching to harvest maturity were harvested in accordance with Amerine and Cruise [15] method. Berry weight (g) was determined through weighing (PRECISA, BJ 1200C, Dietikon, Switzerland); sugar content (water soluble dry matter) was determined with a refractometer (ATAGO, Master T, Tokyo, Japan); pH was determined with a pH meter (WTW, InoLab® 7310 series, Weilheim, Germany); titratable acidity (g L⁻¹) was determined with electrometric titration (until our pH meter reads 8.2). All analyses were performed in 3 replicates.

B. Extraction method for fatty acids

About 5 g seed sample was decomposed in liquid nitrogen and extracted with hexane by using a soxhlet apparatus. Solvent was removed with a rotary evaporator and crude oil was obtained. Then, the resultant crude oil was used for fatty acid analyses. Methyl esters of fatty acids were formed by using AOAC method [16].

C. Gas chromatography procedure for fatty acids

Fatty acid analyses were performed in gas chromatography device (Perkin Elmer Clarus 500 Series GC) equipped with flame ionizing detector (FID). TR-FAME apolar capillary column (30 m x 0.25 mm and 0.25 m ID) was used and analyses were performed with 50:1 split ratio. Helium was used as the carrier gas with a flow rate of 0.5 ml/min.

Injector temperature was 250 °C and detector temperature was 260 °C. Column initial temperature was set as 100 °C and temperature raised to 220 °C with 2 °C/min increments. Fatty acids were identified based on retention times of commercial fatty acid methyl ester mixture (FAME mix, Supelco 37 Comp.). The quantity of each component was calculated from the peak areas [17].

Statistical analyses: Microsoft Excel 2007 was used to express quality attributes and fatty acid results (X±SD); the statistical program JUMP (version 5.0.1a, Cary, USA) was used for correlation analyses.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The results obtained from 4 table grape cultivars and 7 wine grape cultivars grown under the same soil, climate and care conditions are provided below.

A. Cluster and Berry Characteristics

Quality parameters of the cultivars for the years 2011 and 2012 are presented in Table 2. For table grapes, average cluster weight was measured as 521 g; berry weight as 6.1 g; soluble solid content as 17.1% and acidity as 4.95 g L⁻¹. For wine cultivars, average cluster weight was measured as 203 g, berry weight as 2.5 g, soluble solid content as 19.1% and acidity as 5.68 g L⁻¹. While table grapes had larger clusters and berries, wine cultivars had small clusters and berries.

Table 2. Some quality parameters of grape cultivars between 2011 and 2012 in the experiment

Cultivar	Cluster Weight (g)			Berry Weight (g)			TSSC (°Brix)			pH			Total acid (g L ⁻¹)		
	2011	2012	mean ± SD	2011	2012	mean ± SD	2011	2012	mean ± SD	2011	2012	mean ± SD	2011	2012	mean ± SD
Alphonse L.	567±76	592±63	579±64	7,1±1,8	6,3±1,6	6,7±1,6	17,0±0,5	16,3±1,2	16,7±0,9	3,77±0,2	3,41±0,2	3,59±0,3	5,93±0,4	5,80±0,3	5,87±0,3
Cardinal	493±80	529±82	511±75	6,0±2,0	6,2±2,3	6,1±1,9	16,4±6,3	17,5±0,5	17,0±1,2	3,20±0,1	3,24±0,2	3,22±0,2	4,22±0,3	4,43±0,3	4,33±0,3
Atasari	563±57	596±44	580±49	6,5±1,0	6,4±0,9	6,4±0,8	17,6±1,5	17,0±1,0	17,3±1,2	3,42±0,2	3,55±0,3	3,49±0,3	4,30±0,2	5,03±0,6	4,67±0,5
Italia	413±81	415±40	413±58	5,7±1,5	4,2±0,4	5,0±1,5	17,3±0,8	17,4±0,4	17,3±0,5	3,41±0,2	3,67±0,2	3,54±0,2	4,47±0,3	5,35±0,2	4,91±0,5
Means	509	533	521	6,3	5,8	6,1	17,1	17,1	17,1	3,45	3,47	3,46	4,73	5,15	4,95
Narince	355±45	393±25	374±39	3,8±1	3,6±1,1	3,7±0,9	21,4±1,5	22,1±2,4	21,8±1,8	2,67±0,1	2,37±0,1	2,52±0,2	5,02±0,2	4,95±0,3	4,98±0,2
Hacıveli	163±15	187±15	175±19	2,9±0,9	2,8±0,8	2,9±0,8	19,5±1,4	20,4±1,5	20,0±1,4	2,41±1,4	2,51±0,1	2,46±0,1	5,30±0,1	5,39±0,4	5,35±0,3
Karavizano	183±24	188±19	185±19	2,1±0,6	2,3±0,5	2,2±0,5	19,7±1,5	20,6±1,5	20,1±1,5	2,42±0,2	2,53±0,4	2,47±0,3	5,93±0,4	5,54±0,3	5,74±0,4
Fenerik	174±26	203±26	189±28	2,0±0,5	2,0±0,2	2,0±0,3	17,5±0,5	15,2±0,6	16,4±1,4	2,40±0,1	2,17±0,2	2,28±0,2	5,35±0,2	5,58±0,3	5,46±0,2
Kızıltizim	202±12	210±16	206±13	1,9±0,5	1,8±0,3	1,9±0,4	18,9±0,8	18,5±0,9	18,7±0,8	2,58±0,1	2,23±0,1	2,40±0,2	7,14±0,7	6,33±0,3	6,73±0,6
Sivredelik	122±8	133±11	127±10	1,9±0,6	1,7±0,4	1,8±0,5	18,0±0,4	17,6±1,1	17,8±0,8	2,42±0,1	2,01±0,1	2,21±0,2	4,50±0,2	5,24±0,1	4,87±0,4
Turşubük	164±20	161±23	162±20	3,4±0,9	3,1±0,6	3,3±0,7	18,1±1,2	19,6±0,7	18,9±1,2	2,62±0,2	2,40±0,1	2,51±0,2	6,81±0,1	6,40±0,2	6,60±0,3
Means	195	210	203	2,6	2,5	2,5	19,0	19,1	19,1	2,50	2,32	2,41	5,72	5,63	5,68

Oil contents of grape seeds

Seed oil contents of grape cultivars are given in Table 3, oil contents of white and colored cultivars (table grapes, wine grapes) are presented in Table 4. The average oil content for 100 g dry seed varied between 13.3 g (Turşuluk) and 17.0 g (Şiredenlik). Of these oils, 10.3-14.1% was composed of saturated and 85.7-89.4% was composed of unsaturated fatty acids (Table 3).

The quantity of oil in 100 g dry seed was identified as 15.9 g for table grapes and 15.0 g for wine grapes. Unsaturated fatty acid contents of table and wine grape cultivars were respectively measured as 87.7% and 87.8%. Of the grape cultivars of the present study, colored ones had higher oil contents as of 16.0% in table cultivars and 15.2% in wine cultivars. With regard to unsaturated fatty acids, colored table grapes had higher oil contents (88.9%).

Table 3. Oil contents, saturated, and unsaturated fatty acid ratios of seed of various grape cultivars between 2011 and 2012 in the experiment

Cultivars	Oil Contents (g 100 g ⁻¹)			Saturated Fatty Acid Ratio (%)			Unsaturated Fatty Acid Ratio (%)		
	2011	2012	mean ± SD	2011	2012	mean ± SD	2011	2012	mean ± SD
Alphonse L.	16,0	16,8	16,4±0,6	15,8	12,3	14,1±2,5	83,9	87,4	85,7±2,5
Cardinal	16,0	14,0	15,0±1,4	13,3	11,5	12,4±1,3	86,2	88,2	87,2±1,4
Atasarısı	16,9	15,6	16,3±0,9	12,5	9,6	11,1±2,1	86,9	90,0	88,5±2,2
Italia	15,0	16,5	15,8±1,1	10,8	9,7	10,3±0,8	88,9	89,9	89,4±0,7
Narince	13,5	15,8	14,7±1,6	12,3	11,9	12,1±0,3	87,6	87,9	87,8±0,2
Hacıveli	12,6	16,3	14,5±2,6	11,2	10,7	11,0±0,4	87,9	88,9	88,4±0,7
Karaüzüm	15,6	13,8	14,7±1,3	12,2	11,1	11,7±0,8	87,7	88,7	88,2±0,7
Fenerit	12,5	15,6	14,1±2,2	11,5	11,3	11,4±0,1	87,3	88,4	87,9±0,8
Kızılüzüm	17,4	16,0	16,7±1,0	12,5	11,4	12,0±0,8	86,5	88,2	87,4±1,2
Şiredenlik	16,7	17,2	17,0±0,4	11,8	11,4	11,6±0,3	87,9	88,3	88,1±0,3
Turşuluk	14,6	12,0	13,3±1,8	11,9	12,1	12,0±0,1	86,7	86,9	86,8±0,1
Means	15,2	15,4	15,3±1,6	12,3	11,2	11,8±1,3	87,0	88,4	87,7±1,3

Table 4. Oil contents, saturated, and unsaturated fatty acid ratios of seed of various grape cultivar according to usage and colors

Usage	Colors	Oil contents (g 100 g ⁻¹)			Saturated fatty acid ratio (%)			Unsaturated fatty acid ratio (%)		
		2011	2012	Means± SD	2011	2012	Means± SD	2011	2012	Means± SD
Table grape	White	16,0	15,4	15,7±1,2	14,6	11,9	13,2±1,9	85,1	87,8	86,4±1,9
	Colored	16,0	16,1	16,0±0,9	11,7	9,7	10,7±1,3	87,9	90,0	88,9±1,4
	Mean.	16,0	15,7	15,9±0,3	13,1	10,8	12,0 ±2,0	86,5	88,9	87,7±2,0
Wine grape	White	14,4	15,3	14,8±2,0	11,8	11,5	11,7±0,5	87,5	88,0	87,8±0,7
	Colored	15,2	15,1	15,2±1,7	12,1	11,3	11,7±0,6	87,2	88,4	87,8±0,8
	Means	14,8	15,2	15,0 ±0,4	11,9	11,4	11,7±0,4	87,3	88,2	87,8±0,5

Fatty acid composition of grape seeds

Of saturated fatty acids, palmitic and stearic acid were encountered in grape seed samples and of unsaturated fatty acids, oleic, linoleic and linolenic acids were encountered (Table 5). With regard to fatty acid composition of the samples, samples had linoleic acid the most and it was followed by oleic, palmitic, stearic and linolenic acids. In all samples, palmitic acid (saturated fatty acid) (8.9%) and linoleic acid (unsaturated fatty acid) (74.1%) were the most abundant fatty acids. Considering the average of two years and 11 cultivars, it was observed that palmitic acid content varied between 5.9% (Atasarısı) and 10.1% (Narince); stearic acid between 1.9% (Hacıveli and Fenerit) and 5.2% (Atasarısı); oleic acid between 9.5% (Hacıveli) and 18.2% (Italia); linoleic acid between 70.9% (Alphonse L. and Italia) and 78.4% (Hacıveli); linolenic acid between 0.3% and 0.8%.

Fatty acid compositions of table and wine grapes based on their colors are presented in Table 6. Table grapes had higher stearic (4.5%) and oleic (15.1%) acid contents; wine grapes had higher palmitic (9.7%), linoleic (75.3%) and linolenic (0.8%) acid contents. While white-colored table grapes had high stearic (4.7%), oleic (15.4%) and linoleic (73.2%) acid contents, colored ones had higher palmitic (8.9%) acid content. In wine grapes, fatty acid composition did not significantly vary based on color. There were significant differences in fatty acid composition of both table and wine grapes in different years.

Table 5. Saturated fatty and unsaturated acid profiles of seed of various grape cultivars between 2011 and 2012 in the Experiment

Usage	Colors	Saturated fatty acid (%)						Unsaturated fatty acid (%)								
		Palmitic (C16: 0)			Stearic (C18: 0)			Oleic (C18:1)			Linoleic (C18:2)			Linolenic (C18:3)		
		2011	2012	Means±SD	2011	2012	Means±SD	2011	2012	Means±SD	2011	2012	Means±SD	2011	2012	Means±SD
Table grape	Alphons	10,	8,5	9,5±1,4	5,3	3,8	4,6±1,1	15,	13,	14,4±1,3	68,	73,	70,9±3,7	0,4	0,5	0,5±0,1
	Cardinal	8,7	7,8	8,3±0,6	4,6	3,7	4,2±0,6	16,	13,	15,1±2,0	69,	74,	71,7±3,3	0,3	0,5	0,4±0,1
	Atasarısı	6,4	5,3	5,9±0,8	6,1	4,3	5,2±1,3	13,	12,	12,7±0,6	73,	77,	75,4±2,8	0,4	0,4	0,4±0,0
	Italia	6,3	5,8	6,1±0,4	4,5	3,9	4,2±0,4	19,	16,	18,2±1,8	69,	72,	70,9±2,5	0,3	0,3	0,3±0,0
Wine grape	Narince	10,	9,9	10,1±0,3	2,0	2,0	2,0±0,0	13,	12,	12,8±1,0	73,	75,	74,7±1,3	0,3	0,2	0,3±0,1
	Hacıveli	9,3	8,8	9,1±0,4	1,9	1,9	1,9±0,0	10,	8,6	9,5±1,3	76,	80,	78,4±2,5	0,9	0,2	0,6±0,5
	Karaüzü	10,	9,2	9,7±0,7	2,0	1,9	2,0±0,1	13,	9,9	11,6±2,4	74,	78,	76,3±3,0	0,2	0,4	0,3±0,1
	Fenerit	9,6	9,4	9,5±0,1	1,9	1,9	1,9±0,0	11,	10,	11,0±0,7	75,	77,	76,4±1,8	0,7	0,3	0,5±0,3
	Kızıllüzü	10,	9,5	10,0±0,7	2,0	1,9	2,0±0,1	14,	10,	12,6±2,6	71,	76,	74,2±3,8	0,6	0,6	0,6±0,0
	Şiredenli	9,8	9,5	9,7±0,2	2,0	1,9	2,0±0,1	12,	10,	11,5±0,9	74,	76,	75,9±1,3	0,9	0,7	0,8±0,1
	Turşuluk	10,	10,	10,0±0,1	2,0	1,9	2,0±0,1	13,	12,	13,3±0,5	72,	73,	72,9±2,3	0,8	0,7	0,8±0,1
Means		9,2	8,5	8,9±1,6	3,1	2,7	2,9±1,4	13,	12,	13,0±2,5	72,	76,	74,1±3,3	0,6	0,4	0,5±0,1

Table 6. Saturated and Unsaturated fatty acid profiles of seed of various grape cultivars according to usage and colors (%)

Usage	Colors	Saturated fatty acid (%)						Unsaturated fatty acids (%)						
		Palmitic (C16: 0)			Stearic (C18: 0)			Oleic (C18:1)			Linoleic (C18:2)			Lino lenic (C18:1)
		201 1	201 2	Means± SD	201 1	201 2	Means± SD	201 1	201 2	Means± SD	201 1	201 2	Means± SD	
Table grape	White	6,4	5,6	6,0±0,5	5,3	4,1	4,7±1,0	16, 2	14, 6	15,4±3,4	71, 2	75, 1	73,2±3,4	0,4
	Colore	9,6	8,2	8,9±1,2	5,0	3,8	4,4±0,8	15, 0	13, 6	14,7±1,4	68, 9	73, 9	71,3±2,9	0,4
	Means	8,0	6,9	7,4±1,8	5,1	3,9	4,5±0,8	16, 1	14, 1	15,1±2,4	70, 0	74, 4	72,2±3,1	0,4
Wine grape	White	9,9	9,6	9,7±0,5	2,0	2,0	2,0±0,1	12, 4	11, 1	11,8±1,7	73, 5	76, 5	75,0±3,3	1,6
	Colore	10, 1	9,4	9,7±0,5	2,0	1,9	1,9±0,1	13, 1	10, 4	11,7±1,8	73, 6	77, 6	75,6±2,6	0,5
	Means	10, 0	9,5	9,7±0,5	2,0	1,9	1,9±0,1	12, 7	10, 8	11,7±1,7	73, 5	77, 0	75,3±2,9	1,1

Correlations between berry quality attributes and fatty acid composition

The correlations between some quality attributes and fatty acid compositions of grape cultivars are given in Table 7. Berry weight significantly influenced fatty acid composition of all cultivars. While such an effect was negative for palmitic and linoleic acid, it was positive for the other fatty acids. The berry weight had the greatest influence on stearic acid (0.9040). There were not any literature to compare the present results with earlier ones.

Table 7. Correlations between fatty acid and quality parameters

	Fatty acid				Quality parameters		
	Palmitic	Stearic	Oleic	Linoleic	Berry weight	TSSC	TA
Unsaturated fatty acid	-0,5811*	-0,2143	-0,2061	0,6151*	-0,2162	0,0844	-0,2711
Palmitic		-0,6425*	-0,3429	-0,0242	-0,5574*	0,3878	0,5157*
Stearic			0,6033*	-0,4937**	0,9040*	-0,5071**	-0,4588**
Oleic				-0,8556*	0,5599*	-0,3233	-0,1741
Linoleic					-0,4873**	0,3001	-0,0837
Berry weight						-0,3746	-0,423**
TSSC							0,1329

*: p<0,01 **: p<0,05

It is expected that wine grapes cultivars should have thin skin, abundant juice, soluble solid content between 18.0-22.0% and acidity of between 5.0-8.0% [18;3;19]. Cluster weight increased and berry weights decreased in years in all cultivars. Increase or decreases in dry matter and acidity values varied based on the cultivars. In viticulture, the quantity and quality of the cultivars are likely to vary in years. Such variations may result from the age of the grapevine, climate factors of that year, differences in technical and cultural practices, some pests and diseases [20- 21-22-23- 24-25].

Previous researchers reported various oil contents for grape seeds. Yoo [26] reported fatty acid contents of grape seeds as between 11.3-16.9%, Göktürk Baydar and Akkurt [11] as between 11.6-19.6%, Akın and Altındışli [14] as between 11.9-14.3%, Ahmadi and Siahisar [27] as between 14.7-16.0%, Özcan et al. [28] as

between 5.4-10.8%; Demirtaş et al. [29] as between 15.3-20.7%, Fernandes et al. [30] as between 3.9-12.4% and Shiozaki and Murakami [9] as between 10.9-11.5%. Current findings comply with those earlier findings, however, the total oil content of Şiredenlik grape cultivar in 2012 (17.2%) was over the previous upper limits.

Fatty acid composition values comply with the findings of various earlier researchers [26-11-12-6-14-8-5]. In all cultivars, palmitic, stearic and oleic acid contents decreased in the second year as compared to the first year; linoleic acid content on the other hand increased in the second year. For instance, while palmitic, stearic, oleic and linoleic acid content of Cardinal cultivar was respectively measured as 8.7%, 4.6%, 16.5% and 69.4% in 2011, the values were respectively observed as 7.8%, 3.7%, 13.7% and 74.0% in 2012 (Table 5). Göktürk Baydar and Akkurt [11] reported fatty acid compositions of table and wine grapes respectively as palmitic acid (8.3-8.2%), stearic acid (5.1-8.6%), oleic acid (21.5-20.8%), linoleic acid (64.2-65.6%) and linolenic acid (0.4-0.4%). Palmitic and oleic acid contents were higher in table grapes and oleic and linoleic acid contents were higher in wine grapes of that study. Current findings comply with the results of Göktürk Baydar ve Akkurt [11] with regard to oleic and linoleic acid, however the results on stearic and palmitic acid were different.

Narince grape cultivar is the common cultivar in Tangolar et al. [12], Göktürk Baydar and Akkurt [11] and the present study. Oleic and linoleic acid content of the cultivar was reported as 20.5% and 66.1%, respectively in Tangolar et al. [12], as 18.7% and 68.4% in Göktürk Baydar and Akkurt [11] and as 12.8% and 74.7% in present study. Considering three different locations (Adana, Ankara and Tokat) for this cultivar, remarkable results were observed with regard to oleic and linoleic acid contents. The grapes used by Tangolar et al. [12] were sampled from Adana province (altitude: 195 m, annual average temperature: 17.5 °C, effective heat summations: 2898 degree days); the grapes used by Göktürk Baydar and Akkurt [11] were collected from Ankara province (altitude: 899 m, annual average temperature: 10.9 °C, effective heat summations: 1450 degree days); the grapes used in present study were sampled from Tokat province (altitude: 632 m, annual average temperature: 11.8 °C, effective heat summations: 1599 degree days) [3]. Narince grape cultivar is cultivated the most in Tokat province of Turkey [31] and the cultivation of this cultivar has centuries-old history. Considering these three data, it was concluded that “low oleic acid and high linoleic acid content could be used as an indicator to determine adaptation capability of white wine grapes”.

The dominant linoleic acid in grape seeds was negatively correlated with oleic acid (-0,8556) and stearic acid (-0,4937). These findings comply with the results of Göktürk Baydar and Akkurt [11] and Sabır et al. [8].

There are several grape cultivars worldwide that can be considered as heritage of humanity. They are consumed in different ways in places where they grow. Regardless of the way of consumption, grape is a significant nutrient for humans. Present findings revealed that linoleic acid, oleic acid, palmitic acid and stearic acid were the dominant fatty acids in grape seeds. Table grape cultivars were richer in stearic and oleic acid and wine cultivars were richer in palmitic and linolenic acid. Fatty acid contents of grape seeds may vary in years. As it was in Narince grape cultivar, oleic acid and linoleic acid contents may indicate the places where a quality product of a cultivar can be achieved. There are significant relationships between quality attributes of a grape berry and fatty acid composition.

REFERENCES

- [1] OIV. (2013). International list of vine varieties and their synonyms. Printed and published by Organisation *Internationale de la Vigne et du Vin (OIV)*. 18 rue d'Aguesseau, Paris, 187 pp. Available at www.oiv.int (accessed January 1, 2014)
- [2] Söylemezoğlu, G., Kunter, B. M., Akkurt, M., Sağlam, M., Ünal, A., Buzrul, S., & Tahmaz, H. (2015) Bağcılığın Geliştirilmesi Yöntemleri Ve Üretim Hedefleri. Türkiye Ziraat Mühendisliği VIII. Teknik Kongresi Bildiri Kitabı-1 (in Turkish)

- [3] Çelik, H., Ağaoğlu, Y. S, Fidan, Y., Maraslı, B. & Söylemezoğlu, G (1998) Genel Bağcılık, Sun Fidan AŞ. Mesleki Kitaplar Serisi, 253 S.
- [4] Konuk, D., & Korel, F. (2015) Influence of Drying Temperature On Total Phenolic Content and Antioxidant Capacity of Grape Seeds. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences* 21 (9): 404-407 DOI: 10.5505/pajes.2015.65785.
- [5] Lachman, J., Hejtmánková, A., Táborský, J., Kotíková, Z., Pivec, V., Štráalkova, R., Vollmannová, A., Bojňanska, T., & Dědina, M. (2015). Evaluation of oil content and fatty acid composition in the seed of grapevine varieties. *LWT - Food Science and Technology* 63: 620-625. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2015.03.044>.
- [6] Pardo, J. E, Fernández, E., Rubio, M., Alvarruiz, A., & Alonso, G.L. (2009). Characterization of grape seed oil from different grape varieties (*Vitis vinifera*) *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111: 188–193. <http://dx.doi.org/10.1002/ejlt.200800052>.
- [7] Rubio, M., Alvarez-Ortí, M., Alvarruiz, A., Fernández, E., & Pardo, J. E. (2009). Characterization of Oil Obtained from Grape Seeds Collected during Berry Development. *Jo.Agric.and Food Chem.*, 57: 2812–2815. <http://dx.doi.org/10.1021/jf803627t>.
- [8] Sabır, A., Unver, A., & Kara, Z. (2012). The fatty acid and tocopherol constituents of the seed oil extracted from 21 grape varieties (*Vitis* spp.). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92: 1982–1987. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.5571>.
- [9] Shiozaki, S., & Murakami, K (2016) Lipids in the seeds of wild grapes native to Japan: *Vitis coignetiae* and *Vitis ficifolia* var. Ganebu. *Scientia Hort.* 201: 124–129. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scienta.2016.01.038>.
- [10] Mol., S. (2007). Balık yağı tüketimi ve insan sağlığı üzerine etkileri. *J. Fisheries Sci. Com*, DOI: 10.3153/jfsc.com.2008023.
- [11] Gokturk – Baydar, N., & Akkurt, M. (2001). Oil content and oil quality properties of some grape seeds. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry* 25: 163-168.
- [12] Tangolar, S.G, Özoğul, Y., Tangolar, S., & Torun, A. (2009). Evaluation of fatty acid profiles and mineral content of grape seed oil of some grape genotypes. *In. Journal of Food Sciences and Nutrition*, 60 (1): 32-39. <http://dx.doi.org/10.1080/09637480701581551>.
- [13] Uslu, A., & Dardeniz, A. (2009). Bazı Üzüm Çeşitlerinin Çekirdeklerindeki Yağ Asitleri Bileşenlerinin Belirlenmesi. *Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi* 23 (48): 13-19.
- [14] Akın, A., & Altındışli, A. (2010). Emir, Gök Üzüm ve Kara Dimrit Üzüm Çeşitlerinin Çekirdek Yağlarının Yağ Asidi Kompozisyonu ve Fenolik Madde İçeriklerinin Belirlenmesi. *Akademik Gıda* 8 (6): 19-23.
- [15] Amerine, M.A., & Cruess, W.V. (1960). The Technology of Wine Making, The AVI. Publishing Company, Inc.
- [16] AOAC. (1990). Official Methods of Analysis. 15th AOAC International, Washington, DC.
- [17] IUPAC. (1988). International Union of Pure and Applied Chemistry, Standard Methods and Applications. Marcel Dekker, New York.

- [18] Yayla, F., & Akman, B. (1988) Marmara bölgesinde Şaraplık Olarak Yetiştiriciliği Yapılan Bazı Üzüm Çeşitlerinin Buldukları Ekolojilerinde Şaraplık Değerleri Üzerinde Araştırmalar, Sonuç Raporu, Bağcılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Tekirdağ, Yayın No: 19 (in Turkish).
- [19] Çelik, H. (2006). Üzüm çeşit kataloğu (Grape Cultivar Catalog). Sun Fidan A.Ş., Mesleki kitap serisi No:2, p137 (in Turkish).
- [20] Gregory, V.J., & Davis, R.E. (2000). Climate Influences on Grapevine Phenology, Grape Composition, and Wine Production and Quality for Bordeaux, *Am J Enol Vitic.* 51 (3): 249-261.
- [21] Krstic, M., Moulds, G., Panagiotopoulos, B & West, S. (2003). Growing Quality Grapes to Winery Specifications: Quality Measurement and Management Options for Grapegrowers. Adelaide, Australia.
- [22] Kamiloğlu, Ö., & Polat, A. (2009). Bazı Sofralık Üzüm Çeşitlerinin Dörtüyl-Erzin Yöresi Koşullarında Verim ve Kalite Performanslarının Belirlenmesi. *Mustafa Kemal Üniversitesi Zir.Fak. Dergisi* 14 (1): 9-16.
- [23] Akgül, D.S., Önder, S., Merken Ö., Yağcı, A., & Uckun, Z. (2011). Effects Of Fungicide Spray Programs On Quality Criteria In Sultana Seedless Grape. 34 th World Congress of Vine and Wine, "The Wine Construction" 20-27th June 2011, Porto/PORTUGAL.
- [24] Santesteban, L.G., Miranda, C., & Royo, J.B. (2011). Regulated deficit irrigation effects on growth, yield, grape quality and individual anthocyanin composition in *Vitis vinifera* L. cv. Tempranillo'. *Agricultural Water Management* 98: 1171–1179. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agwat.2011.02.011>.
- [25] İşçi, B., & Altındışli, A. (2014). Organik Olarak Yetiştirilen Alphonse Lavalley ve Trakya İlkeren (*Vitis vinifera* L.) cv. Üzüm Çeşitlerinde Bazı Kültürel Uygulamaların Verim ve Kalite Üzerine Etkileri. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 31 (3), 91-100.
- [26] Yoo, J.Y., Shin, D.H., & Min, B.Y. (1984). Composition of grape seed oil. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 16 (3): 257–260.
- [27] Ahmadi., S.M., & Siahsar, B.A. (2011). Analogy of physicochemical attributes of two grape seeds cultivars. *Ciencia e Investigación Agraria*, 38 (2): 291-301.
- [28] Özcan, M.M., Ünver, A., Gümüş, T., & Akın, A. (2012). Characteristics of grape seed and oil from nine Turkish cultivars. *Natural Product Research: Formerly Natural Product Letters*, 26 (21): 2024-2029. <http://dx.doi.org/10.1080/14786419.2011.631133>.
- [29] Demirtas,İ., Pelvan, E., Özdemir, I.S., Alasalvar, C., & Ertas, E. (2013). Lipid characteristics and phenolics of native grape seed oils grown in Turkey. *E Journal of Lipid Sci. and Technology*, 115 (6): 641–647. <http://dx.doi.org/10.1002/ejlt.201200159>
- [30] Fernandes, L., Casal, S., Cruz, R., Pereira, J.A, Ramalhosa, E. (2013). Seed oils of ten traditional Portuguese grape varieties with interesting chemical and antioxidant properties. *Food Research International* 50: 161–166. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2012.09.039>.
- [31] Anonimous. (1990). Standart Üzüm Çeşitleri Kataloğu. T.C. Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı, Yayın Dairesi Başkanlığı. Mesleki Yayınlar no: 15, 91p (in Turkish).

Araştırma Makalesi - Research Article

Nadir Toprak Elementi İlaveli ZnO-Esaslı Varistörlerin Elektriksel Özelliklerinin Karşılaştırılması

Fatih APAYDIN^{1*}, Ali ÇELİK¹, Yasemin ÇELİK²

Geliş / Received: 21/09/2019

Revize / Revised: 31/10/2019

Kabul / Accepted: 02/11/2019

ÖZ

ZnO esaslı varistörler sahip oldukları doğrusal olmayan akım-voltaj (I-V) özelliği ile elektronik devreleri ve devre elemanlarını voltaj dalgalanmalarına karşı korumaktadır. Doğrusal olmayan I-V özelliği sayesinde varistörler farklı voltaj değerlerinde farklı direnç gösterir. Varistörlerde kırılma voltajı olarak belirtilen kritik voltaj değeri aşıldığı takdirde, varistör daha iletken hale gelerek oluşan yüksek akımı kendi üzerinden geçirerek devreyi koruyan sigorta görevi görür. Bu çalışmada ZnO-Bi₂O₃ esaslı varistörlere çeşitli nadir toprak elementi katkısının (Y₂O₃, Er₂O₃, Sm₂O₃, La₂O₃, Yb₂O₃) mikroyapısal ve elektriksel özelliklerine etkileri karşılaştırılmıştır. % 98,5 mol ZnO, % 1 mol Bi₂O₃, % 0,5 mol (Y₂O₃, Er₂O₃, Sm₂O₃, La₂O₃, Yb₂O₃) kompozisyonunda beş farklı varistör hazırlanmıştır. Bu kompozisyonlarda hazırlanan numuneler 1100°C'de 10 °C/dk ısıtma/soğutma hızında 1 saat sinterlenmiştir. Sonrasında hazırlanan varistörlerin mikroyapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Yapılan analiz ve hesaplamalar sonucunda en küçük tane boyutu (4µm) La₂O₃ katkılı varistörde, en büyük tane boyutu (6,66 µm) Y₂O₃ katkılı varistörde gerçekleşmiştir. Üretilen varistörlerin kırılma voltajı (E_b) büyükten küçüğe doğru sırasıyla Sm₂O₃, La₂O₃, Er₂O₃, Y₂O₃ ve Yb₂O₃ katkılı numunelerde 149, 142, 116, 114 ve 28 volt/mm olarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler- Varistör, Zno, Nadir Toprak Elementi

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: fatih.apaydin@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-6905-7465>)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

²İletişim: ali.celik@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-6206-1587>)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

³İletişim: ybozkaya@eskisehir.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-3993-6095>)

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Eskişehir Teknik Üniversitesi

Comparison of Electrical Properties of Rare Earth Elements Doped ZnO-Based Varistor

ABSTRACT

Zinc oxide based varistors protect electronic circuits and circuit elements against voltage fluctuations due to their non-linear current-voltage (I-V) feature. The nonlinear I-V feature is the different resistance of the varistor at different voltage values, and if the critical voltage is exceeded, the varistor protects the circuit by losing a large part of its resistance and passing over the high current generated. In this study, the effects of various rare earth element additives (Y_2O_3 , Er_2O_3 , Sm_2O_3 , La_2O_3 , Yb_2O_3) to varistors on ZnO-Bi₂O₃ were compared with microstructural and electrical properties. Five different varistors were prepared in 98.5 mol% ZnO, 1 mol% Bi₂O₃, 0.5 mol% (Y_2O_3 , Er_2O_3 , Sm_2O_3 , La_2O_3 , Yb_2O_3) composition. Samples prepared in these compositions were sintered at 1100 °C for 10 hours at a heating / cooling rate of 10 °C / min. Then microstructural and electrical properties of varistors were investigated. As a result of the analysis and calculations, the smallest grain size (4µm) was realized in the La_2O_3 doped varistor and the largest grain size (6.66 µm) was in the Y_2O_3 layer varistor. The breakdown voltage (E_b) of the varistors produced was measured from 149 to 142, 116, 114 and 28 volts / mm in samples Sm_2O_3 , La_2O_3 , Er_2O_3 , Y_2O_3 and Yb_2O_3 , respectively.

Keywords- Varistor, ZnO, Rare Earth Element

I. GİRİŞ

Elektronik devreler ve güç sistemleri kısa devre, yıldırım düşmesi ve elektrostatik deşarj gibi nedenlerden dolayı geçici aşırı gerilim işlemlerine maruz kalabilirler [1]. Bu şekilde çeşitli dalgalanmaların üstesinden gelmenin en ekonomik yolu varistör kullanmaktır. ZnO varistörleri, az miktarda çeşitli metal oksitleri içeren ZnO tozunun sinterlenmesiyle üretilen doğrusal olmayan voltaj (V)- akım (I) özelliklerine sahip seramik cihazlardır [2-4].

1970 yılların başında Matsuoka'nın varistörleri keşfinden beri özellikle ZnO-Bi₂O₃-MeO, ZnO-Sb₂O₃-MeO karışımların mükemmel varistör özellikleri gösterdiği bilinmektedir [5-10]. Yapılan tüm bu çalışmalarda ZnO varistörlerin lineer olmayan I-V özelliklerinin, tane sınırlarında bulunan çift Schottky engeline bağlı olduğu belirtilmektedir. Bi₂O₃, Co₂O₃, MnO₂, Cr₂O₃, Sb₂O₃ CuO ve TiO₂, gibi katkı maddeleri ZnO özelliğini modifiye etmek için geleneksel varistör üretiminde kullanılmıştır. Bu katkılardan Bi₂O₃, ZnO seramiklerin düzensizlik katsayısını iyileştirilmesi için çift schottky engellerinin indükleyicisi olarak kabul edilir. Cr₂O₃, Co₂O₃ ve MnO₂ gibi geçiş metal oksitler ise, düzensizlik katsayısını (α) artırmak ve daha düşük sızıntı akımı elde etmek için bariyer miktarını artırmada tercih edilirler [11]. Düzensizlik katsayısı (α), varistörlerin kararlı olarak çalışmasını temsil eden bir katsayıdır. Düzensizlik katsayısı arttıkça varistörün kararlılığı artmaktadır [12]. Yüksek voltaj seramikleri ince taneli bir yapıya ihtiyaç duyar bunun için genellikle Sb₂O₃ ZnO'nun tane büyümesini engellemek için ilave edilir.

Son zamanlarda çeşitli nadir toprak elementlerinin varistörlerin kırılma voltajı ve enerji karakteristiklerini önemli ölçüde artırdığı belirtilmektedir. Bernik ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ZnO-Bi₂O₃- esaslı varistörlere Y₂O₃'ün etkilerini inceledikleri çalışmada Y₂O₃'ün tane boyutunu incelttiğini ve kırılma voltajını artırdığını belirtmiştir [13]. ZnO-Pr₆O₁₁-Co₃O₄-MnCO₃ karışımına Y₂O₃'ün etkilerinin incelediği diğer bir çalışmada Y₂O₃'ün varistörün yoğunluğunu azalttığını ve yalnızca bir miktar elektriksel özelliklerde iyileşme sağladığını belirtilmiştir [14]. Choon yaptığı çalışmada ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-C₂F₃-Y₂O₃- varistör sistemine farklı oranlara Er₂O₃ katkısının etkisini incelediği çalışmasında, Er₂O₃'ün ortalama tane boyutunu küçülttüğünü, sinterleme yoğunluğunu, kırılma voltajını ve düzensizlik katsayısını artırdığını belirtmiştir [15]. Hongyu ve arkadaşlarının çalışmasında ZnO esaslı varistöre farklı oranlarda Er₂O₃ katkısının düzensizlik katsayısını ve tane boyutunu küçülttüğünü buna karşın kırılma voltajını artırdığını belirtmiştir [16]. Sm₂O₃ etkilerinin incelendiği farklı bir çalışmada ise Ashraf ve arkadaşları, Sm₂O₃ katkısının tane boyutunu azalttığını, düzensizlik katsayısını ve kırılma voltajını artırdığını belirtmişlerdir [17]. Zang ve arkadaşları, SiO₂ katkılı SnO₂-ZnSnO₄ seramik sistemine Sm₂O₃ katkısının etkilerini inceledikleri çalışmada Sm₂O₃'ün kapasitans değerini artırdığını belirtmiştir [18]. Nadir toprak elementi olan La₂O₃ katkısının etkileri üzerine de çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Xu ve arkadaşları, ZnO-Bi₂O₃ sistemine %0-1 La₂O₃ ilavesi yaptıkları çalışmalarında %0,8 La₂O₃ katkılı varistörün bu sistem için en ideal özellikler gösterdiğini kırılma voltajının 320 volt/mm, düzensizlik katsayısının 36,8 ve sızıntı akım değerini 0,29 μ A olduğunu belirtmiştir [19]. Xu ve arkadaşları yaptıkları diğer bir çalışmada, ZnO-Bi₂O₃ sistemine %0-0,4 mol oranında Yb₂O₃ katkısı yaptıkları varistör sisteminde, en iyi elektriksel özellikleri %0,2 Yb₂O₃ katkılı 900 °C'de sinterlenmiş numunelerde elde etmişlerdir.

Literatürde yapılan çalışmalarda ZnO varistör sisteminde çok kompleks (ZnO-A₂O₃-B₂O₃-...) karışımlara nadir toprak elementlerini etkileri incelenmiştir. Yaptığımız bu çalışmada basit sistemde (ZnO-Bi₂O₃-X₂O₃) nadir toprak elementlerinin tek başına etkilerini incelemek için beş farklı (Y₂O₃, Er₂O₃, Sm₂O₃, La₂O₃, Yb₂O₃) nadir toprak elementinin katkısının varistörün mikroyapısına ve elektriksel özelliklerine etkisi incelenmiştir.

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmalarda %99,99 saflıkta Merk marka ZnO, Bi₂O₃, Y₂O₃, Er₂O₃, Sm₂O₃, La₂O₃ ve Yb₂O₃ hammaddeler kullanılmıştır. % (98,5 mol) ZnO, % 1 (mol) Bi₂O₃, % 0,5'er mol Y₂O₃, Er₂O₃, Sm₂O₃, La₂O₃ ve Yb₂O₃ kompozisyonunda karışımlar hazırlanmıştır. Tablo 1'de hazırlanan numunelerin oranları ve kodlama sistemi belirtilmiştir Hazırlanan bu karışımlar propil alkol ortamında bilyeli değirmende 2 saat homojen olarak karıştırılmış, sonrasında vakumlu evedaratörde kurutulup toz haline getirilmiştir.

Tablo 1. Karışımların kodlanması

	A	B	C	D	E
ZnO	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5
Bi ₂ O ₃	1	1	1	1	1
Y ₂ O ₃	0,5				
Er ₂ O ₃		0,5			
Sm ₂ O ₃			0,5		
La ₂ O ₃				0,5	
Yb ₂ O ₃					0,5
Toplam	100	100	100	100	100

Hazırlanan toz karışımları 1 g tartılarak silindirik pelet kalıbında şekillendirilip ardından 2500 bar basınçta soğuk izostatikpreste (CIP) preslenmiştir. Preslenerek şekillendirilen numuneler 1100 °C’de 1 saat 10 °C/dak ısıtma ve soğutma hızında kül fırınında sinterlenmiştir.

Üretilen varistörlerin teorik yoğunluğu (1) nolu formüle göre hesaplanırken, bağıl yoğunluğu Arşimet Prensibine göre aşağıdaki (2) formülle göre hesaplanmıştır. Varistör karışımlarının relatif yoğunlukları ise (3) denkleme göre (V_i , karışımda bulunan metal oksidin hacim oranı) hesaplanmıştır.

$$\rho T = V1.\rho1 + V2.\rho2 + \dots \quad (1)$$

$$\text{Bağıl yoğunluk} = W_{yaş} / W_{yaş} - W_{arş} \quad (2)$$

Malzemenin relatif yoğunluğu (3) nolu eşitlikte verilen formül yardımı ile

$$\% \text{Relatif yoğunluk} = \rho_{(\text{bağıl yoğunluk})} / \rho_{(\text{Teorik yoğunluk})} \times 100 \quad (3)$$

Sinterlenen numuneler klasik metalografik zımparalama ve parlatma işlemleri sonrasında iletkenlik sağlanması için altın kaplanmıştır. Altın kaplanan numunelerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı ve Uygulama Merkezinde bulunan Zeiss Supra 40 modeli SEM cihazında alınmıştır. Üretilen varistörlerin faz analizleri Panalytical marka Empyrean model XRD cihazında tarama açısı 10-90 ° aralığında yapılmıştır. Varistörlerin tane boyutunun belirlenmesinde lineer kesişme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde görüntü üzerine belirli uzunlukta rastgele doğrular çizilir ve bu doğruların tanelerle kesişme sayısı saptanır. Elde edilen değerler (4) formülünde yerine konarak istatistiki olarak ortalama tane boyutu “G” hesaplanır. Buradaki 1,56 değeri iki boyutlu fotoğraftan alınan değerlerin üç boyuta çevrilmesi için kullanılan matematiksel katsayısını belirtirken “L” de kesişme sayısını belirtmektedir.

$$G = 1,56.L \quad (4)$$

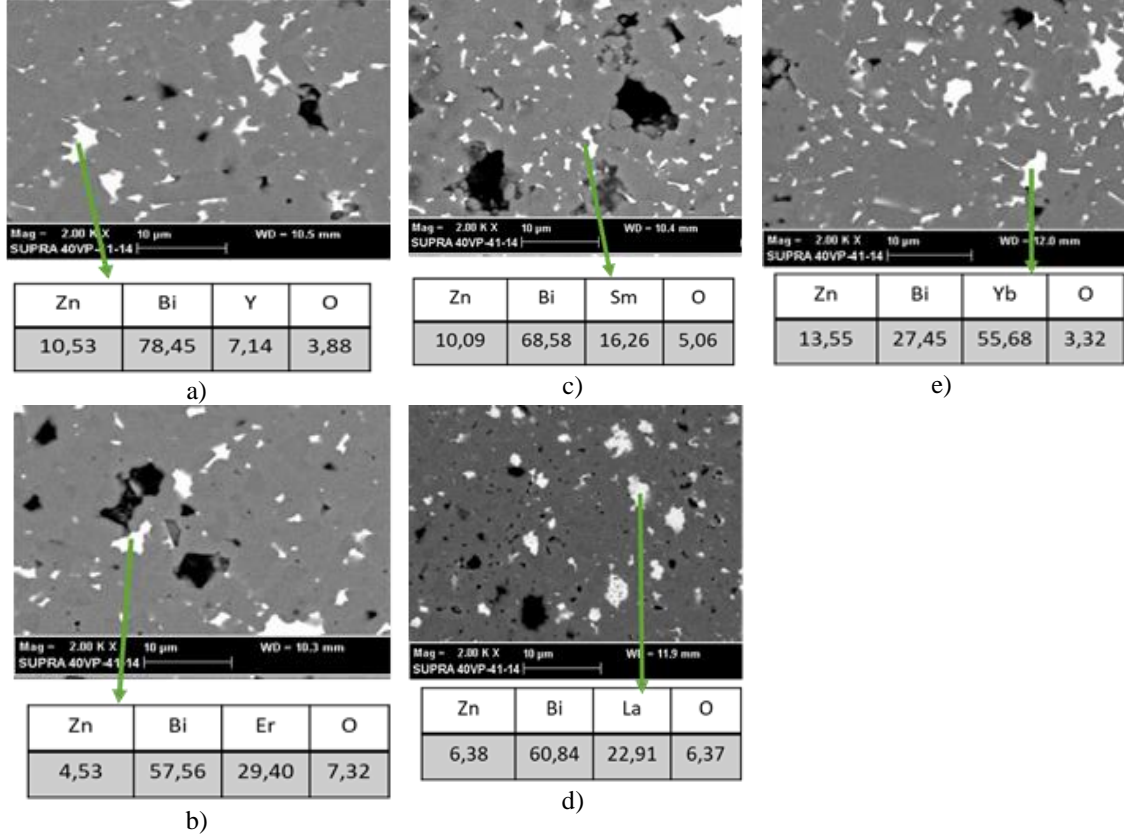
Sinterlenen varistörlerin yüzeyleri Sputter kaplama teknolojisi ile Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesinde bulunan Qourum marka sputter cihazı ile altın kaplanmıştır. Hazırlanan numunelerin elektriksel ölçümleri Varyak marka voltaj dc kaynağı ile yapılmıştır. Kırılma voltajı (E_b) ve düzensizlik katsayısının (α) hesaplanması için 0,1 ve 1 mA/mm² akımlarda numunelerin varistör voltajları ölçülmüştür. α değerleri denklem (5) de verilen formül ile hesaplanmıştır. 0,1 mA/mm²’deki voltaj değeri kırılma voltajı (E_b) olarak alınmıştır. Varistörlerin düzensizlik katsayısı (α) E-J eğrisi üzerinde 0,1-1 mA/mm² arasında uygulanan voltajın bir fonksiyonudur ve aşağıdaki şekilde formüle edilebilir:

$$\alpha = d(\log I) / d(\log V) \text{ veya } \alpha = d(\log J) / d(\log E) \quad (5)$$

III. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIRŞMA

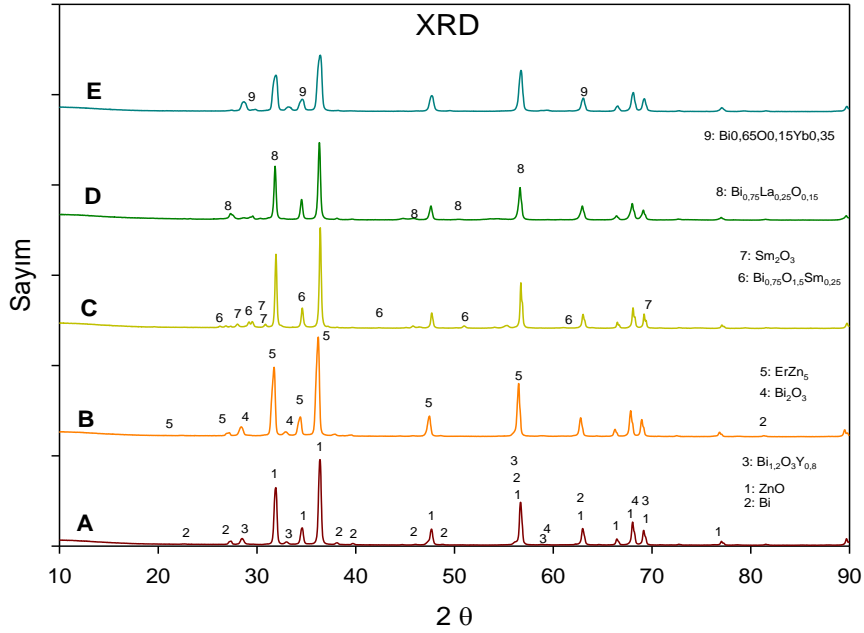
Şekil 1’de Geleneksel sinterleme yöntemi ile 1100 °C’de 10 °C/dk ısıtma/soğutma hızında 1 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri verilmiştir. Normal bir ZnO esaslı varistör yapısı ana yapıda ZnO fazı ve onun etrafını çevreleyen Bizmutça zengin faz ve bazı durumlarda genellikle tanelerin üçlü kesişim notlarında bulunan spinel fazlarından oluşmaktadır [20]. Şekil 1’de ki SEM görüntüleri ve EDS

analizlerine bakıldığında sinterleme sonrası oluşan yapıların tipik bir varistör mikroyapısına uyduğu görülmektedir. Gri renkte görülen ana fazın ZnO fazından oluştuğu, beyaz renkle görülen tane sınırlarının ise katkı ilavesinin çeşidini içeren bizmutça zengin fazlar olduğu görülmektedir. Oluşan ürünlerin tane boyutlarının bir birinden farklı olduğu görülmektedir. A kodlu Y_2O_3 katkılı varistörde en iri tane boyutu elde edilirken en küçük tane boyutu ise D kodlu La_2O_3 katkılı varistörde elde edilmiştir.



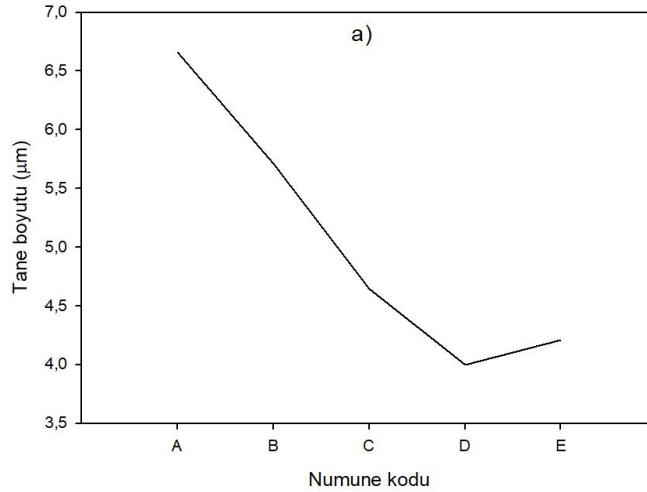
Şekil 1. Sinterlenen varistörlerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri
(a: Y_2O_3 , b: Er_2O_3 , c: Sm_2O_3 , d: La_2O_3 , e: Yb_2O_3 katkılı ZnO-Bi₂O₃ varistörleri)

Şekil 2’de oluşan ürünlerin XRD analizleri verilmiştir. Yapılan XRD analizleri sonucunda A kodlu (Y_2O_3 katkılı), C kodlu (Sm_2O_3 katkılı), D kodlu (La_2O_3 katkılı) ve E kodlu (Yb_2O_3 katkılı) numunelerin ZnO fazı ve bu katkıların bizmutça zengin fazlarından oluştuğu görülmektedir. B kodlu (Er_2O_3 katkılı) numunenin ise ZnO, Bi₂O₃ ve $ErZn_5$ fazından oluştuğu bu numune de spinel fazının oluşmadığı gözlemlenmiştir.

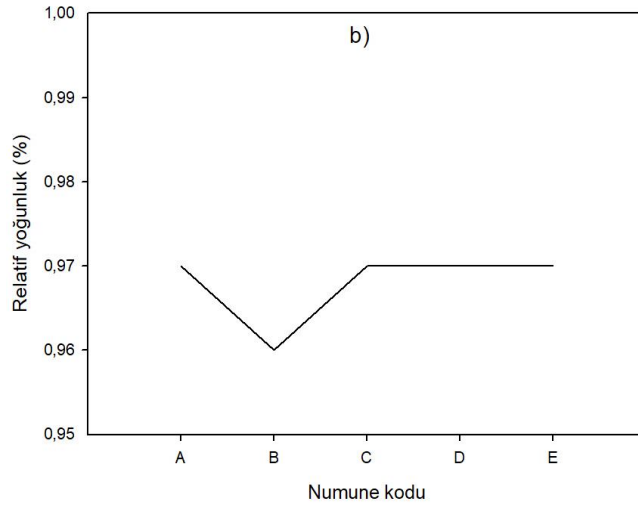


Şekil 2. Oluşan ürünlerin XRD analizleri
(A: Y_2O_3 , B: Er_2O_3 , C: Sm_2O_3 , D: La_2O_3 , E: Yb_2O_3 katkılı ZnO- Bi_2O_3 varistörleri)

Şekil 3.'de 1100 °C'de 1 saat sinterlenen A, B, C, D ve E kodlu numunelerin tane boyutu ilişkisi gösterilmiştir. En küçük tane boyutu (4 µm) D kodlu (La_2O_3) numunede ölçülürken en büyük tane boyutu (6,66 µm) ise A kodlu (Y_2O_3 katkılı) numunede ölçülmüştür. Şekil 4'de 1100 °C'de 1 saat sinterlenen A, C, D ve E kodlu numunelerin relatif yoğunluk ilişkisi gösterilmiştir. A, C, D ve E kodlu numunelerde relatif yoğunluk 0,97 olarak gerçekleşirken B kodlu (Er_2O_3 katkılı) numunede 0,96 olarak ölçülmüştür.

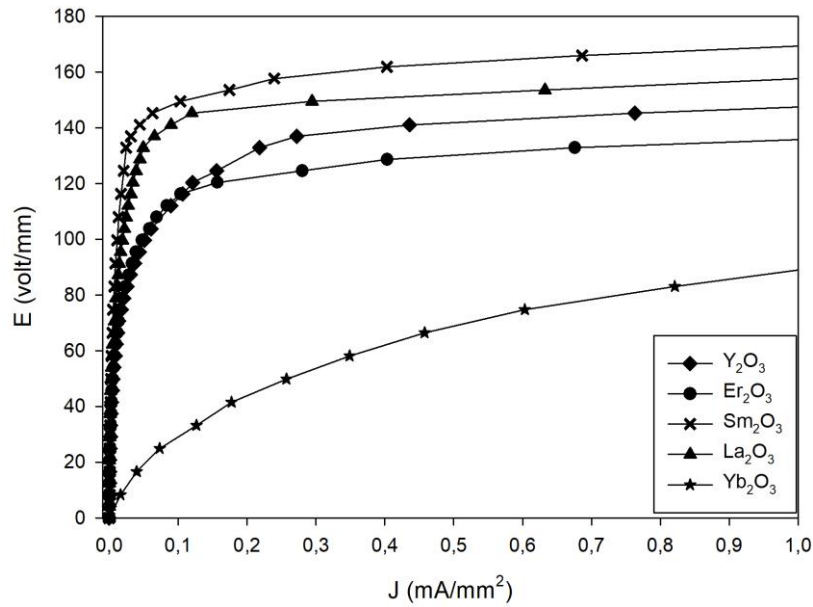


Şekil 3. 1100 °C'de 1 saat sinterlenen A,B, C, D ve E kodlu numunelerin tane boyutu ve relatif yoğunluk



Şekil 4. 1100 °C'de 1 saat sinterlenen A,B, C, D ve E kodlu numunelerin tane boyutu ve relatif yoğunluk

Şekil 5'de 1100 °C'de 1 saat sinterlenmiş A, B, C, D ve E kodlu numunelerin E-J eğrileri verilmiştir. Varistörlerin kırılma voltajı (E_b) 0,1 mA/mm² voltaj değeri alınmıştır. Varistörlerin düzensizlik katsayısı (α) E-J eğrisi üzerinde 0,1-1 mA/mm² arasında denklem (5)'e göre hesaplanan değerdir. Hesaplanan kırılma voltajı (E_b) büyükten küçüğe sırasıyla C (149 volt/mm) , D (142 volt/mm), B (116 volt/mm), A (114 volt/mm) ve E (28 volt/mm) şeklinde gerçekleşmiştir.



Şekil 5. Varistörlerin E-J eğrileri

IV. SONUÇLAR

% 98,5 mol ZnO, % 1 mol Bi₂O₃, % 0,5 mol (Y₂O₃, Er₂O₃, Sm₂O₃, La₂O₃, Yb₂O₃) kompozisyonunda hazırlanan beş farklı varistör karışımı, 1100°C'de 1 saat sinterlendikten sonra bunların mikroyapı ve elektriksel

özellikleri incelenmiştir. Buna göre elde edilen tüm varistörler (A, B, C, D ve E) de elde edilen mikro yapılar genel varistör mikroyapısına uygun bir şekilde ana yapıda ZnO fazı ve tane sınırlarını çevreleyen bizmutça zengin fazdan oluşmuştur. Yapılan SEM görüntüleme sonucunda varistörlerin tane boyutunun küçültülmesinde D kodlu (La_2O_3 katkılı) varistör etkin olmuştur. Sinterlenen numunelerin yoğunluk ölçümü sonrasında tüm bu numunelerin yoğunlukları arasında belirgin bir fark ortaya çıkmamıştır. Elektriksel özelliklerinin ölçümü sonrası kırılma voltajı (E_b) büyükten küçüğe sırasıyla C (149 volt/mm), D (142 volt/mm), B (116 volt/mm), A (114 volt/mm) ve E (28 volt/mm) şeklinde gerçekleşmiştir. α düzensizlik katsayısı ise D (21,6), C (18,3), B(16,8), A(12,8) ve E (9,0) şeklinde gerçekleşmiştir. Kırılma voltajı (E_b) ve düzensizlik katsayısı (α) değerleri göz önüne alındığında C kodlu (Sm_2O_3 katkılı, E_b :149 volt/mm, α : 18,3) ve D kodlu (La_2O_3 katkılı, E_b : 142 volt/mm, α :21,6) varistörler daha üstün özellikler göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Nahm, C. W., & Shin, B. C. (2003). Highly stable nonlinear properties of ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Cr_2O_3 - Y_2O_3 -based varistor ceramics. *Materials Letters*, 57(7), 1322–1326. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00980-1](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00980-1)
- [2] Desouky, O. A., & Rady, K. E. (2016). Improvement of sintering, nonlinear electrical, and dielectric properties of ZnO-based varistors doped with TiO_2 . *Chinese Physics B*, 25(6), 068402.
- [3] Levinson, L. M., & Philipp, H. R. (1986). Zinc Oxide Varistors- A Review. *American Ceramic Society Bulletin*, 65(4), 639.
- [4] Choi, S., Jung, H., & Kang, S. (2018). The correlation between surge energy capability and Bi_2O_3 volatilization in ZnO varistor, 2–6. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 126 [4] 236-240 2018 DOI <http://doi.org/10.2109/jcersj2.17184>
- [5] Shen, B., Yao, X., Kang, L., & Peng, D. (2004). Effect of CuO or/and V_2O_5 oxide additives on Bi_2O_3 -ZnO- Ta_2O_5 based ceramics. *Ceramics International*, 30(7), 1203–1206. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2003.12.101>
- [6] Kim, C. H., & Kim, J. H. (2004). Microstructure and electrical properties of ZnO- ZrO_2 - Bi_2O_3 - M_3O_4 (M=Co, Mn) varistors. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(8), 2537–2546. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.07.002>
- [7] Xu, Z., Bai, H., Ma, S., Chu, R., Hao, J., Chen, C., & Li, G. (2016). Effect of a Bi-Cr-O synthetic multi-phase on the microstructure and electrical properties of ZnO- Bi_2O_3 varistor ceramics. *Ceramics International*, 42(13), 14350–14354. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.175>
- [8] Bai, H., Li, S., Zhao, Y., Xu, Z., Chu, R., Hao, J., Li, G. (2016). Influence of Cr_2O_3 on highly nonlinear properties and low leakage current of ZnO- Bi_2O_3 varistor ceramics. *Ceramics International*, 42(9), 10547–10550. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.042>
- [9] Ma, S., Xu, Z., Chu, R., Hao, J., Liu, M., Cheng, L., Li, G. (2014). Influence of Cr_2O_3 on ZnO- Bi_2O_3 - MnO_2 -based varistor ceramics. *Ceramics International*, 40 (7 PART A), 10149–10152. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.035>
- [10] Kato, T., & Takada, Y. (2013). Correlation between electrical properties and crystalline phases for ZnO- Bi_2O_3 based varistor ceramics with rare earth additives. *Journal of Electroceramics*, 31(1–2), 138–142. <https://doi.org/10.1007/s10832-013-9816-x>
- [11] Senda, T., & Bradt, R. C. (1990). Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO- Bi_2O_3 Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(1), 106–114. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05099.x>

- [12] Bernik, S., Daneu, N., Rečnik, A. (2004). Inversion boundary induced grain growth in TiO₂ or Sb₂O₃ doped ZnO-based varistor ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(15–16), 3703–3708. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.03.004>
- [13] Bernik, S., Maček, S., Ai, B. (2001). Microstructural and electrical characteristics of Y₂O₃-doped ZnO–Bi₂O₃ -based varistor ceramics. *Journal of European Ceramic Society* 21, 1875-1878
- [14] Wang, M. H., Li, G., Yao, C. (2011). Microstructure and electrical properties of Pr₆O₁₁-Co₃O₄-MnCO₃-Y₂O₃-doped ZnO varistors. *Ceramics International*, 37(7), 2901–2905. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.03.076>
- [15] Nahm, C.-W. (2011). Microstructure, electrical properties, and aging behavior of ZnO–Pr₆O₁₁–CoO–Cr₂O₃–Y₂O₃–Er₂O₃ varistor ceramics. *Ceramics International*, 37(8), 3049–3054. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.032>
- [16] Hongyu, L., Hui, K., Dongmei, J., Wangzhou, S., Xueming, M. (2007). Microstructure and Electrical Properties of Er₂O₃-Doped ZnO-Based Varistor Ceramics Prepared by High-Energy Ball Milling. *Journal of Rare Earths*, 25(1), 120–123. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60057-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60057-X)
- [17] Ashraf, M. A., Bhuiyan, A. H., Hakim, M. A., & Hossain, M. T. (2011). Microstructure and electrical properties of Sm₂O₃ doped Bi₂O₃-based ZnO varistor ceramics. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 176(11), 855–860. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.04.009>
- [18] Zang, G. Z., Wang, X. F., Li, L. Ben, Wang, D. D. (2017). The effect of Sm₂O₃ on the microstructure and electrical properties of SiO₂-doped SnO₂-Zn₂SnO₄ ceramic varistors. *Ceramics International*, 43(11), 8018–8022. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.100>
- [19] Xu, D., Cheng, X. N., Wang, M. S., Shi, L. Y. (2009). Microstructure and Electrical Properties of La₂O₃-Doped ZnO–Bi₂O₃ Based Varistor Ceramics. *Advanced Materials Research*, 79–82, 2007–2010. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.79-82.2007>
- [20] Apaydin, F., Toplan, H.Ö., Yildiz, K. (2005), The effect of CuO on the grain growth of ZnO. *Journal of Materials Science*, 40, 677 – 682. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-6306-9>

Araştırma Makalesi - Research Article

Yeni 1,3,4-Tiyadiazol-Piperazin Türevlerinin Sentezi, İn Vitro Antikolinesteraz ve Antimikrobiyal Değerlendirilmesi

Begüm Nurpelin SAĞLIK², Ulviye ACAR ÇEVİK^{1*}

Geliş / Received: 04/08/2019

Revize / Revised: 09/11/2019

Kabul / Accepted: 28/11/2019

ÖZ

Bu çalışmada 2-((5-substitüe-1,3,4-tiyadiazol-2-il)amino)-2-oksoetil-4-substitüepiperazin-1-karboditiyat yapısında 8 yeni bileşiğin sentezi yapılarak, antimikrobiyal ve antikolinesteraz aktiviteleri incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve kütle spektrumları kullanılarak kanıtlanmıştır. Sentezlenen bileşikler, sekiz bakteri suşuna karşı antibakteriyel aktivite ve dört mantar suşuna karşı antifungal aktivite açısından test edilmiştir. Bileşiklerin antibakteriyel aktiviteleri incelendiğinde **3c**, **3d**, **3g** ve **3h** kodlu bileşiklerin 25 µg/mL MİK değeri ile *E. fecalis* (ATCC 29212) ve *E. fecalis* (ATCC 51922) karşı etkili oldukları bulunmuştur. Piperazinin para konumunda bulunan karbon zincirinin aktiviteyi arttırdığı (**3c**, **3d**, **3g**, **3h**), ancak para konumuna benzil grubunun eklenmesinin (**3a**, **3b**, **3e**, **3f**) aktiviteyi etkilemediği belirlenmiştir. Ayrıca, sentezlenen bileşiklerin asetilkolinesteraz aktivitesi incelenmiş ancak bileşiklerden hiçbiri standart ilaç Donepezil kadar AChE inhibe edici aktivite göstermemiştir.

Anahtar Kelimeler- 1,3,4-Tiyadiazol, Antimikrobiyal, Antikolinesteraz, Piperazin

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: uacar@anadolu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-1879-1034>)

Eczacılık Fakültesi, Anadolu Üniversitesi

²İletişim: bnsaglik@anadolu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-0151-6266>)

Eczacılık Fakültesi, Anadolu Üniversitesi

Synthesis, In Vitro Anticholinesterase and Antimicrobial Evaluation of New 1,3,4-Thiadiazole-Piperazine Derivatives

ABSTRACT

In this study, 8 new compounds having 2-((5-substituted-1,3,4-thiadazol-2-yl)amino)-2-oxoethyl-4-substituepiperazine-1-carbodithioate structures were synthesized, antimicrobial and anticholinesterase activities were evaluated. The structures of synthesized compounds were proved by ¹H NMR, ¹³C NMR and mass spectra. The synthesized compounds were tested for antibacterial activity against eight bacteria strains and antifungal activity against four fungus strains. When the antibacterial activities of the compounds were examined, it was found that the compounds **3c**, **3d**, **3g** and **3h** were effective against *E. faecalis* (ATCC 29212) and *E. faecalis* (ATCC 51922) with MIC value of 25 µg/mL. It was determined that the carbon chain at the para position of piperazine increased the activity but where as the addition of benzyl group to the para position (**3a**, **3b**, **3e**, **3f**) did not affect the activity. Furthermore, the acetylcholinesterase activity of the synthesized compounds was examined but none of the compounds showed AChE inhibitory activity as much as standard drug Donepezil.

Keywords- *1,3,4-Thiadiazole, Antimicrobial, Anticholinesterase, Piperazine*

I. INTRODUCTION

Today, there are many drugs on market for microbial infections, but the inappropriate and excessive use of antibiotics causes these microorganisms to develop resistance against these substances [1]. Hence, there is a great demand for the development of new antimicrobial drugs and drug candidates [2]. Very recent studies are confident that provide the design and synthesis of new heterocyclic compounds for desired applications as drugs with different biological activities, including the antimicrobial effects and anticholinesterase [3].

1,3,4-Thiadiazole moiety is connected to a broad spectrum of biological activities possibly due to the presence of pharmacophoric (N–C=S) moiety [4]. Thiadiazole by acting as “two-electron donor system” and “hydrogen binding domain” also made itself as a constrained pharmacophore. It can be bioisosterically replaced with oxazole, oxadiazole and benzene. The sulfur atom usually improves the ease of lipophilicity [5]. The core motif thiadiazole and its derivatives have been reported in the literature for wide varieties of pharmacological activities such as antitumoral, antimicrobial, antiviral, antifungal, anti-inflammatory, antiplatelet, anti-tubercular, and antidepressant activities [6]. Acetazolamide, methazolamide, and megalzol are thiadiazole containing drugs available in the market [4].

According to chemistry of sulphur donor ligands such as dithiocarbamates are becoming very wide spreading in pharmaceutical and industrial application and also it is well known that, *N*-mono and *N,N*-di substituted dithiocarbamate derivatives show antibacterial, antiviral and antifungal activities. The structure-activity relationship study revealed that activity on thiocarbonyl aromatic compounds was significantly affected by the lipophilicity, that is obtained by thiocarbonyl moiety, especially the calculated log P value and the balance between hydrophilic substituent and hydrophobic substituent on the aromatic compounds [7].

Thus, in present study we designed and synthesized eight new piperazine based dithiocarbamate-1,3,4 thiadiazole derivatives to investigate their inhibitory profile on acetylcholinesterase and antimicrobial activities.

II. MATERIAL AND METHOD

All of the chemicals used in the study were purchased either from Merck (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) or Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, MO, USA) and used without further chemical purifications. Chemical purities of the compounds were checked by classical TLC applications performed on silica gel 60 F254 (Merck KGaA, Darmstadt, Germany). Melting points of the synthesized compounds were determined by using a MP90 series automatic melting point determination system (Mettler-Toledo, OH, USA) and were presented as uncorrected. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded in DMSO-*d*₆ by a Bruker digital FT-NMR spectrometer (Bruker Bioscience, MA, USA) at 300 MHz and 75 MHz, respectively (splitting patterns in the NMR spectra were designated as follows: s: singlet; d: doublet; t: triplet; m: multiplet; coupling constants (*J*) were reported in Hertz). Mass spectra were determined on a Shimadzu, 8040 LC-MS-MS spectrophotometer (Kyoto, Japan).

A. Chemistry

General procedure for 2-Chloro-N-[(5-substituted thiadiazol-2-yl)]acetamide (1a-1b): 5-Substituted thiadiazole-2-amine (0.022 mol) and triethylamine (0.06 mol) were dissolved in THF (100 mL). This mixture was allowed to stir on an ice bath. Chloroacetyl chloride (0.022 mol) in THF (10 ml) was added drop by drop. After this stage, the content was stirred for 1h at room temperature. THF was evaporated and the product was recrystallized from ethanol [9].

Synthesis of the sodium salts of dithiocarbamic acids (2a-2d): Sodium hydroxide (10 mmol) was dissolved in ethanol (80 mL) with constant stirring. After addition of the secondary amine (10 mmol) to this solution, carbon disulphide (100 mmol) was added dropwise in ice bath. The reaction mixture was stirred for 1 h in room temperature. The solvent was evaporated under reduced pressure and then the residue was washed with diethyl ether to obtain pure product [10].

General synthesis procedure for 2-[(5-substituted thiazole-2-yl)amino]-2-oxoethyl 4-substituted piperazine-1-carbodithioate derivatives (3a-3h): Compounds (1a-1b) (10 mmol) were stirred with appropriate sodium salts of dithiocarbamic acids (2a-2d) (10 mmol) in acetone for 7 h. After TLC screening, the mixture was filtered and the obtained crude product was washed with water, then crystallized from ethanol.

2-((1,3,4-thiadazol-2-yl)amino)-2-oxoethyl-4-(4-methylbenzyl)piperazine-1-carbodithioate (3a): Yields: 72 %. M.P: 194.8. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3252 (N-H), 1663 (C=O), 1224 (C=S), 852 (1,4-disubstituebenzen). ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 2.27 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 2.36-2.45 (4H, m, piperazine CH_2), 3.44 (2H, s, $-\text{CH}_2$), 3.93 (2H, br.s., piperazine CH_2), 4.18 (2H, br.s., piperazine CH_2), 4.42 (2H, s, $-\text{CH}_2$), 7.13 (2H, d, $J=7.92$ Hz, 1,4-disubstituebenzen), 7.19 (2H, d, $J=7.95$ Hz, 1,4-disubstituebenzen), 9.15 (1H, s, thiazole C-H). ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 21.17, 45.27, 50.41, 51.71, 52.30, 61.48, 67.28, 129.41, 134.83, 136.66, 149.11, 159.30, 166.95, 186.70, 194.32. ESI-MS $[\text{M}+\text{H}]^+$: 408.

2-((1,3,4-thiadazol-2-yl)amino)-2-oxoethyl-4-(4-methoxybenzyl)piperazine-1-carbodithioate (3b): Yields: 77 %. M.P: 202.5. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3256 (N-H), 1662 (C=O), 1222 (C=S), 854 (1,4-disubstituebenzen). ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 2.32-2.44 (4H, m, piperazine CH_2), 3.42 (2H, s, $-\text{CH}_2$), 3.82 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.92 (2H, br.s., piperazine CH_2), 4.18 (2H, br.s., piperazine CH_2), 4.42 (2H, s, $-\text{CH}_2$), 7.13 (2H, d, $J=7.92$ Hz, 1,4-disubstituebenzen), 7.19 (2H, d, $J=7.95$ Hz, 1,4-disubstituebenzen), 9.14 (1H, s, thiazole C-H). ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 45.84, 51.14, 51.74, 53.62, 55.86, 61.44, 66.28, 129.44, 134.56, 137.85, 147.66, 158.32, 165.95, 186.71, 193.18. ESI-MS $[\text{M}+\text{H}]^+$: 424.

2-((1,3,4-thiadazol-2-yl)amino)-2-oxoethyl-4-(2-(dimethylamino)ethyl)piperazine-1-carbodithioate (3c): Yields: 82 %. M.P: 206.5. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3254 (N-H), 1664 (C=O), 1226 (C=S). ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 1.52 (2H, q, $-\text{CH}_2$), 2.18 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 2.22-2.38 (6H, m, $-\text{CH}_2$, piperazine CH_2), 3.92 (2H, br.s., piperazine CH_2), 4.17 (2H, br.s., piperazine CH_2), 4.34 (2H, s, $-\text{CH}_2$). 9.14 (1H, s, thiazole C-H). ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 25.88, 46.47, 48.35, 49.54, 50.55, 51.74, 52.68, 55.70, 158.24, 159.72, 166.48, 194.32. ESI-MS $[\text{M}+\text{H}]^+$: 375.

2-((1,3,4-thiadazol-2-yl)amino)-2-oxoethyl-4-(2-(dimethylamino)propyl)piperazine-1-carbodithioate (3d): Yields: 80 %. M.P: 186.9. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3251 (N-H), 1666 (C=O), 1224 (C=S). ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 1.55 (2H, q, $-\text{CH}_2$), 2.14 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 2.24-2.36 (8H, m, $-\text{CH}_2$, piperazine CH_2), 3.92 (2H, br.s., piperazine CH_2), 4.17 (2H, br.s., piperazine CH_2), 4.36 (2H, s, $-\text{CH}_2$). 9.14 (1H, s, thiazole C-H). ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 18.30, 25.44, 46.41, 48.47, 49.62, 50.46, 51.66, 52.74, 55.70, 157.14, 159.69, 165.74, 194.48. ESI-MS $[\text{M}+\text{H}]^+$: 389.

2-((5-methyl-1,3,4-thiadazol-2-yl)amino)-2-oxoethyl-4-(4-methylbenzyl)piperazine-1-carbodithioate (3e): Yields: 71 %. M.P: 221.4. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3252 (N-H), 1660 (C=O), 1224 (C=S), 852 (1,4-disubstituebenzen). ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 2.21 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 2.34 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 2.50-2.66 (4H, m, piperazine CH_2), 3.47 (2H, s, $-\text{CH}_2$), 3.93 (2H, br.s., piperazine CH_2), 4.18 (2H, br.s., piperazine CH_2), 4.42 (2H, s, $-\text{CH}_2$), 7.13 (2H, d, $J=7.92$ Hz, 1,4-disubstituebenzen), 7.19 (2H, d, $J=7.92$ Hz, 1,4-disubstituebenzen). ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 15.27, 21.17, 45.26, 50.37, 51.69, 52.30, 61.48, 67.28, 129.28, 134.83, 136.58, 158.99, 159.76, 166.60, 186.71, 194.30. ESI-MS $[\text{M}+\text{H}]^+$: 422.

2-((5-methyl-1,3,4-thiadazol-2-yl)amino)-2-oxoethyl-4-(4-methoxybenzyl)piperazine-1-carbodithioate (3f): Yields 78 %. M.P: 196.7. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3254 (N-H), 1660 (C=O), 1224 (C=S), 850 (1,4-disubstituebenzen). ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 2.24 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 2.32-2.45 (4H, m, piperazine CH_2), 3.44 (2H, s, $-\text{CH}_2$), 3.81 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.93 (2H, br.s., piperazine CH_2), 4.18 (2H, br.s., piperazine CH_2), 4.42 (2H, s, $-\text{CH}_2$), 7.13 (2H, d, $J=7.92$ Hz, 1,4-disubstituebenzen), 7.19 (2H, d, $J=7.95$ Hz, 1,4-disubstituebenzen). ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 21.14, 42.54, 50.22, 51.18, 52.84, 55.49, 62.38, 66.24, 128.34, 132.71, 136.62, 148.11, 157.64, 166.75, 185.71, 193.46. ESI-MS $[\text{M}+\text{H}]^+$: 438.

2-((5-methyl-1,3,4-thiadazol-2-yl)amino)-2-oxoethyl-4-(2-(dimethylamino)ethyl)piperazine-1-carbodithioate (3g): Yields: 68 %. M.P: 216.7. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3254 (N-H), 1662 (C=O), 1226 (C=S). ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 1.50 (2H, q, $-\text{CH}_2$), 2.16 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 2.21 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 2.28-2.42 (6H, m, $-\text{CH}_2$, piperazine CH_2), 3.92 (2H, br.s., piperazine CH_2), 4.17 (2H, br.s., piperazine CH_2), 4.34 (2H, s, $-\text{CH}_2$). ^{13}C

NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 16.30, 25.18, 45.44, 46.74, 50.32, 51.67, 52.82, 55.74, 66.18, 158.19, 159.46, 167.18, 193.56. ESI-MS [M+H]⁺: 389.

2-((5-methyl-1,3,4-thiadazol-2-yl)amino)-2-oxoethyl-4-(2-(dimethylamino)propyl) piperazine-1-carbodithioate (3h): Yields: 66 %. M.P: 214.9. FTIR (ATR, cm⁻¹): 3256 (N-H), 1664 (C=O), 1224 (C=S). ¹H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 1.56 (2H, q, -CH₂), 2.14 (6H, s, -CH₃), 2.20 (3H, s, -CH₃), 2.23-2.34 (8H, m, -CH₂, piperazine CH₂), 3.92 (2H, br.s., piperazine CH₂), 4.17 (2H, br.s., piperazine CH₂), 4.36 (2H, s, -CH₂). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 15.30, 24.68, 45.45, 45.47, 46.62, 50.33, 51.65, 52.65, 55.70, 65.47, 157.48, 159.69, 166.88, 194.42. ESI-MS [M+H]⁺: 403.

B. Anticholinesterase assay

All compounds were subjected to a slightly modified method of Ellman's test [8] in order to evaluate their potency to inhibit the AChE.

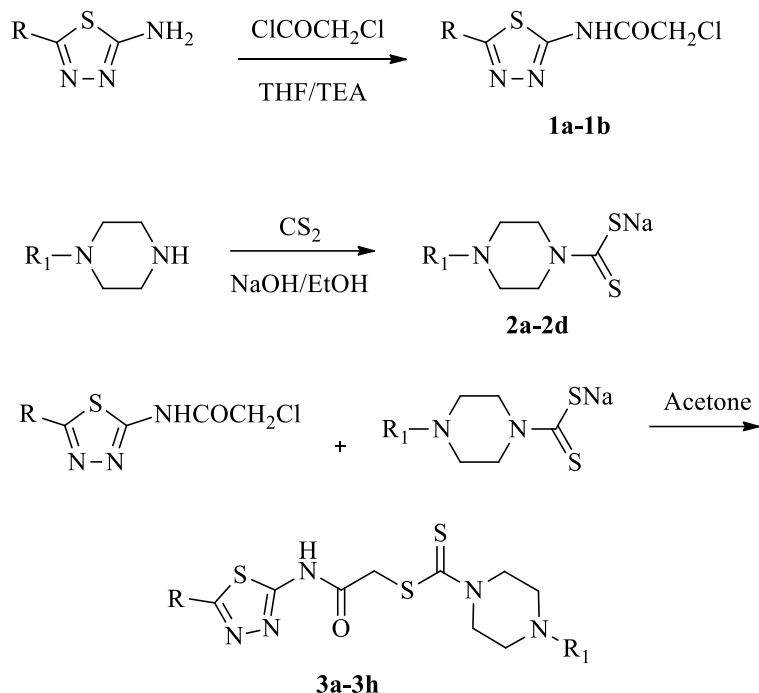
C. Antimicrobial assay

The study was designed to compare MICs obtained by the CLSI reference M7–A7 broth microdilution method [8]. MIC readings were performed twice for each chemical agent. Final products were tested for their *in vitro* growth inhibitory activity against human pathogenic *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Listeria monocytogenes* (ATCC 1911), *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212), *E. faecalis* (ATCC 51922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 700603), *Escherichia coli* (ATCC 35218), *E. coli* (ATCC 25923) and yeast as *Candida albicans* (90028), *Candida glabrata* (ATCC 90030), *Candida krusei* (ATCC 6258) and *C. parapsilosis* (ATCC 22019). Chloramphenicol and ketoconazole were used as control drugs.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Chemistry

The synthesized compounds were obtained in three steps. In the first step, the 2-amino-1,3,4-thiadiazole derivatives were acetylated with chloroacetyl chloride in THF. In the second step, dithiocarbamate salts of secondary amines were prepared with carbon disulfide in ethanol. In the last step, acetylated thiadiazole derivatives and dithiocarbamate salts were reacted in acetone to give 8 novel compounds. The synthesis scheme for obtaining the target compounds was given in **Scheme 1**. The structures of synthesized compounds were proved by ¹H NMR, ¹³C NMR and mass spectra.



Comp	R	R1
3a	-H	4-methylbenzyl
3b	-H	4-methoxybenzyl
3c	-H	<i>N,N</i> -dimethylaminoethyl
3d	-H	<i>N,N</i> -dimethylaminopropyl
3e	-CH ₃	4-methylbenzyl
3f	-CH ₃	4-methoxybenzyl
3g	-CH ₃	<i>N,N</i> -dimethylaminoethyl
3h	-CH ₃	<i>N,N</i> -dimethylaminopropyl

Scheme 1. The Synthetic Protocol of The Compounds.

B. Anticholinesterase assay

Inhibition activities of compounds (3a-3h) against AChE were measured using Ellman's modified colorimetric method. Donepezil was used as the reference drug in the experiment.

The inhibition rate (%) was calculated by the following equation:

$$\text{Inhibition \%} = \frac{[(AC-AB) - (AI-AB)]}{(AC-AB)} \times 100$$

Where AI is the absorbance in the presence of the inhibitor, AC is the absorbance of the control and AB is the absorbance of blank reading. Both of the values are corrected with blank-reading value. SPSS for Windows 15.0 was used for statistical analysis. Student's t- test was used for all statistical calculations. Data were expressed as Mean \pm SD inactive in culture medium.

Results of inhibitory activity of the synthesized compounds on AChE enzyme are summarized in **Table 1**. None of the compounds showed AChE inhibitory activity as much as standard drug Donepezil.

Table 1. % Inhibition of Compounds **3a-3h** and Donepezil Against AChE.

Comp.	AChE Inhibition (%)	
	10 ⁻³ M	10 ⁻⁴ M
3a	20.12±0.95	11.80±0.64
3b	15.19±0.21	8.74±0.14
3c	25.48±0.19	11.28±0.14
3d	16.28±0.74	8.20±0.46
3e	37.51±0.76	16.59±0.54
3f	29.74±0.64	18.16±0.32
3g	13.04±0.52	7.08±0.38
3h	19.49±0.48	9.40±0.36
Donepezil	99.48±1.92	98.24±1.88

C. Antimicrobial assay

Antibacterial activity was investigated by finding minimum inhibitory concentration (MIC) of the synthesised compounds (**3a-3h**) against *S. aureus* (ATCC 25923), *E. faecalis* (ATCC 29212), *E. faecalis* (ATCC 51922), *L. monocytogenes* (ATCC 1911), *K. pneumoniae* (ATCC 700603), *P. aeruginosa* (ATCC 27853), *E. coli* (ATCC 35218), *E. coli* (ATCC 25923) comparing with chloramphenicol as standard drug. The MIC value (µg/ml) of the compounds and control drug are summarized in **Table 2**.

Table 2. Antibacterial Activity Results of Compounds **3a-3h**

Comp.	A	B	C	D	E	F	G	H
3a	800	800	400	800	800	800	800	800
3b	400	400	400	400	400	400	400	400
3c	200	25	25	200	200	200	100	200
3d	200	25	25	100	200	100	200	200
3e	400	200	200	200	400	400	400	400
3f	200	200	200	200	200	200	400	400
3g	200	25	25	200	200	200	200	200
3h	200	25	25	200	200	200	200	200
Chlor.	25	3.125	25	12.5	12.5	25	25	25

A: *S. aureus* (ATCC 25923), B: *E. faecalis* (ATCC 29212), C: *E. faecalis* (ATCC 51922), D: *L. monocytogenes* (ATCC 1911), E: *K. pneumoniae* (ATCC 700603), F: *P. aeruginosa* (ATCC 27853), G: *E. coli* (ATCC 35218), H: *E. coli* (ATCC 25923)

The synthesized compounds were found to have interesting antibacterial activity. When the result of antibacterial activity is examined, compounds **3c**, **3d**, **3g** and **3h** showed significant activity especially against both of *E. faecalis*. When the structures of these compounds are examined, it is seen that they carry carbon chain in the 4th position of piperazine. When the structures of the compounds are examined, the presence of the carbon chain at position 4th of the piperazine increases the activity, while the presence of aromatic groups decreases the activity.

Antifungal activity results are summarized in **Table 3**. Antifungal activity was investigated by finding minimum inhibitory concentration (MIC) of the synthesised compounds (**3a-3h**) against *C. glabrata* (ATCC 90030), *C. krusei* (ATCC 6258), *C. parapsilosis* (ATCC 22019) and *C. albicans* (ATCC 24433) comparing with ketoconazole as standard drug.

Table 3. Antifungal Activity Results of Compounds **3a-3h**

Comp.	I	J	K	L
3a	800	800	800	400
3b	400	400	800	400
3c	200	200	400	200
3d	200	200	200	200
3e	800	200	800	200
3f	200	200	200	200
3g	200	200	100	200
3h	200	200	200	200
Ketoco.	25	25	12.5	12.5

I: *C. albicans* (ATCC 90028), J: *C. glabrata* (ATCC 90030), K: *C. krusei* (ATCC 6258), L: *C. parapsilosis* (ATCC 22019).

The minimal inhibitory concentration (MIC) values of the compounds range between 100-800 µg/ml. The tested compounds possessed moderate or weak antifungal activities.

IV. CONCLUSIONS

The antimicrobial activity potential of the synthesized compounds (**3a-3h**) against eight bacteria and four fungus strains at various concentrations (800, 400, 200, 100, 50, 25, 12.5, 6.25, 3.75, 1.875 µg/ml) was evaluated. MIC values for the bacteria and fungus strains of the compounds were presented in Table 2-3. Compounds 3c, 3d, 3g and 3h were found to have the highest activity against *E. faecalis* (ATCC 51922). These compounds showed activity similar to reference drug against the *E. faecalis* (ATCC 51922) with a MIC value (25 µg/ml). It was determined that the carbon chain at the para position of piperazine increased the activity but where as the addition of benzyl group to the para position (**3a**, **3b**, **3e**, **3f**) did not affect the activity. Furthermore, the acetylcholinesterase activity of the synthesized compounds was examined but none of the compounds showed AChE inhibitory activity as much as standard drug Donepezil.

REFERENCES

- [1] Er, M., Özer, A., Direkel, Ş., Karakurt, T., Tahtacı, H. (2019). Novel substituted benzothiazole and Imidazo [2,1-b][1,3,4] Thiadiazole derivatives: Synthesis, characterization, molecular docking study, and investigation of their in vitro antileishmanial and antibacterial activities. *Journal of Molecular Structure*, 1194, 284-296.
- [2] Mannam, M.R., & Kumar, P. (2019). Synthesis of Novel 1-(5-(Benzylsulfinyl)-3-methyl-1,3,4-thiadiazol-2 (3H)-ylidene)-thiourea/urea derivatives and evaluation of their antimicrobial activities. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 56, 2179-2191.
- [3] Barmak, A., Niknam, K., Mohebbi, G., & Pournabi, H. (2019). Antibacterial studies of hydroxyspiro [indoline-3, 9-xanthene] trione against spiro [indoline3, 9-xanthene] trione and their use as acetyl and butyrylcholinesterase inhibitors. *Microbial pathogenesis*, 130, 95-99.
- [4] Kamboj, V. K., Kapoor, A., & Jain, S. (2019). Synthesis, Antimicrobial, and Antioxidant Screening of Aryl Acetic Acid Incorporated 1,2,4-Triazolo-1,3,4-Thiadiazole Derivatives. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 56, 1376-1382.
- [5] Mali, S.N., Sawant, S., Chaudhari, H.K., & Mandewale, M.C. (2019). In silico appraisal, synthesis, antibacterial screening and DNA cleavage for 1, 2, 5-thiadiazole derivative. *Current computer-aided drug design*, 15, 445-455.

- [6] Ali, A.A.A., Lee, Y.R., Chen, T.C., Chen, C.L., Lee, C.C., Shiau, C.Y., ... & Huang, H.S. (2016). Novel anthra [1, 2-c][1, 2, 5] thiadiazole-6, 11-diones as promising anticancer lead compounds: Biological evaluation, characterization & molecular targets determination. *PloS one*, 11, e0154278.
- [7] Kaplancıklı, Z.A., Turan-Zitouni, G., Revial, G., Işcan, G. (2004). Synthesis of some dithiocarbamate derivatives and their antimicrobial activity. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 179, 1449-1454.
- [8] Ellman, G. L., Courtney, K. D., Andres Jr, V., & Featherstone, R. M. (1961). A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity. *Biochemical pharmacology*, 7, 88-95.
- [9] Wikler, M.A. (2006). Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically: approved standard. *CLSI (NCCLS)*, 26, M7-A7.
- [10] Pandit, N., Shah, K., Agrawal, N., Upmanyu, N., Shrivastava, S. K., & Mishra, P. (2016). Synthesis, characterization and biological evaluation of some novel fluoroquinolones. *Medicinal Chemistry Research*, 25(5), 843-851.
- [11] Levent, S., Acar Çevik, U., Sağlık, B. N., Özkay, Y., Can, Ö. D., Özkay, Ü. D., & Uçucu, Ü. (2017). Anticholinesterase activity screening of some novel dithiocarbamate derivatives including piperidine and piperazine moieties. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 192(4), 469-474.

Araştırma Makalesi - Research Article

Yapay Sinir Ağları ve Regresyon Yöntemleri ile Geri Esneme Tahmini

Süleyman KILIÇ^{1*}

Geliş / Received: 13/09/2019

Revize / Revised: 21/11/2019

Kabul / Accepted: 28/11/2019

ÖZ

Geri esneme, imalat süreçlerinde karşılaşılan problemlerin başında gelmektedir. Geri esneme olayının giderilmesinde deneme yanılma gibi maliyetli yöntemler kullanılmaktadır. Günümüz dünyasında bilgisayar teknolojisinin gelişmesiyle beraber bütün alanlarda bilgisayar ve bilgisayar programlarının kullanımı yaygınlaşmıştır. Yapay zekâ teknolojisi ile dışarıdan sisteme bilinen veriler girilerek, sistemin bilinmeyen durumları tahmin etmesi beklenmektedir. Bu çalışma kapsamında, Yapay Sinir Ağları (YSA) ve Regresyon yöntemi kullanılarak geri esneme tahmini yapılmıştır. Farklı parametrelerin etkisini görebilmek için farklı YSA modelleri oluşturulmuş ve birbiriyle kıyaslanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, YSA modellerinde uygun parametre seçiminin oldukça önemli olduğu görülmüştür. YSA model sonuçlarının, Regresyon model sonuçlarından daha başarılı tahminler yaptığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler- *Yapay Sinir Ağları, Regresyon, AA7075, Yaşlandırma, Geri Esneme*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: suleymankilic@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-1681-9403>)

Makine Mühendisliği Bölümü, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Bağbaşı Mah. Sahir Kurtuluşlu Cad. No: 100 KIRŞEHİR

Estimation of Springback with Artificial Neural Networks and Regression Methods

ABSTRACT

Springback is one of the problems encountered in manufacturing processes. Cost-effective methods such as trial and error are used in eliminating the springback process. With the development of computer technology in today's world, the use of computer and computer programs has become widespread in all fields. It is expected that the system can predict unknown situations by entering known data from the external system with artificial intelligence technology. In this study, springback estimation is made by using Artificial Neural Networks (ANN) and Regression method. In order to see the effect of different parameters, different ANN models have been created and compared with each other. As a result of the studies, it is seen that the selection of appropriate parameters is very important in ANN models. It is seen that ANN model results make more successful predictions than Regression model results.

Keywords- *Artificial Neural Networks, Regression, AA7075, Aging, Springback*

I. GİRİŞ

Gelişen bilgisayar sistemleri sayesinde, günlük hayatımızda kullandığımız cihazlardan, fabrikalardaki cihazlara kadar tüm sektörlerde gelişmeler olmaktadır. Özellikle yapay zekâ teknolojisi hayatımızın her alanında yaygınlaşmaya başlamıştır. İlk olarak 1950'li yıllarda ortaya çıkan bu terim, günümüze kadarki süreçte birçok yeni sistemlerin ortaya çıkmasına neden olmuştur [1]. Bu kavramın temelinde, öğrenme fonksiyonu olan bir sistem yer almaktadır. Bu sistemin çalışma yapısı; bilinen veriler ile sistemin öğrenmesi sağlama ve bilinmeyen veriler için sistemden sonuç değerlerinin talep edilmesinden oluşmaktadır.

Araştırmacılar tarafından yapay zekâ konusunda neredeyse bütün alanlarda çalışmalar yapılmaktadır. Hamzaçebi ve Kutay [2], 2004 yılında yaptıkları çalışma ile Türkiye'nin 2010 yılındaki elektrik enerjisi tüketimini tahmin etmişlerdir. Ataseven [3], bir şirketin ürün satış rakamlarının tahmin edilmesinde kullanmıştır. Uğur ve Kınacı [4], yapay sinir ağları yöntemini kullanarak web sayfalarının sınıflandırılması konusunda çalışmışlardır. Kutlu ve Badur [5], yapay sinir ağları yöntemiyle borsa endeksinin tahmini üzerine bir çalışma yürütmüşlerdir. Yıldırım ve Kandemir [6], Yapay sinir ağları yöntemini kullanarak yağış miktarı tahmini yapmışlardır. Güngör [7], güneş panellerinde verim artırılması işleminde PNO, BM ve YSA algoritmalarını kullanarak karşılaştırma çalışması yapmıştır.

İmalat süreçlerinde de, yapay zekâ ile ilgili çalışmalar artarak devam etmektedir. Kubat ve Kiraz [8], yapay zeka kullanarak sanal laboratuvar tasarımında çekme testinin modellenmesi üzerine çalışmışlardır. Aynı malzemeye ait farklı hızlarda elde edilen verileri kullanarak, ara değerlerde çekme deneyi yapmadan, değerlerin elde edilmesini sağlamışlardır. Toktaş ve Aktürk [9], yapay sinir ağları tabanlı silindirik düz dişli çark tasarımı üzerine çalışmışlardır. Dişli çarkların tasarımında kullanılan analitik denklemler yerine, YSA tabanlı sistemlerin kullanımının daha başarılı ve hata oranının düşük olduğunu göstermişlerdir. Ergür [10], aşındırıcı su jetinin teorik analizi ve YSA yöntemiyle modelleme işlemi üzerine çalışmıştır. YSA yöntemiyle başarılı sonuçlar alındığını göstermiştir. Bilgiç ve arkadaşları [11], deneysel bir organik Rankine çeviriminde YSA yardımıyla güç tahmini üzerine çalışmışlardır. YSA ile yapılan tahminlerin gerçek sonuçlara daha yakın olduğu vurgulanmıştır.

Eğme işlemi, imalat sanayinde sıklıkla kullanılan bir sac şekillendirme yöntemidir. Uygulanan eğme kuvveti altında malzeme plastik olarak şekil değiştirir. Malzemenin plastik şekil değiştirmesinden sonra zımba kuvvetinin ortadan kalkmasıyla malzemenin bir miktar eğme açısı değişmektedir. Bu açı değişimine de geri esneme denilmektedir. Geri esneme olayı, imalat sanayinde karşılaşılan problemlerin başında gelmekte ve konu hakkında araştırmalar yapılmaktadır [12-15]. Inamdar ve arkadaşları [16], geri esnemenin tahmininde YSA kullanımını incelemişlerdir. Makine üzerinde bükme işlemi esnasında gerçek zamanlı olarak, zımba mesafesinin YSA yardımıyla hesaplanmasını ve geri esnemeyi kabul edilebilir sınırların içine çekmeyi hedeflemişlerdir. Geliştirmiş oldukları YSA kodu ile zımba mesafesi otomatik olarak ayarlanmaktadır. Önerdikleri model ile analitik geri esneme hesabından daha iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Kazan ve arkadaşları [17], sonlu elemanlar analiz verilerine dayanarak, yapay sinir ağları ile geri esneme tahmin modeli oluşturmuşlardır. İyi eğitilmiş bir YSA modelinin, hızlı ve tutarlı sonuçlar sağladığı vurgulanmıştır. Çalışmada sundukları yöntemin pratik ve hızlı bir yaklaşım olduğunu ifade etmişlerdir. Bozdemir ve Gölcü [18], V kalıpta bükme işleminde YSA tekniği ile geri esneme tahminini incelemişlerdir. Giriş parametreleri olarak malzeme, bükme açısı ve r/t oranlarını kullanmışlardır. Bükme işlemi sonucu oluşan geri esnemenin tahmininde, YSA yönteminin uygun ve hassas sonuçlar verdiği gösterilmiştir. Liu ve arkadaşları [19], geri esneme olayında YSA ve genetik algoritma optimizasyon tekniklerinin birlikte kullanıldığında, bu yöntemin YSA yöntemine göre daha başarılı tahminler yaptığını göstermişlerdir. Zhang ve arkadaşları [20], YSA yöntemi ile geri esneme tahmini yapmışlardır. Çalışmalarında, zımbanın eğme noktası ve zımba derinliğini giriş parametreleri olarak kullanmışlardır. Eğitim verisi sayısının, tahmin doğruluğu üzerinde etkili olduğu vurgulanmıştır.

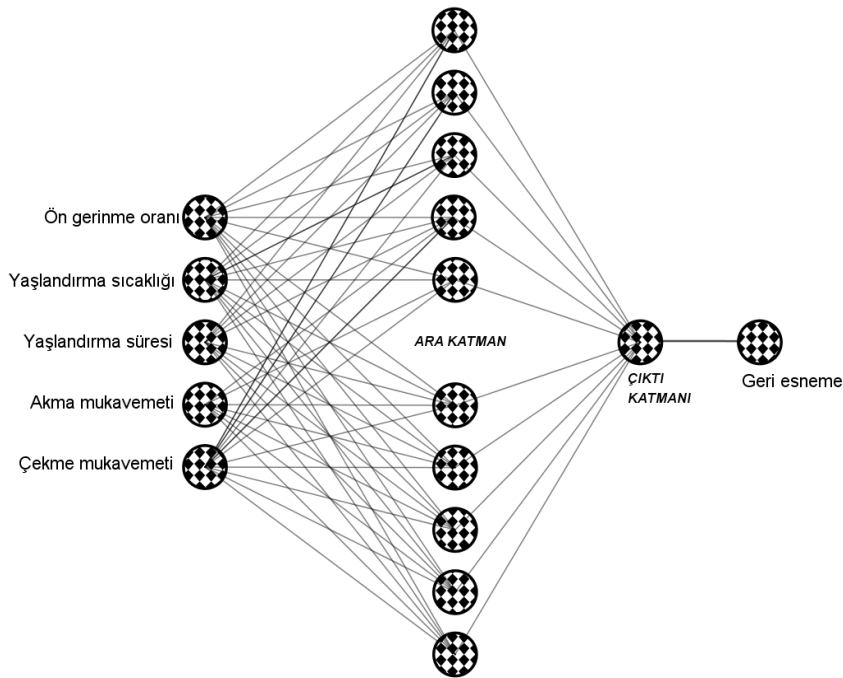
Bu çalışma kapsamında, imalat süreçlerinde en önemli sorunlardan biri olan geri esneme miktarının tahmini için YSA ve Regresyon modelleri kullanılmış ve bu modellerin karşılaştırması yapılmıştır. Geri esneme üzerinde bir çok parametre etkilidir. Bu çalışmada, literatürden farklı olarak yaşlandırma işleminde, geri esnemenin YSA ile tahmini incelenmiştir. Bu sayede, yaşlandırma işlemi uygulanmayan parametrelerdeki geri esneme değerleri elde edilmiş olacaktır. Yaşlandırma işleminde etkisi bulunan ön gerinme miktarı, akma mukavemeti, çekme mukavemeti, yaşlandırma sıcaklığı ve süresi gibi etkenler giriş parametreleri, geri esneme

ise çıkış parametresi olarak kullanılmıştır. Malzeme seçiminde ise havacılık endüstrisinde önemli bir malzeme olan 7075 serisi alüminyum alaşımı tercih edilmiştir.

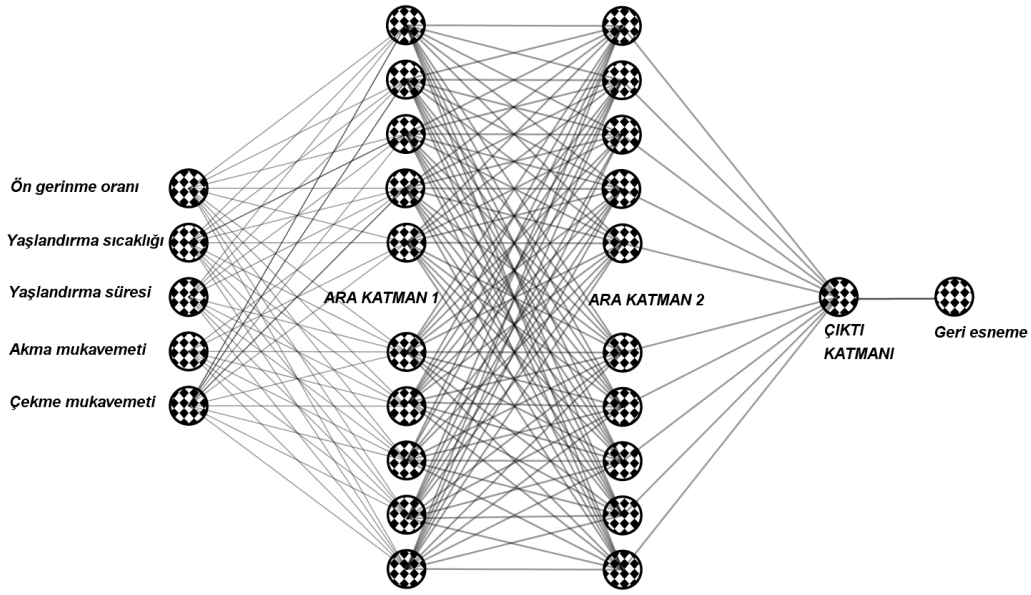
II. MALZEME VE YÖNTEM

2 mm kalınlığında 7075-T6 malzemesine farklı sıcaklık ve sürelerde yaşlandırma işlemi uygulanarak mekanik özelliklerin değişimi daha önceki çalışmamızda incelenmişti [21]. Bu yapılan çalışmada ise, yayınlanan çalışmadaki deneysel veriler kullanılmıştır. Farklı yaşlandırma sıcaklıklarında (120 °C, 160 °C ve 200 °C) ve farklı yaşlandırma sürelerinde (30, 90, 180, 1080 ve 2880 dakika) çekme ve eğme deneyleri yapılmıştır. Aynı zamanda, malzemeye uygulanan ön gerinmenin etkisini inceleyebilmek için farklı numunelere %4 oranında ön gerinme uygulanmış ve aynı parametrelerde yaşlandırma işlemi uygulanmıştır. Malzemenin farklı yaşlandırma koşulları altında akma mukavemeti, çekme mukavemeti, geri esneme miktarları ile ön gerinme uygulanması durumundaki deneysel değerleri veri seti olarak kullanılmıştır. Eğitim verileri, ön gerinme uygulanmayan ve ön gerinme uygulanan deneyler eşit olacak şekilde rastgele seçilmiştir.

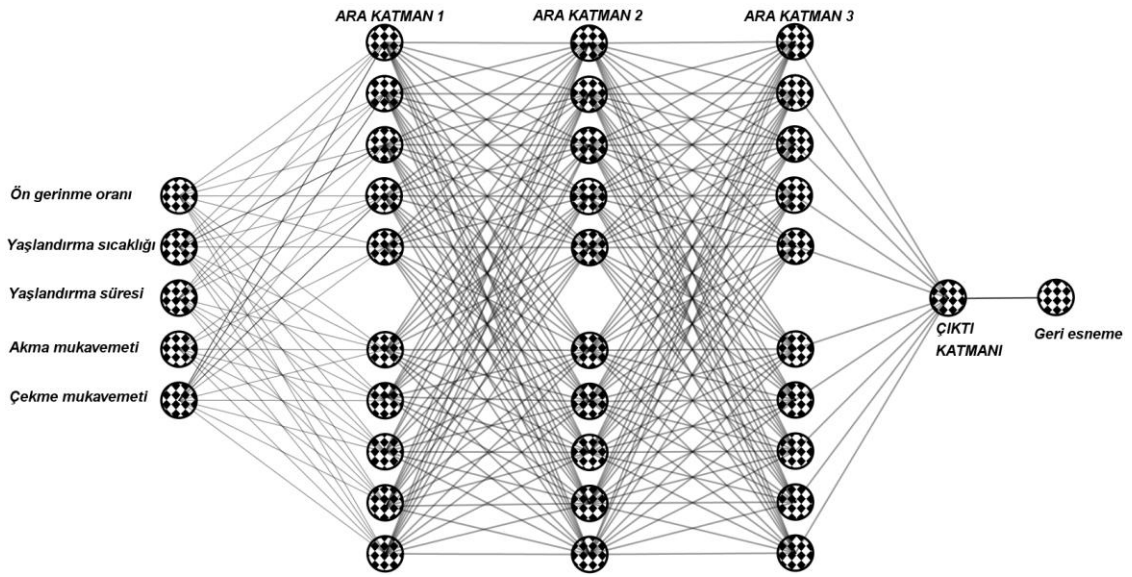
Bu deneysel veri setleri ile Yapay Sinir Ağları (YSA) ve Regresyon yöntemleri kullanılarak geri esneme tahminleri yapılmıştır. YSA; verilen olaylar arasındaki ilişkiyi öğrenerek, daha sonra hiç görmediği durumlar hakkında öğrendiği bilgilerden yola çıkarak karar veren sistemlerdir. Bu çalışma kapsamında farklı tiplerde YSA modelleri oluşturularak, bunların etkisi de incelenmiştir. Bütün modellerde ön gerinme, yaşlandırma sıcaklığı, yaşlandırma süresi, akma mukavemeti, çekme mukavemeti parametreleri sisteme veri girişi olarak kullanılmıştır. Şekil 1.'de tek katmanlı, Şekil 2.'de iki katmanlı ve Şekil 3.'te üç katmanlı şematik YSA modelleri verilmiştir. Normalde, bir ara katman kullanarak problemler çözülebilmektedir. Fakat bu çalışmada, ara katman sayısının etkisini belirleyebilmek için farklı ara katmanlar denenmiştir.



Şekil 1. Tek katmanlı YSA modeli



Şekil 2. İki katmanlı YSA modeli



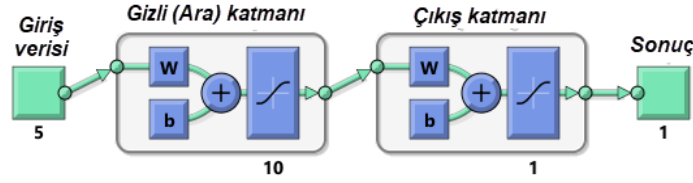
Şekil 3. Üç katmanlı YSA modeli

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. Yapay Sinir Ağları (YSA)

Öğrenme algoritması olarak; ileri beslemeli ağ, öğrenme fonksiyonu olarak; Levenberg-Marquardt algoritması kullanılmıştır. Levenberg-Marquardt algoritmasında ikinci dereceden türevler kullanıldığından, yapay sinir ağlarının eğitiminde hız ve kararlılık sağladığı bilinmektedir [22]. Öğrenme işleminde hata oranı 1e-08, deneme sayısı ise, 1000 olarak seçilmiştir. Elimizdeki deneysel veri sayısı 30'dur. Şekil 5-9 arasındaki grafiklerde 18 eğitim datası, Şekil 10-12'de ise, 24 tane eğitim datası rastgele seçilerek kullanılmıştır. Çalışma

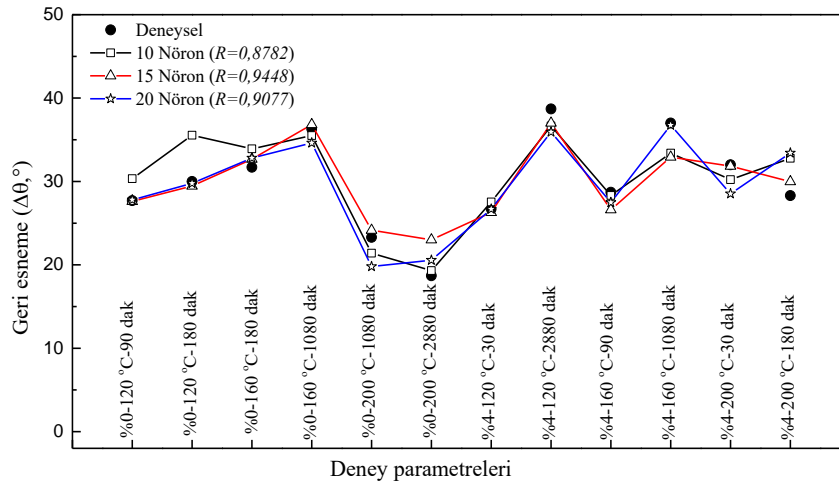
kapsamında; farklı gizli katman ve nöron sayısının etkisi de incelenmiştir. Bu doğrultuda Şekil 4.'te gösterildiği üzere gizli katmandaki nöron sayısı 10, 15 ve 20 seçilerek tahminler yaptırılmıştır. Bunlar genellikle belirli bir kural içermeyip, deneme yanılma yoluyla bulunmaktadır.



Şekil 4. Bir gizli katmanlı model yapısı

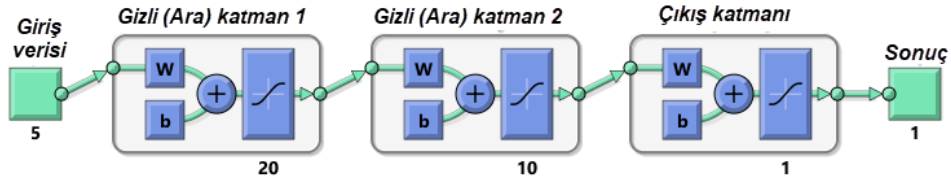
Şekil 5.'deki sonuçlar incelendiğinde, katmandaki nöron sayısının tahmin üzerindeki etkisi açıkça görülmektedir. Grafik üzerinde korelasyon katsayıları verilmiştir. 1 numaralı eşitlikte verilen ifade yardımıyla korelasyon katsayısı hesaplanmaktadır [23]. Korelasyon katsayısı (R) iki veri arasındaki ilişkiyi ifade etmektedir. Korelasyon katsayısının değerinin 1'e yakın olması, veriler arasındaki uyumu ifade etmektedir. 0,01-0,29 arasındaki değerler düşük düzeyde ilişki, 0,3-0,7 arasında orta düzeyde ilişkiyi, 0,71-0,99 değeri yüksek düzeyde ilişkiyi ifade etmektedir [24]. Burada en yakın sonucun 15 nöron ile elde edildiği görülmüştür. Denklemde \bar{x} ve \bar{y} örnek ortalama değerleri ifade etmektedir.

$$Correl(x, y) = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}} \quad (1)$$



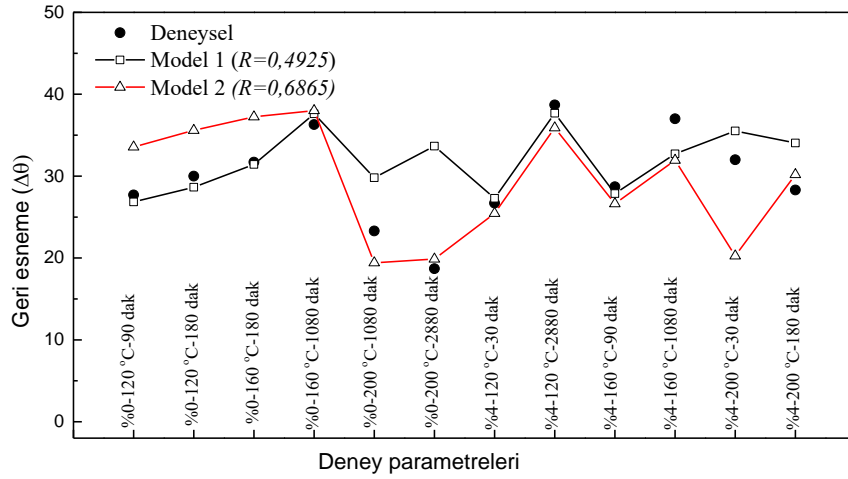
Şekil 5. Bir gizli katmanlı modelde nöron sayısının tahmin üzerindeki etkisi (18 eğitim verisi)

Şekil 6.'da, iki gizli katmanlı model yapısı görülmektedir. İlk modelde; birinci katmanda 20, ikinci katmanda ise 10 ağ, ikinci modelde ise; her katmanda 10'ar ağ kullanarak modeller oluşturulmuştur. (*Model 1*-layer 1: 20 nöron, Layer 2: 10 nöron; *Model 2*- layer 1: 10 nöron, Layer 2: 10 nöron)



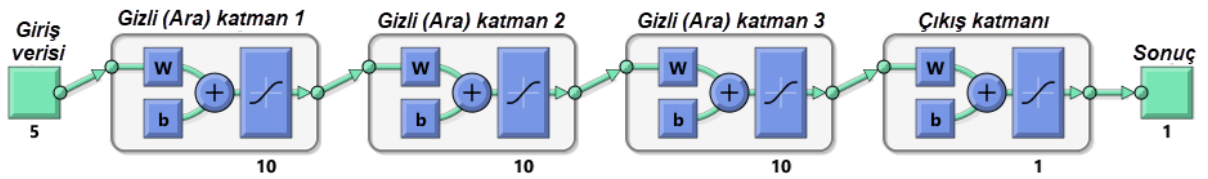
Şekil 6. İki gizli katmanlı model yapısı

Şekil 7.'de iki gizli katmanlı modelde nöron sayısının değişiminin, tahmin üzerindeki etkisi verilmiştir. Bu modelde korelasyon katsayıları incelendiğinde, Model 2'nin Model 1'e göre daha yakın sonuçlar verdiği görülmektedir. Model 1, bazı deneysel verileri daha yakın tahmin ettiği, aynı şekilde Model 2'nin de bazı deneysel verileri iyi tahmin ettiği görülmektedir. Bu durum için nöron sayılarının değiştirilerek denemesi halinde, biraz daha yakın sonuçlar vereceği düşünülmektedir.

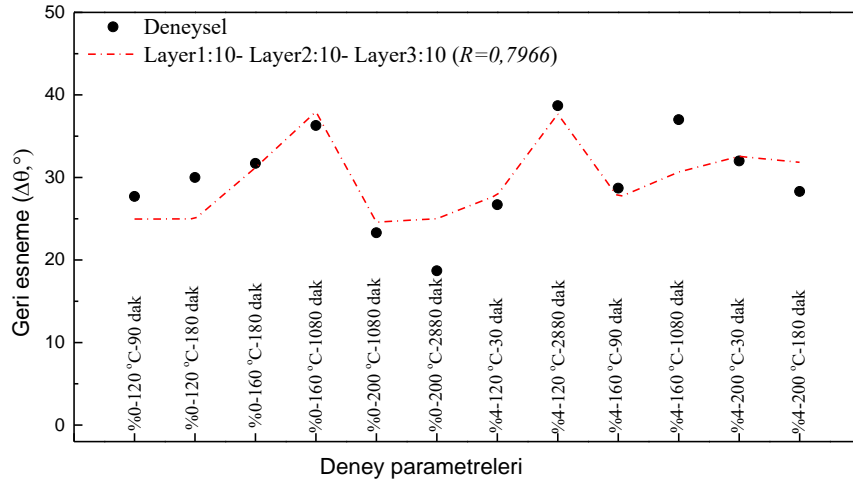


Şekil 7. İki gizli katmanlı modelde nöron sayısının tahmin üzerindeki etkisi (18 eğitim verisi)

Şekil 8.'de üç gizli katmanlı model yapısı görülmektedir. Her katmanda 10'ar ağ yapısı oluşturulmuştur. Şekil 9.'da, üç farklı katman kullanılarak elde edilen model tahmin sonucu görülmektedir. Korelasyon katsayısının yine 1 değerine yakın olması, veriler arasındaki ilişkinin yüksek olduğunu ifade etmektedir.

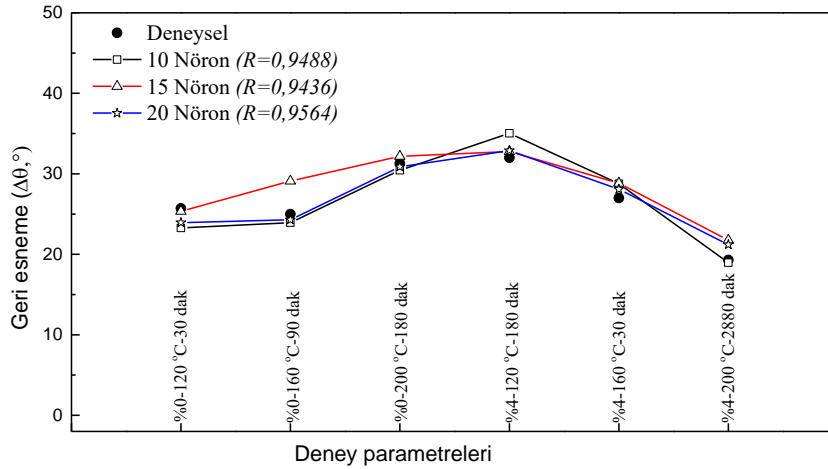


Şekil 8. Üç gizli katmanlı model yapısı



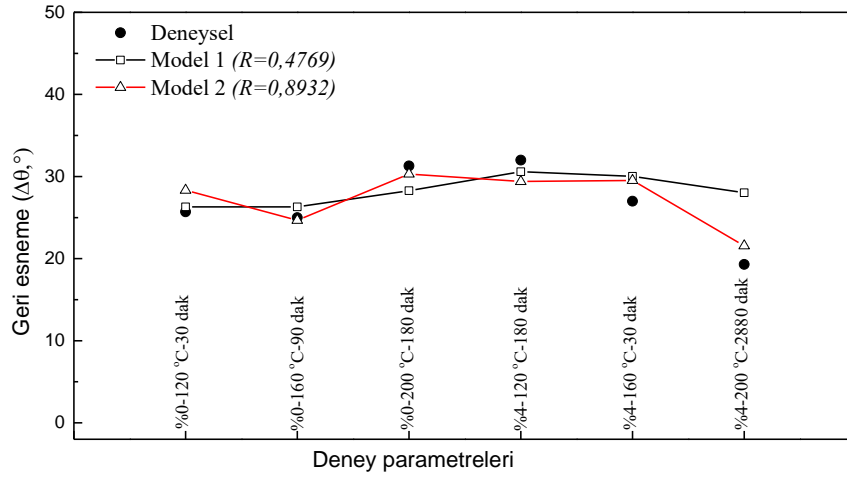
Şekil 9. Üç gizli katmanlı modelin tahminleri (18 eğitim verisi)

Şekil 10-12 arasındaki grafiklerde ise, eğitim için 24 veri kullanılarak geri kalan 6 verinin tahmini yapılmıştır. Şekil 10.'da, farklı nöron sayılarının tahmin üzerindeki etkisi verilmiştir. Bu modelde; nöron sayısı 10-15 olduğunda birbirine yakın korelasyon sonuçları elde edilirken, 20 olduğunda deneysel veriye daha yakın korelasyon sonucu elde edilmiştir. 18 eğitim verisi ile karşılaştırıldığında (Şekil 5), daha fazla eğitim verisinin deneysel sonuçlara daha yakın tahminler olduğu görülmüştür.



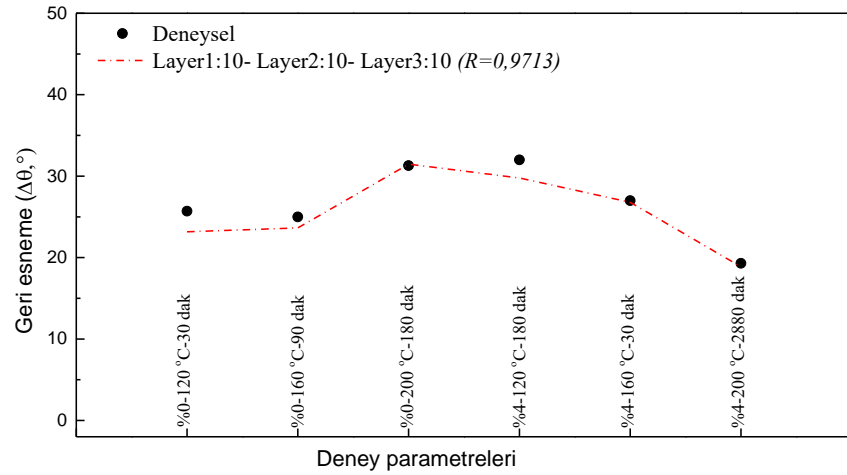
Şekil 10. Bir gizli katmanlı modelde nöron sayısının etkisi (24 eğitim verisi)

Şekil 11.'de, iki gizli katmanlı farklı nöron sayısına sahip model sonuçları görülmektedir (*Model 1*- layer 1: 20 nöron, Layer 2: 10 nöron; *Model 2*- layer 1: 10 nöron, Layer 2: 10 nöron). Burada Model 2'nin daha yüksek korelasyon katsayısına sahip olduğu görülmektedir. Şekil 7 ile karşılaştırıldığında (18 eğitim verisi) daha fazla eğitim verisinin, deneysel sonuçlara daha yakın tahminler yaptığı görülmektedir.



Şekil 11. İki gizli katmanlı modelde nöron sayısının etkisi (24 eğitim verisi)

Şekil 12.'de, üç gizli katmanlı sabit nöron sayılı bir katmanın tahmin sonuçları görülmektedir. Korelasyon sonucuna bakıldığında oldukça başarılı bir tahmin gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 9 ile kıyaslandığında (18 eğitim verisi), daha fazla eğitim verisinin daha başarılı sonuçlar verdiği bu model içinde görülmektedir.

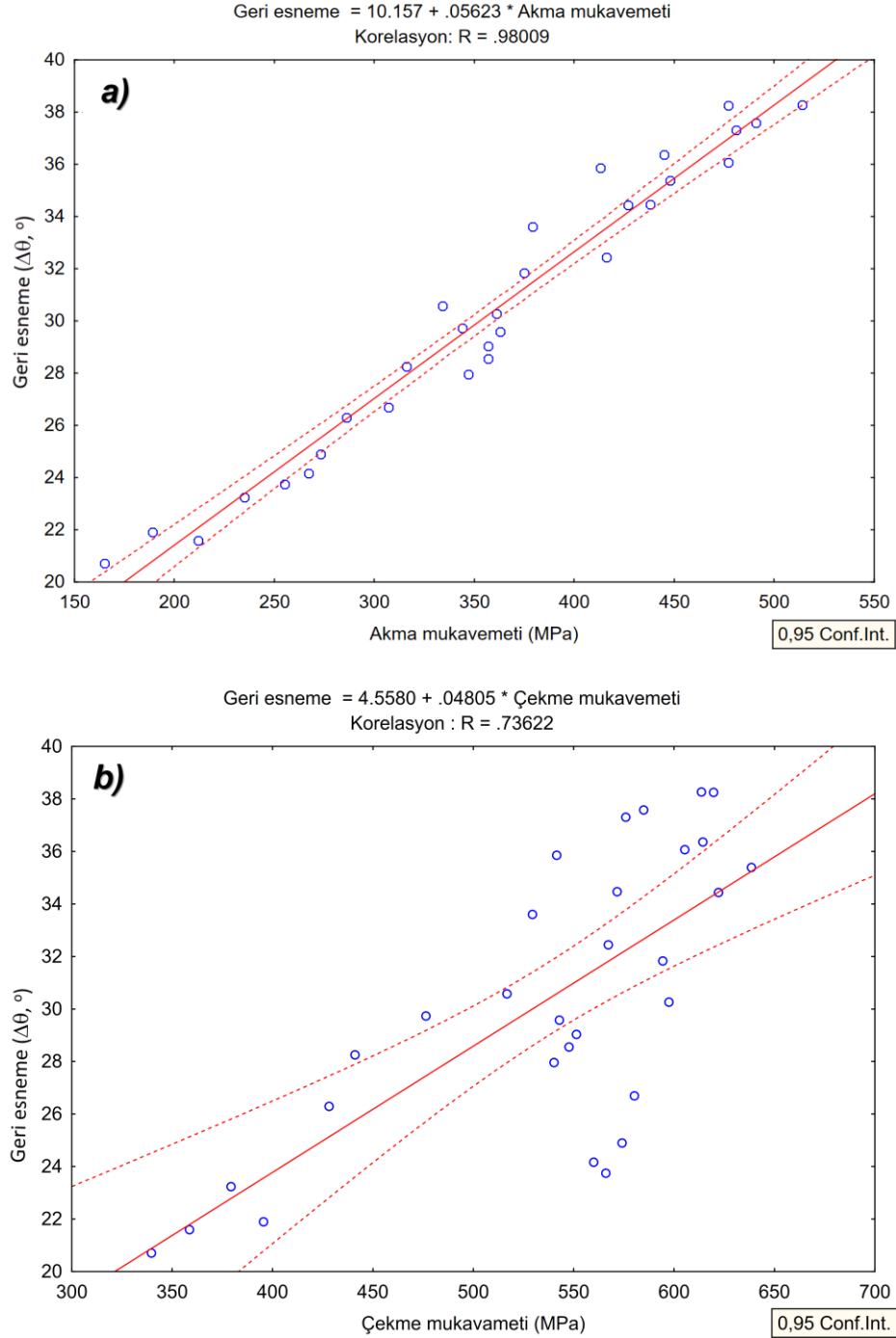


Şekil 12. Üç gizli katmanlı modelde nöron sayısının etkisi (24 eğitim verisi)

B. Regresyon Model Denklemi ve Sonuçları

Regresyon modeli ile geri esneme, ön gerinme, yaşlandırma süresi, sıcaklığı, akma ve çekme mukavemetlerinin arasındaki ilişkinin matematiksel ifadesi çıkarılmıştır. Bilindiği üzere Regresyon analizi, aralarında ilişki bulunan değişkenlerin bağımlı ve bağımsız olarak ayrıldıktan sonra, aralarındaki matematiksel bir eşitlik ile açıklanması işlemidir [24]. Regresyon modelinin, YSA modelleri ile kıyaslama yapılabilmesi için hem 18 hem de 24 deneysel veri kullanılarak 2 ve 3 numaralı denklemler elde edilmiştir. Tablo 1.'de 2 ve 3 numaralı denklemlerden elde edilen katsayılar verilmiştir. ANOVA analizine göre bu tablodaki dikkat çeken sonuç, akma mukavemetinin geri esnemeyi pozitif yönde etkilediğidir (0,079 değeri). Yani, akma mukavemetindeki her 1 MPa değeri geri esnemeyi 0,079 derece artırdığı yorumu yapılabilir. Negatif değerlerin ise, geri esnemeyi azaltıcı etkisi olduğu söylenebilir. Akma ve çekme mukavemetleri arasında yapılan ANOVA analiz sonuçlarına göre akma mukavemetinde korelasyon katsayısı 0,981 iken; çekme mukavemetinde

0,736 olarak bulunmuştur (Şekil 14). Bu sonuçlara göre de, geri esneme üzerinde akma mukavemeti daha etkilidir.



Şekil 14. a) Akma, b) Çekme mukavemetinin geri esneme üzerindeki etkisi

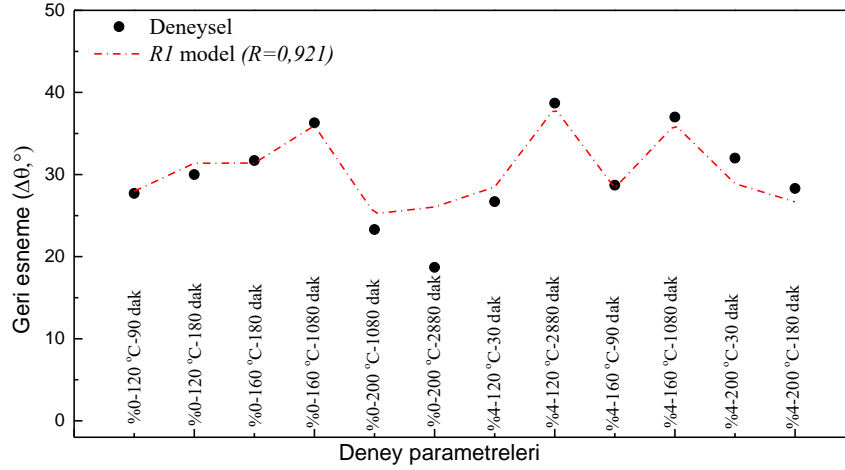
$$R_1 = \alpha + Akma * \alpha_1 + Çekme * \alpha_2 + Yaş. Süresi * \alpha_3 + Yaş. Sıcaklığı * \alpha_4 + Öngerilme * \alpha_5 \quad (2)$$

$$R_2 = \alpha + Akma * \alpha_1 + Çekme * \alpha_2 + Yaş. Süresi * \alpha_3 + Yaş. Sıcaklığı * \alpha_4 + Öngerilme * \alpha_5 \quad (3)$$

Tablo 1. Regresyon modeli katsayıları

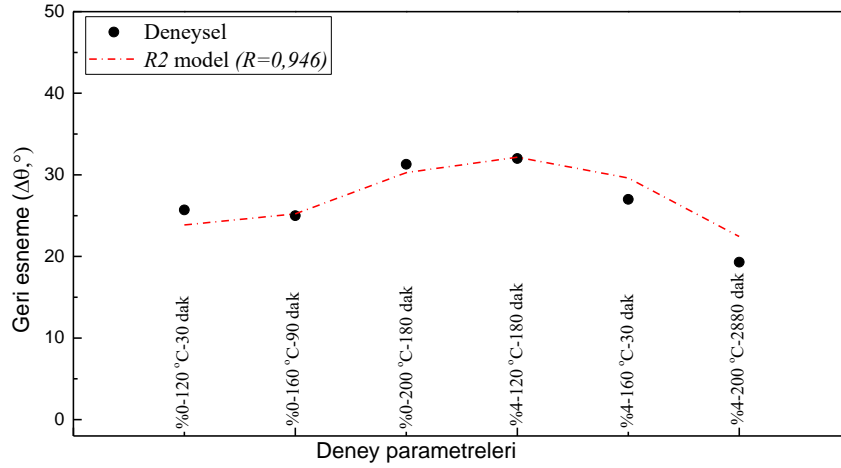
Katsayı	R1 model	R2 model
α	35,86	6,431
α_1	0,079	0,062
α_2	-0,049	-0,004
α_3	0,0	0,0
α_4	-0,031	0,026
α_5	-1,152	-0,227

Şekil 15.'de, 18 eğitim verisi kullanılarak elde edilen matematiksel denklemin tahmini görülmektedir. Korelasyon değeri 0,921 olarak hesaplanmıştır. Bir gizli katmanlı ve 15 nörona sahip YSA modelinin Regresyon modelinden daha iyi tahminde bulunduğu görülmüştür. YSA'da sonuca yaklaşmak için birçok etken parametreler bulunurken, regresyon modelinde yoktur.



Şekil 15. 18 eğitim verisinde Regresyon model tahmini

Şekil 16.'da, 24 eğitim verisi kullanılarak elde edilen matematiksel denklemin tahmin değerleri görülmektedir. Regresyon modellerinde de eğitim verisi sayısı arttıkça, korelasyon katsayısı yükselmektedir. Bu regresyon modeli ile YSA karşılaştırıldığında, yine YSA modellerinin, deneysel sonuçlara daha yakın tahminler yaptığı görülmüştür. Aynı şekilde YSA işleminde tahmin performansını artırmak için çeşitli yöntemler kullanılırken, Regresyon denkleminde ise bu yoktur.



Şekil 16. 24 eğitim verisinde regresyon model tahmini

IV. SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında imalat endüstrisinde önemli problemlerin başında gelen geri esneme davranışının tahmin edilmesinde YSA ve Regresyon denklemlerinin kullanılması araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda;

- YSA modellerinde farklı modeller oluşturulmuş ve tahmin üzerindeki etken parametreler incelenmiştir. Nöron sayısı deneme yanılma yolu ile bulunmaktadır. Nöron sayısı tahmin üzerinde etkilidir.
- Gizli katman sayısı; tahminler üzerinde etkili olup, yine seçilecek nöron sayısı ile ilişkilidir.
- Eğitim verisinin fazla olması, her iki yöntemde de tahmin performansını yükseltmektedir.
- Regresyon denklemlerinde model tahminini yükseltmek için bir parametre olmamasına karşın, YSA modelinde birçok parametre ile bu sağlanabilmektedir.
- YSA modelleri regresyon modellerine göre daha başarılı tahminler yapmaktadır.
- ANOVA analizine göre geri esneme üzerinde akma mukavemeti, çekme mukavemetinden daha fazla etkilidir.
- Elde edilen sonuçlara göre yaşlandırma işleminde YSA ile başarılı geri esneme tahminleri yapılabilir. Fakat, katman ve nöron sayısı parametrelerinin doğru olarak ayarlanması sistemin başarı oranını artıracaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada yararlanılan veriler, Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'nce desteklenen MMF.A3.17.001 numaralı Projesinden yayınlanan Effects of Aging Temperature, Time, and Pre-Strain on Mechanical Properties of AA7075 (<http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0006>) başlıklı çalışmadan alınmıştır. Desteklerinden dolayı Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

KAYNAKLAR

- [1] Öztemel, E. (2003). Yapay sinir ağları. Türkiye, 44.
- [2] Hamzaçebi, C. & Kutay, F. (2004). Yapay sinir ağları ile Türkiye elektrik enerjisi tüketiminin 2010 yılına kadar tahmini. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 19 (3), 227-233.
- [3] Ataseven, B. (2014). Yapay sinir ağları ile öngörü modellemesi. *Marmara Üniversitesi*, 10 (39), 101-115.
- [4] Uğur, A. & Kınacı, A. C. (2006). Yapay zeka teknikleri ve yapay sinir ağları kullanılarak web sayfalarının sınıflandırılması. *XI. Türkiye'de İnternet Konferansı Bildirileri*, 362.
- [5] Kutlu, B. & Badur, B. (2009). Yapay sinir ağları ile borsa endeksi tahmini. *Yönetim Dergisi*, 20 (63), 45-40.
- [6] Yıldırım, A. & Kandemir, S. Y. (2018). Yağış Miktarının Yapay Sinir Ağları ile Tahmini. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 5 (2), 97-104.
- [7] Güngör, O. (2019). Güneş Panellerinde Cuk Dönüştürücü Tabanlı Değişken Şartlar Altında PNO, BM ve YSA Algoritmalarının Karşılaştırmalı Performans Analizi. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6 (1), 66-76.
- [8] Kubat, C. & Kiraz, A. (2012). Yapay zeka kullanılarak sanal laboratuvar tasarımında çekme testinin modellenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 27 (1), 205-210.
- [9] Toktaş, İ. & Aktürk, N. (2011). Yapay sinir ağları tabanlı silindirik düz dişli çark tasarımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 13 (3), 387-395.
- [10] Ergür, H. S. (2007). Aşındırıcı su jetinin teorik analizi ve yapay sinir ağı yöntemiyle modellenmesi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 22 (2), 179-197.
- [11] Bilgiç, H. H., Yağlı, H., Koç, A., & Yapıcı, A. (2016). Deneysel bir organik rankine çevriminde yapay sinir ağları (YSA) yardımıyla güç tahmini. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim Ve Teknoloji Dergisi*, 4 (1), 7-17.
- [12] Kılıç, S., Kacar, İ., Öztürk, F., Şahin, M., & Erdem, O. (2019). AA7075 Yaşlandırılmasında Farklı Ön Gerilmelerin Mekanik Özelliklere Etkilerinin İncelenmesi. *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences*, 31 23-32.
- [13] Kılıç, S., Öztürk, F., & Toros, S. (2009). DP 800 çeliğinin Mekanik Özelliklerinin ve Geri Esneme Davranışının İncelenmesi. *Makina Tasarım ve İmalat Dergisi*, 11 (1), 40-45.
- [14] Ozturk, F., Toros, S., Kilic, S., & Bas, M. H. (2009). Effects of cold and warm temperatures on springback of aluminium—magnesium alloy 5083-H111. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 223 (4), 427-431.
- [15] Ozturk, F., Toros, S., & Kilic, S. (2009). Tensile and spring-back behavior of DP600 advanced high strength steel at warm temperatures. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 16 (6), 41-46.
- [16] Inamdar, M., Date, P. P., Narasimhan, K., Maiti, S. K., & Singh, U. P. (2000). Development of an Artificial Neural Network to Predict Springback in Air Vee Bending. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 16 (5), 376-381.
- [17] Kazan, R., Fırat, M., & Tiryaki, A. E. (2009). Prediction of springback in wipe-bending process of sheet metal using neural network. *Materials & Design*, 30 (2), 418-423.

- [18] Bozdemir, M. & Gulcu, M. (2008). Artificial neural network analysis of springback in V bending. *Journal of Applied Sciences*, 8 (17), 3038-3043.
- [19] Liu, W., Liu, Q., Ruan, F., Liang, Z., & Qiu, H. (2007). Springback prediction for sheet metal forming based on GA-ANN technology. *Journal of Materials Processing Technology*, 187-188 227-231.
- [20] Zhang, J., Zhang, F., Ruan, J., & He, K. (2018). Study on springback behavior of carbon steel during single-point dieless forming based on neural network method. *Materials Science and Engineering*, 397 (1), 012065.
- [21] Kilic, S., Kacar, I., Sahin, M., Ozturk, F., & Erdem, O. (2019). Effects of Aging Temperature, Time, and Pre-Strain on Mechanical Properties of AA7075. *Materials Research*, 5 (22), 1-15.
- [22] Çavuşlu, M. A., Becerikli, Y., & Karakuzu, C. (2012). Levenberg-Marquardt algoritması ile YSA eğitiminin donanımsal gerçekleşmesi. *Türkiye Bilişim Vakfı Bilgisayar Bilimleri ve Mühendisliği Dergisi*, 5 (1), 1-7.
- [23] Office, M. (2019). *Korelasyon işlevi*. <https://support.office.com/tr-tr/article/korelasyon-i%C5%9Flevi-995dcef7-0c0a-4bed-a3fb-239d7b68ca92>, 01.05.2019.
- [24] Köklü, N., Büyüköztürk, Ş., & Çokluk-Bökeoğlu, Ö. (2006). *Sosyal Bilimler İçin İstatistik*. Ankara, 264.

Araştırma Makalesi - Research Article

Farklı Akım Koşullarına Sahip Serbest Hidrolik Sıçramanın Deneysel ve Sayısal Modellemesi

Veysel GÜMÜŞ^{1*}, Mehmet PARMAKSIZ², Oğuz ŞİMŞEK³, Yavuz AVŞAROĞLU⁴

Geliş / Received: 18/10/2019

Revize / Revised: 25/11/2019

Kabul / Accepted: 25/11/2019

ÖZ

Akımın kritik üstü akımdan kritik altı akıma hızlı bir geçişi olarak tanımlanan hidrolik sıçrama, genellikle dolusavaklardan yüksek hızlarda tahliye edilen suyun enerjisini azaltmak için kullanılır. Karmaşık bir yapıya sahip olan hidrolik sıçramanın karakteristiklerinin bilinmesi enerji kırıcı yapıların tasarımı açısından önemlidir. Bu çalışmada, farklı akım koşullarında meydana gelen hidrolik sıçramanın deneysel ve sayısal modellemesi yapılmıştır. Sonlu hacimler yöntemine dayalı yapılan sayısal çözümde Standart $k-\epsilon$ (SKE), Re-normalization Group (RNG), Kayma Gerilmesi Taşınımı (Shear Stress Transport-SST) ve Reynolds Gerilme Model (Reynolds Stress Model-RSM) türbülans modelleri, su hava arakesitinin belirlenmesinde ise akışkan hacimler yöntemi kullanılmıştır. Dört farklı durum için deneysel olarak ölçülen su yüzü profilleri sayısal olarak belirlenen su yüzü profilleri ile karşılaştırılmıştır. Ortalama karesel hata (OKH) ve ortalama mutlak göreceli hata (OMGH) kriterleri kullanılarak yapılan karşılaştırmalarda, Durum 1, 3, 4 akım koşullarında SKE türbülans modeli, Durum 2'de ise RSM türbülans modeli su yüzü profilini belirlemede diğer modellere göre daha başarılı sonuçlar vermiştir. Çalışmada, deneysel enerji kayıplarının yanında sayısal hız profilleri, hız vektörleri ve türbülans kinetik enerjilerin sıçrama bölgesindeki değişimleri değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler- Sayısal Modelleme, Serbest Hidrolik Sıçrama, Su Yüzü Profili, Türbülans Modelleri

^{1*} Sorumlu yazar iletişim: gumus@harran.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-2321-9526>)

İnşaat Mühendisliği Bölümü, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, Türkiye

² İletişim: mhmtprmsz@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-3713-4323>)

İnşaat Mühendisliği Bölümü, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, Türkiye

³ İletişim: oguzsimsek@harran.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-6324-0229>)

İnşaat Mühendisliği Bölümü, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, Türkiye

⁴ İletişim: yavsaroglu@harran.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-0920-3202>)

İnşaat Mühendisliği Bölümü, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, Türkiye

Experimental and Numerical Modeling of Free Hydraulic Jump with Different Flow Conditions

ABSTRACT

Hydraulic jump, defined as a rapid transition of flow from supercritical to subcritical, is often used to reduce the energy of water discharged from spillways with high velocities. It is important to know the characteristics of the hydraulic jump, which has a complex structure, for the design of stilling basin. In this study, experimental and numerical modeling of the hydraulic jump in different flow conditions are performed. SKE, RNG, SST and RSM turbulence models have been employed for the numerical analysis based on the finite volume method where, additionally, the free-surface modelling has been acquired by means of the volume of fluid (VOF) method. The experimentally measured surface profiles for four different cases are compared with the numerical surface profiles. In the comparisons mean square error (MSE) and mean absolute relative error (MARE) criteria are used. According to MSE and MARE, in Case 1, 3, 4 the SKE turbulence model and in Case 2 the RSM turbulence model provide more successful results than other models in determining the surface profile. In this study, in addition to experimental energy losses, changes in numerical velocity profiles, velocity vectors and turbulence kinetic energies in the jump region are evaluated.

Keywords- *Numerical Modeling, Free Hydraulic Jump, Free Surface Profile, Turbulence Models*

I. GİRİŞ

Aşırı miktarda yağışın meydana gelmesi durumunda, baraj rezervuarında su seviyesi yükselmekte ve fazla suyun barajın üzerinden taşma riski meydana gelmektedir. Bu nedenle inşa edilen bir barajda gelecek taşkın sularının güvenli bir şekilde mansaba aktarılması amacıyla dolusavak olarak adlandırılan bir boşaltım sisteminin kurulması gerekmektedir. Dolusavaklar barajın üstünde, altında veya çevresinde bulunan ve taşkın sularını güvenli bir şekilde aktarmak için tasarlanan hidrolik yapılardır. Dolusavaklar barajların en önemli emniyet yapılarıdır. Birçok baraj, uygun olmayan dolusavak tasarımı veya yetersiz dolusavak kapasitesi nedeniyle yıkılmıştır [1, 2]. Barajlarda bulunan dolusavaklar, yaklaşım kanalı, kret, kontrol kapakları, şüt kanalı ve enerji kırıcı yapılardan oluşur.

Dolusavak mansabında yer alan enerji kırıcı yapılar, fazla gelen suyun mansap tarafına emniyetli bir şekilde aktarılması amacıyla yapılan yapılardır. Bu yapılar ile dolusavaktan yüksek hızla çıkan suyun yüksek kinetik enerjisinin tüketilmesi ve güvenli (kritik altı akıma dönüşmüş) bir şekilde baraj mansabına aktarılması sağlanır. Suyun kinetik enerjisinin azaltılabilmesi için suyun, hidrolik mühendisliği alanında en ilginç olaylardan biri olarak kabul edilen hidrolik sıçrama sürecinden geçirilmesi gerekir. Hidrolik sıçramada akım, kritik üstü (sel rejimi) akımdan kritik altı (nehir rejimi) akıma hızlı bir geçiş sağlar ve bu geçiş esnasında aşırı derecede türbülans oluşur ve sıçrama bölgesinde büyük miktarda bir enerji sönmülenir. Hidrolik sıçramanın karakteristiklerinin bilinmesi bu enerji kırıcı yapıların tasarımında ve suyun güvenle mansaba aktarılması açısından önemlidir. Farklı araştırmacılar tarafından, hidrolik sıçramanın karakteristiklerinin belirlenmesine yönelik deneysel ve sayısal modellemeler ile ilgili araştırmalar yapılmıştır. Örneğin, Husain ve ark. [3], pozitif ve negatif basamak içeren eğimli dikdörtgen kesitli açık kanalda serbest hidrolik sıçramanın profilini deneysel olarak ölçmüşlerdir. Laboratuvar kanalında farklı Froude sayılarında ve kanal eğiminin %2.5, %5 ve %7 olduğu durumda toplam 440 deney yapmışlardır. Çalışmalarında, eğimli kanalda ölçülen sıçrama uzunluğunu ve derinliğini tahmin etmek için regresyon analizi yapmışlar ve sıçrama uzunluğu ve derinliği ile ilgili yeni formüller önermişlerdir. Beirami, Chamani [4], çalışmalarında ogee profilli bir savak sonrası meydana gelen serbest hidrolik sıçramanın, sıçrama sonrası derinliğini ve sıçrama uzunluğunu farklı eğimlerde ölçmüşlerdir. Deneysel ölçümler, 40 cm genişliğinde ve 11 m uzunluğunda bir laboratuvar kanalında, kanal eğiminin 0, 0.025, 0.050, 0.075 ve 0.100 olduğu durumlarda yapılmıştır. Çalışmaları sonucunda, klasik hidrolik sıçramada meydana gelen enerji kaybının, kanal eğiminin negatif veya pozitif eğimlerde olduğu durumda oluşan diğer sıçrama türlerinden daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Abdel-Mageed [5], kanal eğiminin, kayar kapak sonrası meydana gelen serbest hidrolik sıçramanın karakteristikleri üzerine etkilerini araştırmıştır. Farklı akım durumlarında kanal eğiminin sıçrama sonrası derinlik ve sıçrama uzunluğu üzerine etkileri değerlendirmiş ve değerlendirme sonucunda kanal eğiminin ve buna bağlı olarak Froude sayısının artmasıyla sıçrama uzunluğunun arttığını belirtmiştir.

Bu deneysel çalışmaların yanında, bilgisayar teknolojisinde meydana gelen gelişmeler, bu tür akım problemlerinin sayısal modellenmesine imkân sunmaya başlamış ve bu sayısal modelleme teknikleri deneysel çalışmalara kıyasla daha az zaman ve maliyet gerektirmesinden dolayı birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Fiziksel ve sayısal modelleme sonuçlarının karşılaştırılmasından, sayısal modelleme tekniklerinin hidrolik problemlerinin çözümünde güvenle kullanılacağı belirtilmiştir. Ebrahimi ve ark. [6], çalışmalarında üçgen ve dikdörtgen kesitli pürüzlü kanalda meydana gelen hidrolik sıçramayı standart k-ε (SKE) türbülans kapatma modelini kullanarak iki boyutlu olarak modellemişlerdir. Serbest su yüzü profilini, akışkan hacimleri (Volume of Fluid-VOF) yöntemini kullanarak belirlemişlerdir. Froude sayısının 3 ile 7 arasında değiştiği 16 akım durumu için yapılan çalışma sonucunda, deneysel ve sayısal sonuçların oldukça uyumlu olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, klasik hidrolik sıçramaya göre eğimli kanalda meydana gelen bu hidrolik sıçramada, enerji kaybı artarken, sıçrama sonrası derinliğin ve sıçrama uzunluğunun azaldığını belirlemişlerdir. Gümüş ve ark. [7], kayar kapak sonrası meydana gelen batmış hidrolik sıçramanın geometrisini farklı türbülans modellerini kullanarak modellemişlerdir. Sayısal modellemede serbest su yüzünün belirlenmesinde VOF yöntemini, türbülansın modellenmesinde ise Renormalization Group k- ε (RNG), SKE ve Realizable k- ε (RKE) türbülans kapatma modellerini kullanmışlardır. Çalışmanın sonucunda, RNG modelinin kullanılan diğer modellere göre serbest su yüzünü ve sıçrama geometrisinin modellemede daha başarılı olduğunu bildirmişlerdir. Babaali ve ark. [8], tarafından dinlendirme havuzunda meydana gelen hidrolik sıçramanın serbest su yüzü profili Flow-3D yazılımıyla modellenmiştir. Modelleme sonucunda elde edilen hidrolik sıçramanın karakteristikleri deneysel olarak elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır. Dinlendirme havuzu ve baraj mansabı çözüm alanı olarak

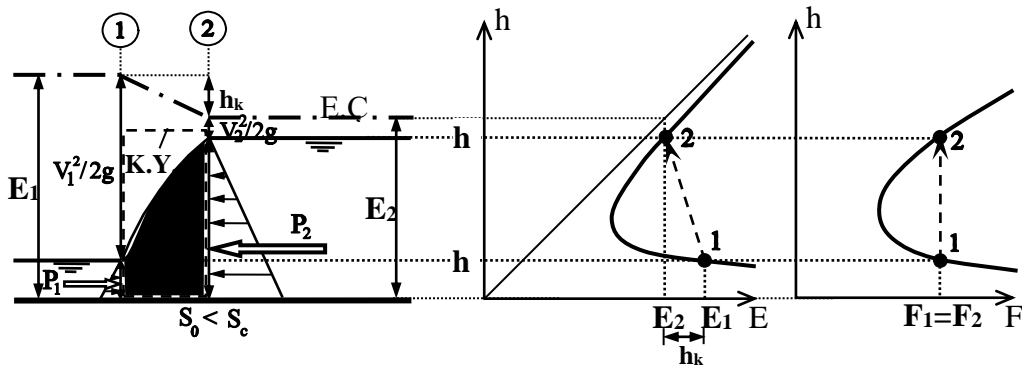
değerlendirilmiş ve modellemede Navier-Stokes denklemleri kullanılmıştır. Türbülansın modellenmesinde, SKE ve RNG türbülans kapatma modelleri kullanılmış ve sayısal olarak hesaplanan basınç, hız, kinetik enerji ve Froude sayısı gibi bulgular İran'da bulunan Nazloo Barajı'nın fiziksel model sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda, fiziksel model sonuçları ile sayısal sonuçlar arasındaki korelasyonun iyi olduğunu belirlemişlerdir. Bayon ve ark. [9], serbest hidrolik sıçrama içeren düşük Reynolds sayılarına sahip akımı OpenFOAM ve FLOW-3D yazılımları ile sayısal olarak modellemişlerdir. Sayısal modellemede akımı idare eden temel denklemlerin çözümünde RNG türbülans kapatma modelini, serbest su yüzünün belirlemede ise VOF yöntemini kullanmışlardır. Deneysel olarak ölçülen sıçrama sonrası derinlik, sıçrama uzunluğu, akım ortalama hız profilleri ve serbest su yüzü parametreleri sayısal sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda, hidrolik sıçrama yapısını belirlemede OpenFOAM başarılı olurken; sıçrama sonrası derinlik, hız profili gibi parametrelerini hesaplamada ise FLOW-3D yazılımının daha başarılı olduğu belirtilmiştir. Şimşek ve ark. [10], çalışmalarında, dolusavak mansabında oluşan hidrolik sıçramanın su yüzü profillerini farklı Froude sayıları ve farklı yapı koşulları için deneysel ve sayısal olarak incelemiştir. Deneysel su yüzlerinin ölçümü için limnometre kullanılmış ve deney ile aynı koşullardaki akım için temel denklemler, sonlu hacimler yöntemine dayalı Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (HAD) çözümlerinde sıklıkla kullanılan ticari bir yazılım olan ANSYS-Fluent paket programı kullanılarak iki boyutlu olarak çözülmüştür. Sayısal modellerden elde edilen su yüzü profilleri deneysel ölçümlerle karşılaştırılmış ve karşılaştırma sonucunda su yüzü profilinin belirlenmesinde, RSM modelinin kullanılan diğer modellerden daha başarılı olduğu görülmüştür. Mevcut çalışmalar incelendiğinde, farklı akım koşulları altında ve farklı kanal eğimlerinde sayısal modellemede kullanılan türbülans modellerinin başarısı farklılık göstermektedir.

Bu çalışmada, laboratuvar ortamında farklı akım özelliklerine sahip serbest hidrolik sıçramanın karakteristikleri deneysel olarak ölçülmüş ve elde edilen deneysel bulgular HAD yöntemleriyle farklı türbülans modelleri kullanılarak sayısal olarak modellenmiştir. Çalışma kapsamında, serbest hidrolik sıçramanın karakteristikleri deneysel ve sayısal olarak değerlendirilmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. Deneyler

Teorik olarak, ani bir yüzey süreksizliği şeklinde ortaya çıkan ve Şekil 1'de görüldüğü gibi kritik-üstü rejimden kritik-altı rejime geçişi sağlayan sürece hidrolik sıçrama denir. Ancak, suyun hareket halinde olması nedeniyle, doğal ortamında bu sıçramanın, düşey bir yüzey süreksizliği yerine kanal boyunca belirli bir uzunluğa yayıldığı görülür. Hidrolik sıçramanın öncesindeki ve sonrasındaki su derinliklerine sırasıyla, h_1 ve h_2 derinliklerine eşlenik derinlikler denir. Su derinliğindeki bu ani yerel değişim sırasında akımda oluşan kuvvetli çalkantılar nedeniyle önemli ölçüde enerji kaybı (hidrolik sıçrama türüne göre hidrolik sıçrama öncesi akım enerjisinin % 80-85'i oranına kadar) söz konusu olur. Hidrolik sıçramada meydana gelen enerji kaybı, Denklem 1'de verildiği gibi hidrolik sıçrama öncesi enerjiden (1 nolu kesit), hidrolik sıçrama sonrası enerjinin (2 nolu kesit) çıkarılması sonucunda elde edilmektedir. Denklemde bulunan, g yer çekim ivmesini, V_1 hidrolik sıçrama öncesi kesit ortalama hızını, V_2 ise sıçrama sonrası kesit ortalama hızını temsil etmektedir.



Şekil 1. Hidrolik sıçrama

$$E_1 = \frac{V_1^2}{2g} + h_1 \quad E_2 = \frac{V_2^2}{2g} + h_2 \quad h_k = E_1 - E_2 \quad (1)$$

Deneyler, Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü Hidrolik Laboratuvarı'nda bulunan 35x35x400 cm boyutundaki açık kanal modelinde yapılmıştır (Şekil 2). Laboratuvarında bulunan kanalın tabanı ve yan duvarları cam olup, açık kanal modeline en fazla %7 eğim verilebilmektedir. Hidrolik sıçramanın yapısının ayarlanması için kanal memba kısmına bir kayar kapak yerleştirilmiş ve kanal sonuna bir savak yerleştirmek suretiyle farklı türlerde sıçramalar oluşturulmuştur. Su derinliği, su seviyesinin düzenli olduğu bölgelerde kanal üzerinde yerleştirilmiş olan dijital limnometre ile sağlanmıştır. Debi değeri ise Altıgen marka bir elektromanyetik debi metre ile cihazın üzerindeki dijital panelden ölçülmüş olup, bu cihazın ölçüm hassasiyeti ± 0.6 'dır.



Şekil 2. Deneyde kullanılan açık kanal modeli

Sıçramanın türünün belirlenmesinde esas parametre sıçrama öncesi kesitte hesaplanan Froude sayısıdır. Froude sayısı Denklem 2'deki gibi hesaplanır.

$$Fr_1 = \frac{V}{\sqrt{gh_1}} \quad (2)$$

Farklı Froude sayıları ve kanal eğimlerine sahip serbest hidrolik sıçramanın değerlendirilebilmesi amacıyla dört farklı akım koşulunda deney yapılmış ve deney özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

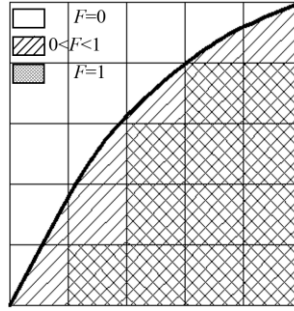
Tablo 1. Hidrolik sıçramaya ait deneysel parametreler

Durum	Debi (m ³ /s)	h ₁ (mm)	Fr ₁	Eğim (%)
1	0.0102	23.8	2.54	0.80
2	0.0103	20.1	3.29	0.80
3	0.00662	12.5	4.31	4.96
4	0.00647	9.1	6.77	4.96

Burada, u_i ve u_j türbülans hız sapıncıları, μ_t türbülans viskozitesi, δ_{ij} Kronecker deltasıdır ($i=j$ için $\delta_{ij}=1$).

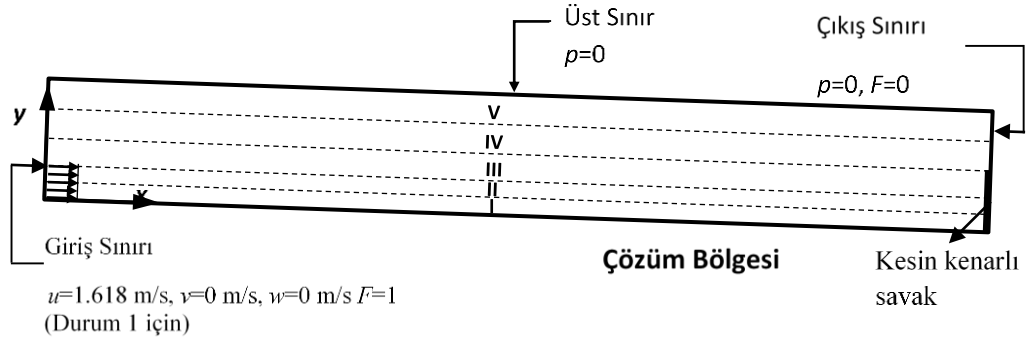
2) *Sayısal modelleme*: RANS denklemlerinde üç boyutlu akışta bir basınç, üç hız, altı türbülans kayma gerilmesi bileşeni olmak üzere toplam 10 adet bilinmeyen bulunur. Buna karşılık her bir doğrultu için birer adet olmak üzere toplam üç adet RANS denklemi bileşeni ve bir süreklilik denklemi bulunmaktadır. Bilinmeyen sayısından az yani 10 bilinmeyene karşılık 4 denklem bulunduğundan denklem sistemi çözülememektedir. Bu sorunun çözümü için araştırmacılar tarafından farklı türbülans kapatma modelleri geliştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında Standart k- ϵ (SKE) [11], Renormalization Group k- ϵ modeli (RNG) [12], Kayma Gerilmesi Taşınımı (Shear Stress Transport k- ω -SST) [13] ve Reynolds Gerilme Modeli (Reynolds Stress Model- RSM) [14-16] olmak üzere toplam dört farklı türbülans modeli kullanılmıştır.

Su hava arakesitinin sayısal olarak belirlenebilmesi için akışkan hacimler yöntemi (Volume of Fluid-VOF) [17] kullanılmıştır. Akışkan hacimleri yönteminde, sayısal model çözüm ağının hacimsel doluluk oranını temsil etmesi için bir akışkan hacmi (F) tanımlanır. F=1 için ağ elemanı tam dolu, F=0 için boş (hava ile dolu) ve $0 < F < 1$ için ağ elemanı kısmen dolu olmaktadır (Şekil 4). VOF yönteminde ara kesitin hesaplanmasında farklı yaklaşımlar bulunmakla beraber, bu çalışmada “Geo-Reconstruct” yaklaşımı kullanılmıştır.



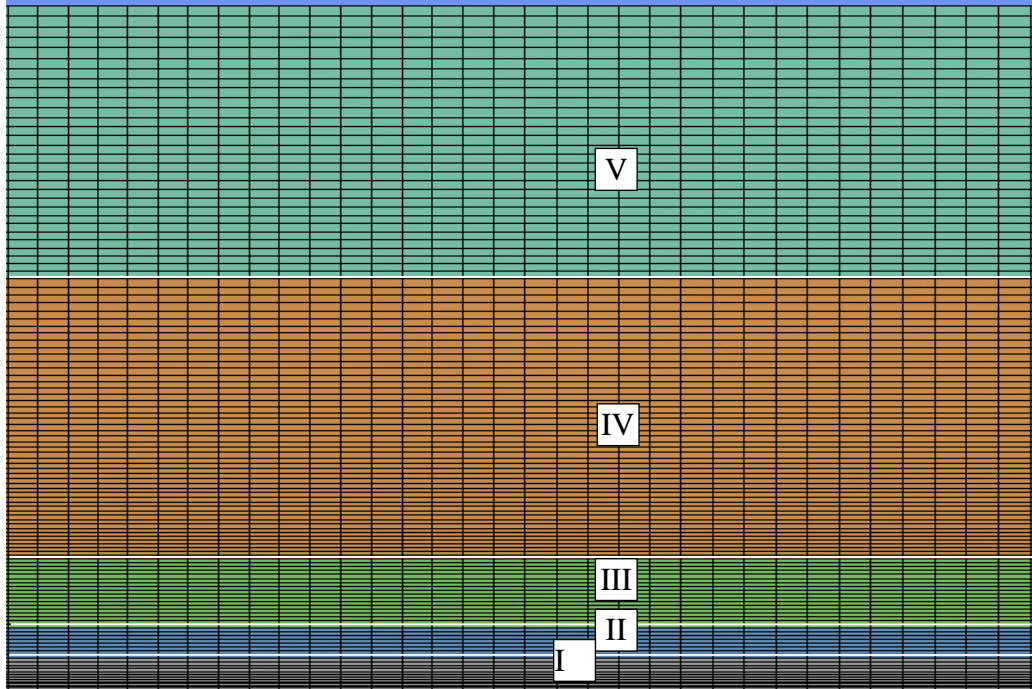
Şekil 4. Ağ elemanlarının doluluk oranları

3) *Çözüm Bölgesi ve Sınır Şartları*: Serbest hidrolik sıçramanın meydana geldiği dikdörtgen kesitli açık kanal akımının sayısal modeli için kullanılan çözüm bölgesi ve sınır şartları Şekil 5’te verilmiştir. x, y koordinat sisteminin orijini, çözüm bölgesinin sol alt köşesi olarak alınmıştır. Şekilde verilen çözüm bölgesi, toplam beş alt bölgeye ayrılmış ve çözüm bölgesinin üst sınırı ve çıkış bölgesi sınır şartı $p=0$, kanal tabanında ve savak yüzeyinde sıfır-hız sınır şartı, yani $u=0$, $v=0$ olarak tanımlanmıştır. Giriş sınır şartı olarak v hızı sıfır olarak alınmış olup, yatay hız bileşeni u değeri her durum için deneysel verilerden ayrı ayrı hesaplanmıştır. Çözümde Durum 1 ve 2 için giriş hızı II. bölgeden, Durum 3 ve 4 için ise I. bölgeden verilmiştir. Oluşturulan III. bölgenin sınırı yine Durum 1 ve 2’nin kanal sonunda bulunan savağın yüksekliğine, IV. bölge ise Durum 3 ve 4’ün savak yüksekliğine eşdeğer noktadan oluşturulmuştur. Zamana bağlı çözüm sürecinde, başlangıç şartı olarak, $t=0$ anında boş olan çözüm bölgesinin giriş sınırında VOF yöntemi için $F=1$, diğer bölgeler ve çözüm bölgesinin çıkış sınırında ise $F=0$ alınmıştır. Sistemin açısı ilk iki durum için %0.8, son iki durum için ise %4.96 olarak yapılmıştır.



Şekil 5. Sayısal çözüm bölgesi ve sınır şartları

4) *Ağ Yapısının Belirlenmesi*: Ağ yapısının sayısal bulgular üzerine oldukça fazla etkisi bulunmaktadır [18]. Bu nedenle hesaplama ağı tasarlanırken, ağ yapısının uygunluğunun test edilmesi gerekmektedir. Bu çalışma kapsamında oluşturulan modelin çözüm bölgesinde, hesaplama ağı beş alt bölgeye ayrılmış ve ağ yapısının sayısal çözüm değerleri üzerindeki etkisi incelenmiştir (Şekil 6). Ağ yapısı etkisi ile meydana gelecek ayrıklaştırma hatasının belirlenebilmesi için üç farklı yoğunlukta hesaplama ağı oluşturulmuş ve ağ yapısının her bir alt bölgesindeki eleman sayısı yaklaşık olarak %25 ve %50 oranında artırılarak üç farklı yoğunluktaki hesaplama ağları kullanılmıştır. Tablo 2’de sayısal hesaplamalarda kullanılan üç farklı yoğunluktaki ağ yapısı için eleman sayıları verilmiştir.



Şekil 6. Hesaplama ağı

Ağ yapısının sıklığının yeterliliği, yani sayısal çözümün ağ yapısından bağımsız olup olmadığının belirlenebilmesi için Ağ Yakınsama İndeksi (Grid Convergence Index-GCI) [19-21] yöntemi kullanılmış ve oluşturulan Ağ 1 (Kaba), Ağ 2 (Orta) ve Ağ 3 (İnce) değerlendirilmiştir. Hidrolik sıçramanın yapısı gereği, akım karakteristikleri (basınç, hız... vb.) zamana bağlı olarak oldukça hızlı değişim göstermektedirler. Bu nedenle, modelin 90 s boyunca çözümü yapılarak stabil olması sağlanmış ve 30 s daha çözüm yaptırılarak bu 30 s süresince alınan akım hızları, basınç değerlerinin ortalamaları alınmıştır.

Tablo 2. Farklı yoğunluktaki hesaplama ağlarına ait bölgesel eleman sayıları

Bölge	Ağ 1 (Kaba)	Ağ 2 (Orta)	Ağ 3 (İnce)
1	8x200	10x250	12x300
2	6x200	7x250	8x300
3	12x200	15x250	18x300
4	33x200	42x250	50x300
5	20x200	25x250	30x300

Dört farklı duruma göre sayısal olarak en iyi tahminde bulunan model ile hidrolik sıçrama bölgesinde ve sıçrama sonrasında elde edilen maksimum y^+ değerleri Tablo 3’de verilmiştir. Buna göre, tüm çözüm alanı için en büyük y^+ değeri tüm durumlarda sıçrama başlangıcında oluşmakta, anlık olarak artan bu y^+ değerleri akım hızının ani değiştiği ve karmaşık bir yapı olan sıçrama başlangıcındaki jet akımının etkisiyle anlık olarak meydana gelmiştir. Hidrolik sıçramanın bitiminden sonra ise en büyük y^+ değerleri hızın büyüklüğüne bağlı olarak 3.3 ile 4.1 arasında değişim göstermiştir. Sıçrama sonrası meydana gelen kritik altı açık kanal akımında elde edilen y^+ değerlerinin Kırkgöz ve Ardıçlıoğlu (1994) tarafından önerilen 10 değerinden küçük olması nedeniyle uygun olduğu değerlendirilmiştir.

Tablo 3. Farklı bölgelere ait y^+ değerleri

Durum	Sıçrama Bölgesi Maks. y^+	Sıçrama Sonrası Maks. y^+
1	12	3.3
2	13	3.7
3	15	3.9
4	16	4.1

En yüksek Fr_1 sayısına sahip Durum 4 için $x=207$ cm’de GCI analizleri yapılmış ve sonuçlar Tablo 4’te verilmiştir. Bu kesitte beş farklı yükseklikte yapılan analizler sonucunda, ele alınan noktalarda GCI_{ince} değerlerinin en yüksek değeri %1.02 olup, bu değer %2’den küçük olduğu için, yani kabul edilebilir hata sınırında bulunması nedeni ile nümerik çözümde elde edilen hesaplama hassasiyetinin ağ yoğunluğundan bağımsızlaştığı kanaatine varılmıştır. Bu nedenle, sayısal modellemelere Ağ-3 hesaplama ağı kullanılarak devam edilmiştir.

Tablo 4. $Fr_1=6.77$ için $x=207$ cm kesitinde elde edilen GCI_{ince} değerleri

y (mm)	p	GCI_{ince} (%)
0.8	3.1613	0.83
2.0	-15.0849	-0.52
4.0	2.364	0.31
5.5	-3.1342	-1.02
7.5	1.8418	0.83

III. BULGULAR VE YARTIŞMA

A. Deneysel ve Sayısal Su Yüzü Profilleri

DeneySEL ve sayısal su yüzü profillerinin karşılaştırılmasında türbülans modellerinin başarısının belirlenmesi için niceliksel kriter olarak Denklem 6' daki gibi hesaplanan ortalama karesel hata (OKH) ve Denklem 7'deki gibi hesaplanan ortalama mutlak göreceli hata (OMGH) kriterleri kullanılmıştır. Farklı akım durumlarında farklı türbülans modelleri kullanılarak elde edilen sayısal su yüzü profillerinin deneySEL sonuçlar ile karşılaştırılması sonucunda hesaplanan OKH ve OMGH değerleri Tablo 5'te verilmiştir. Ele alınan akım koşullarında, Durum 2 hariç diğer akım durumlarında en küçük OKH ve OMGH değeri SKE türbülans modeli ile elde edilmiştir. Ayrıca bu değerler tablo içerisinde kalınlaştırılarak vurgulanmıştır. Durum 2' de ise RSM türbülans modeli en başarılı model olarak belirlenmiştir. Sayısal modellerin başarı sıralaması farklı akım durumlarda farklılık göstermiş olup, debi değişiminin model başarısını değiştirdiği görülmektedir.

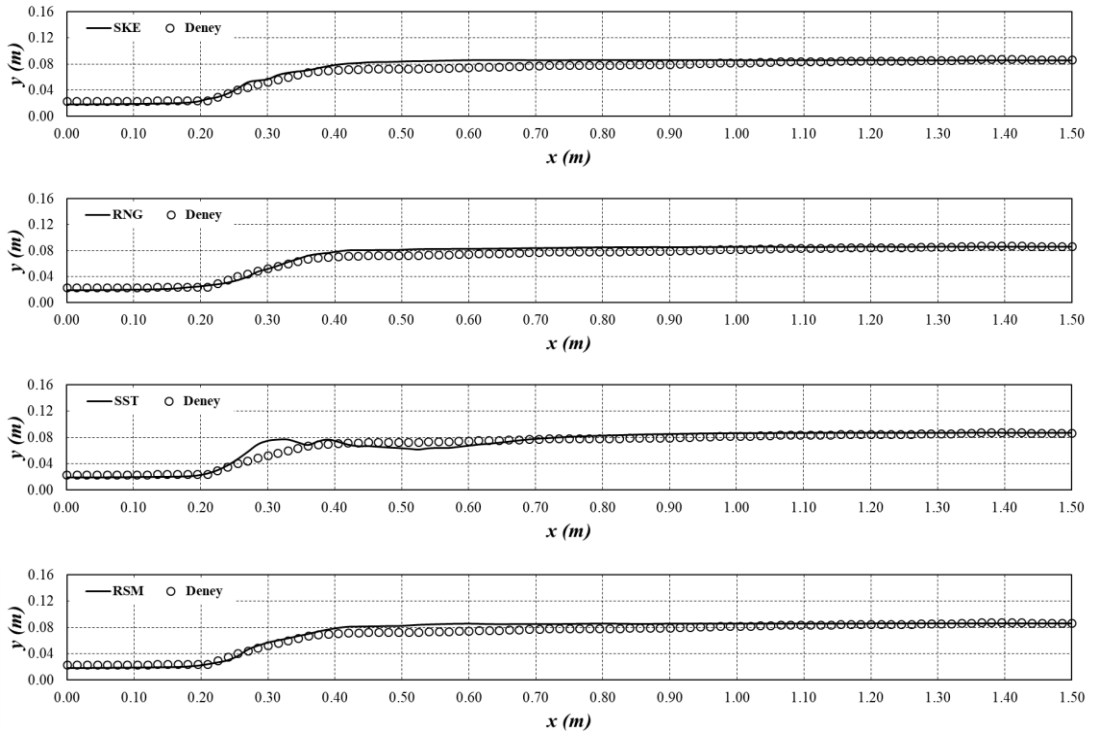
$$OKH = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (u_d - u_h)^2 \quad (6)$$

$$OMGH = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left(\frac{|u_d - u_h|}{u_d} \right) \quad (7)$$

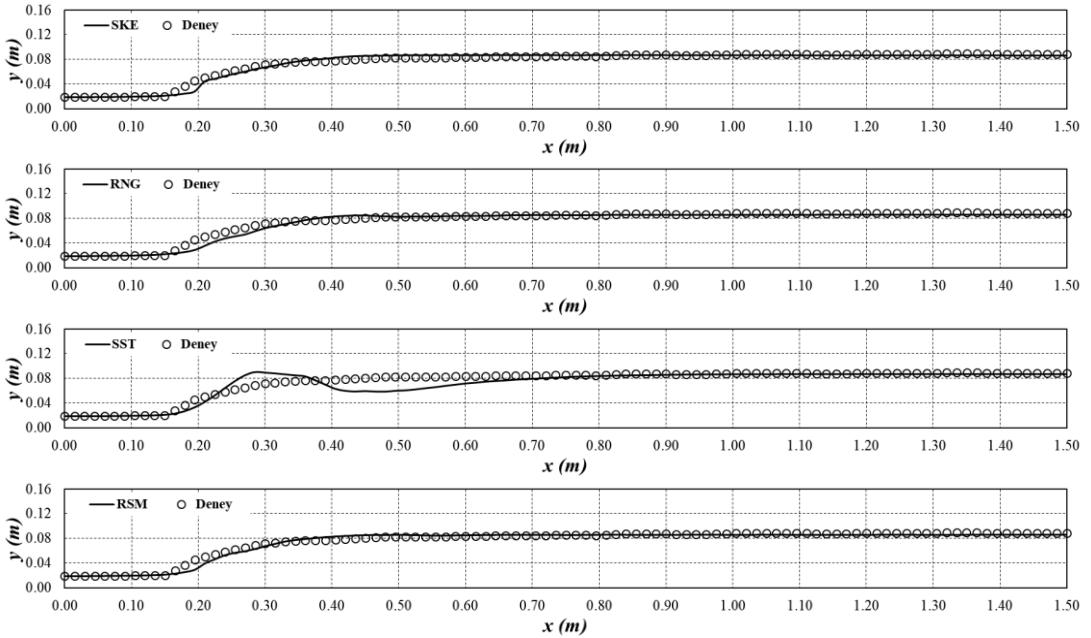
Farklı akım durumlarında, farklı türbülans modelleri kullanılarak elde edilen sayısal su yüzü profillerinin deneySEL profillerle karşılaştırılması Durum 1, 2, 3 ve 4 için sırasıyla Şekil 7, 8, 9 ve 10'da verilmiştir. Durum 1 için Şekil 7'de verilen su yüzü profilleri incelendiğinde SKE, RNG ve RSM türbülans modellerinin deneySEL verilerle uyumlu tahminde bulunduğu görülmekte ve SST türbülans modelinin sıçrama bölgesinde su yüzü profilini başarılı olarak modelleyemediği, ancak sıçrama sonrası derinliği tüm modellerin başarılı bir şekilde modelleyebildiği görülmektedir. Şekil 8'de verilen Durum 2 için elde edilen su yüzü profillerin karşılaştırılmasından, SST modelinin Durum 1'dekine benzer şekilde kullanılan diğer türbülans modellerine kıyasla daha başarısız olduğu, Durum 3'te ise su yüzünü belirlemede ele alınan tüm türbülans modellerinin başarısız olduğu belirlenmiştir (Şekil 9). Ancak, Durum 2 ve 3'te de sıçrama sonrası derinlik deneySEL verilere uyumlu bir şekil göstermiştir. Şekil 10'da sunulan su yüzü profillerinden ise SKE türbülans modelinin deneySEL verilere en yakın tahminde bulunduğu görülmektedir. Ele alınan tüm akım durumlarında hidrolik sıçrama öncesi ve sonrasındaki akım derinliğinin genel olarak SKE, RNG, SST ve RSM türbülans modelleri ile başarılı modellendiği görülmekte ise de türbülans modellerinin başarısını, hidrolik sıçrama bölgesindeki su yüzü profilini tahmin etmedeki başarı oranı belirlemiştir.

Tablo 5. Tüm durumlar için elde edilen OKH ve OMGH değerleri

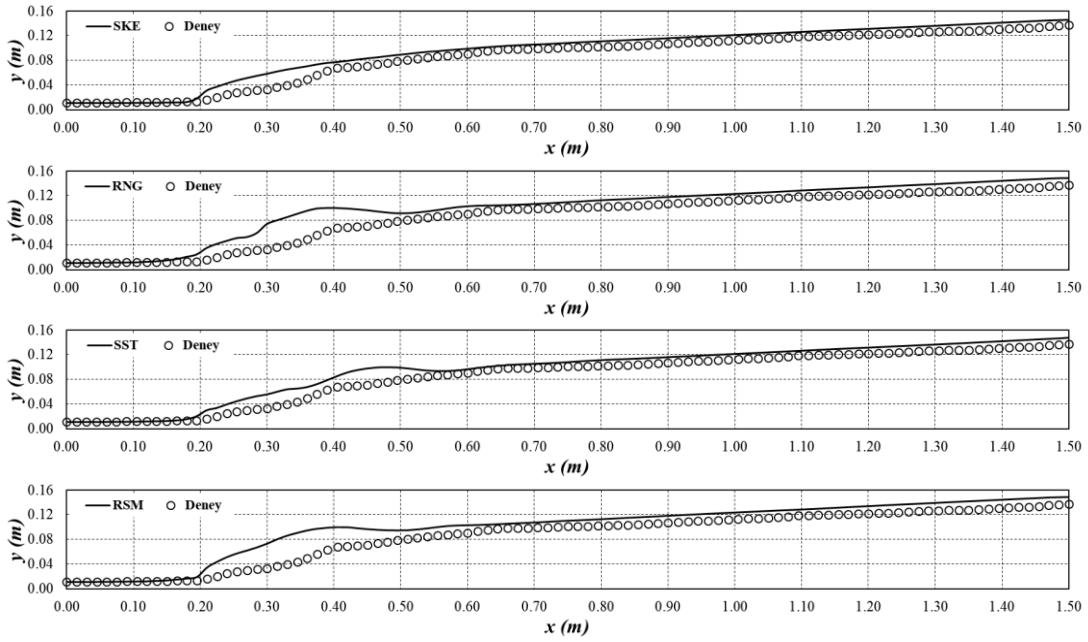
	Durum 1		Durum 2		Durum 3		Durum 4	
	OKH (cm ² /s ²)	OMGH (%)	OKH (cm ² /s ²)	OMGH (%)	OKH (cm ² /s ²)	OMGH (%)	OKH (cm ² /s ²)	OMGH (%)
SKE	0.3140	7.9815	0.1233	3.9395	1.10995	15.5905	0.280	8.006
RNG	0.3350	8.0853	0.1768	4.2346	2.92131	23.6919	0.464	9.236
RSM	0.3274	8.0045	0.1208	3.8544	3.16548	24.0711	0.564	10.674
SST	0.3726	8.1268	0.7870	7.6710	1.39865	16.1533	0.506	10.266



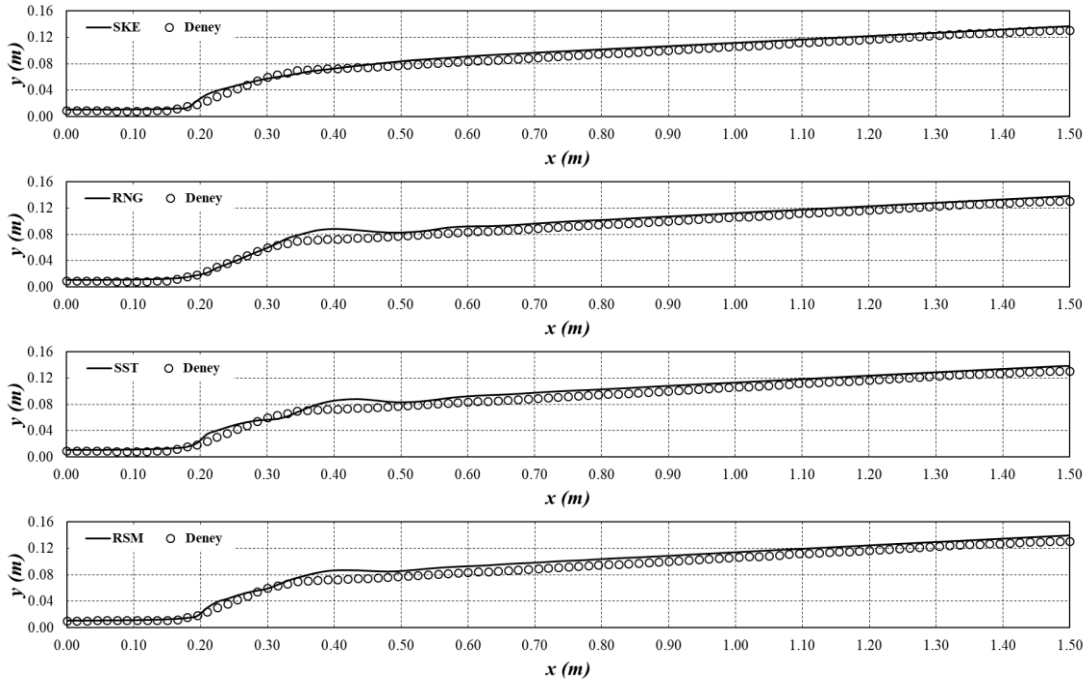
Şekil 7. Durum 1 için elde edilen sayısal ve deneysel su yüzü profilleri



Şekil 8. Durum 2 için elde edilen sayısal ve deneysel su yüzü profilleri



Şekil 9. Durum 3 için elde edilen sayısal ve deneysel su yüzü profilleri

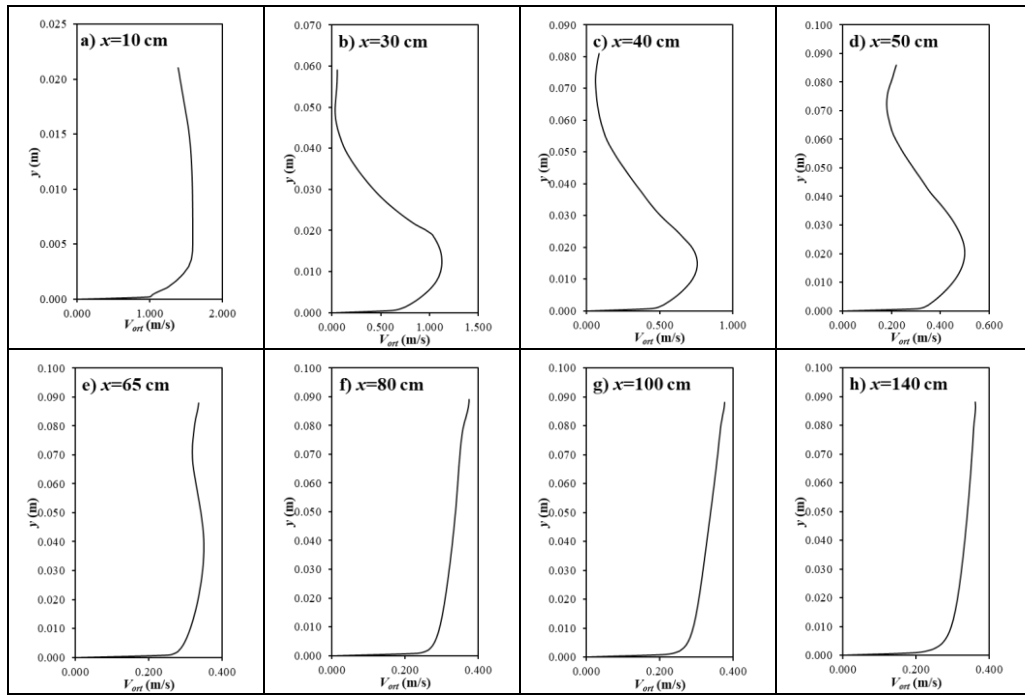


Şekil 10. Durum 4 için elde edilen sayısal ve deneysel su yüzü profilleri

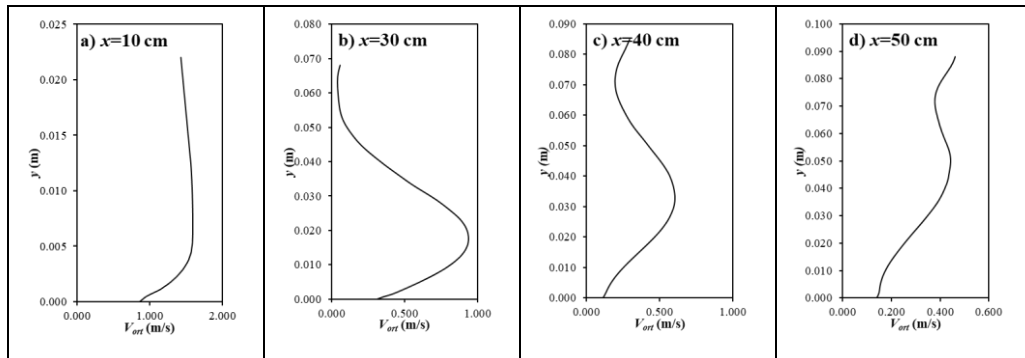
B. Sayısal Hız Profilleri

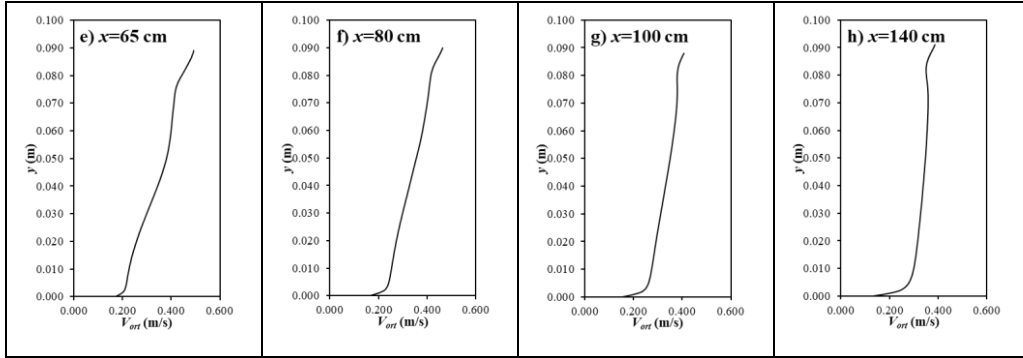
Durum 1, 2, 3 ve 4 için su yüzü profilini en başarılı olarak modelleyen türbülans modelleri kullanılarak elde edilen sayısal hız profilleri sırasıyla, Şekil 11, 12, 13 ve 14'te verilmiştir. Durum 1 için SKE modeliyle sayısal olarak hesaplanan hız profilleri incelendiğinde, sıçrama öncesi ($x=10$ cm) oluşan hız profillerinin ortalama hız değerleri 1.6 m/s civarında olup klasik kritik üstü açık kanal akımına ait bir profil sergilemektedir.

Sıçramanın başladığı noktadan 10 cm uzaklıkta bulunan $x=30$ cm kesiti için SKE, kanal tabanına yakın olan bölgede yaklaşık 1 m/s civarında maksimum hıza sahip bir jet akımı belirlediği ve su yüzeyine yakın bölgede ise düşük bir hızın meydana geldiği görülmektedir. Kanal sonuna doğru ilerledikçe su derinliğinin artmasına paralel olarak maksimum hızın azaldığı görülmektedir. SKE modelinde jet akımının yaklaşık $x=65$ cm'de klasik açık kanal akım profiline yakın bir profil sergilediği ve çalışma alanının sonuna doğru ise açık kanal akım profili sergilediği yani sıçrama etkisinden kurtulduğu görülmektedir. Buna göre, sıçrama bölgesinin içinde yer aldığı çalışma alanı için farklı türbülans kapatma modelleri ile hesaplanan sayısal olarak hız profillerinin yapısı incelendiğinde, SKE modeli sıçrama sonlandıktan sonra elde edilen hız profilleri Mccorquodale, Khalifa [22] sonuçlarına benzer bir yapı sergilediği ve buna bağlı olarak su yüzü profilinin hesaplanmasında benzer bir şekilde hız profilini de belirlemede başarılı oldukları görülmüştür. Şekil 12, 13 ve 14'teki Durum 2, Durum 3 ve Durum 4'e ait hız profilleri incelendiğinde ise hız profillerinin Durum 1'e benzer olduğu, sadece akımın Froude sayısının büyümesi ile sıçrama uzunluğunun arttığı, yani akımın klasik bir açık kanal akımına dönüşme mesafesinin büyüdüğü görülmektedir.

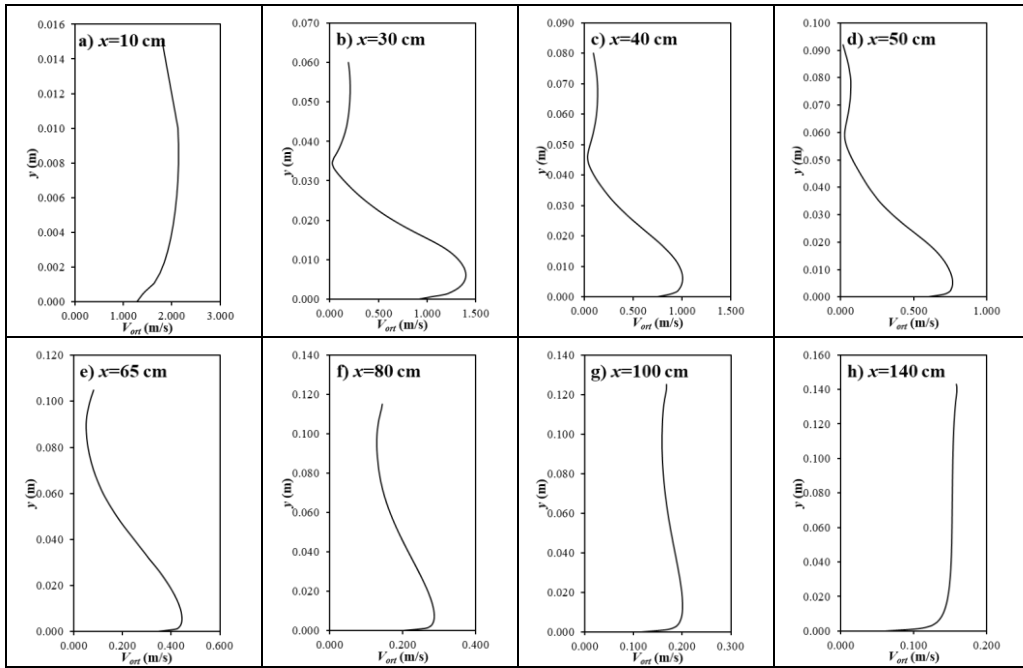


Şekil 11. SKE türbülans modeli ile elde edilen hız profilleri (Durum 1)

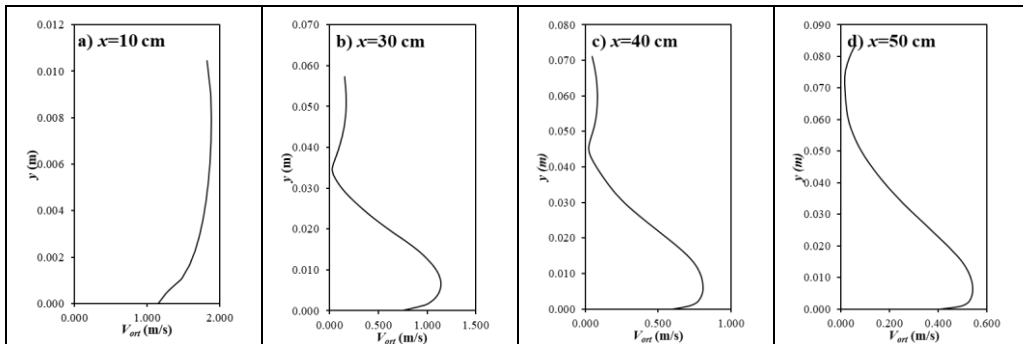


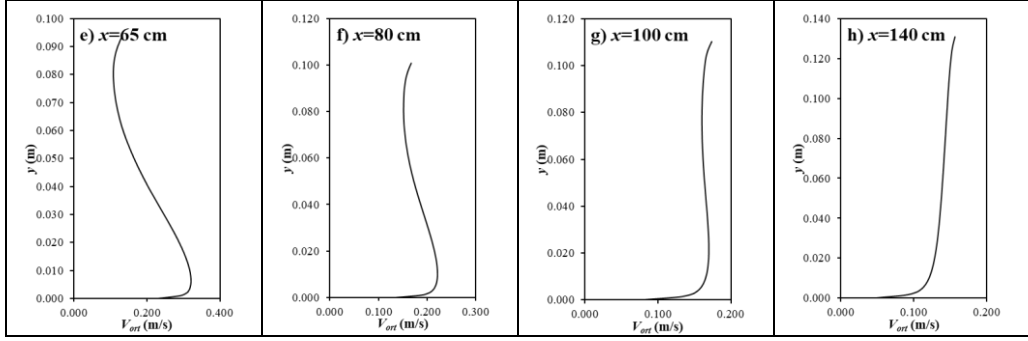


Şekil 12. RSM türbülans modeli ile elde edilen hız profilleri (Durum 2)



Şekil 13. SKE türbülans modeli ile elde edilen hız profilleri (Durum 3)

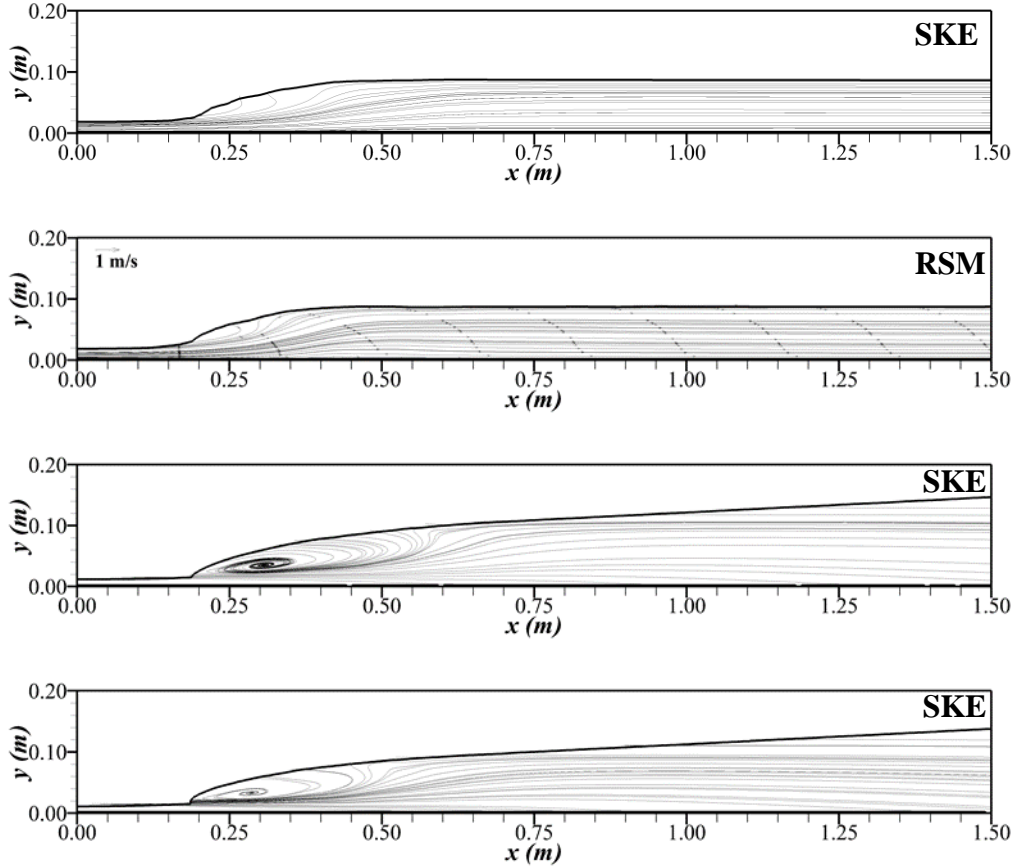




Şekil 14. SKE türbülans modeli ile elde edilen hız profilleri (Durum 4)

C. Akım Çizgileri

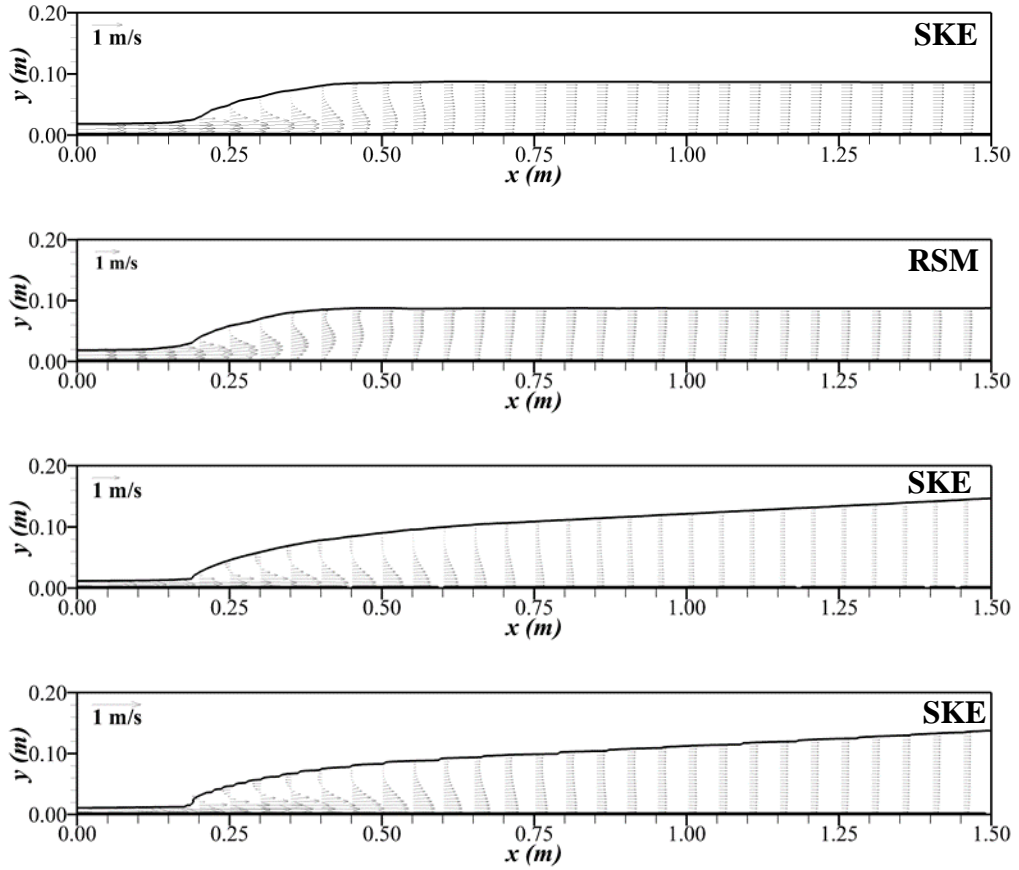
Su yüzü profillerinin deneysel veriler ile OKH ve OMGH kriterlerine göre karşılaştırılması sonucunda, en başarılı model olarak Durum 1, 3 ve 4 için SKE, Durum 2 için ise RSM modelinin olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, farklı akım durumları için su yüzü profilinin belirlenmesinde en başarılı türbülans modelleri ile elde edilen akım çizgilerinin deseni Şekil 15’te verilmiştir. Buna göre, en düşük Froude sayısına sahip Durum 1 akım koşulunda oluşan hidrolik sıçramanın zayıf, bunun yanında Froude sayısının artması ile sıçramanın uzunluğunun arttığı ve karmaşık bir yapıya dönüştüğü anlaşılmaktadır. Ayrıca, sıçrama bölgesi geri dönüş akımının olduğu bölgenin merkezinin Froude sayısının artmasıyla su yüzünden kanal tabanına kaydığı ve hidrolik sıçrama başlangıç noktasına doğru ilerlediği görülmektedir.



Şekil 15. Farklı akım durumları için elde edilen akım çizgilerinin deseni

D. Hız Vektörleri

Şekil 16'da, farklı akım durumlarında en başarılı sonuçları veren türbülans modelleri ile elde edilen sayısal hız vektörlerinin desenleri verilmiştir. Şekiller incelendiğinde Froude sayısının artmasıyla birlikte, hidrolik sıçrama alt bölgesinde oluşan jet akımının büyüklüğünün arttığı ve sıçramanın etkisinin bittiği bölgede akımın tüm durumlarda klasik açık kanal akımına dönüştüğü tespit edilmiştir. Hidrolik sıçrama bölgesinde elde edilen hız vektörlerinden, hidrolik sıçrama bölgesinin üst kısmında geri dönüş akım bölgesinde okların akım yönüne ters yönde olduğu ve hız vektörlerinin deseninin akım çizgileriyle uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.

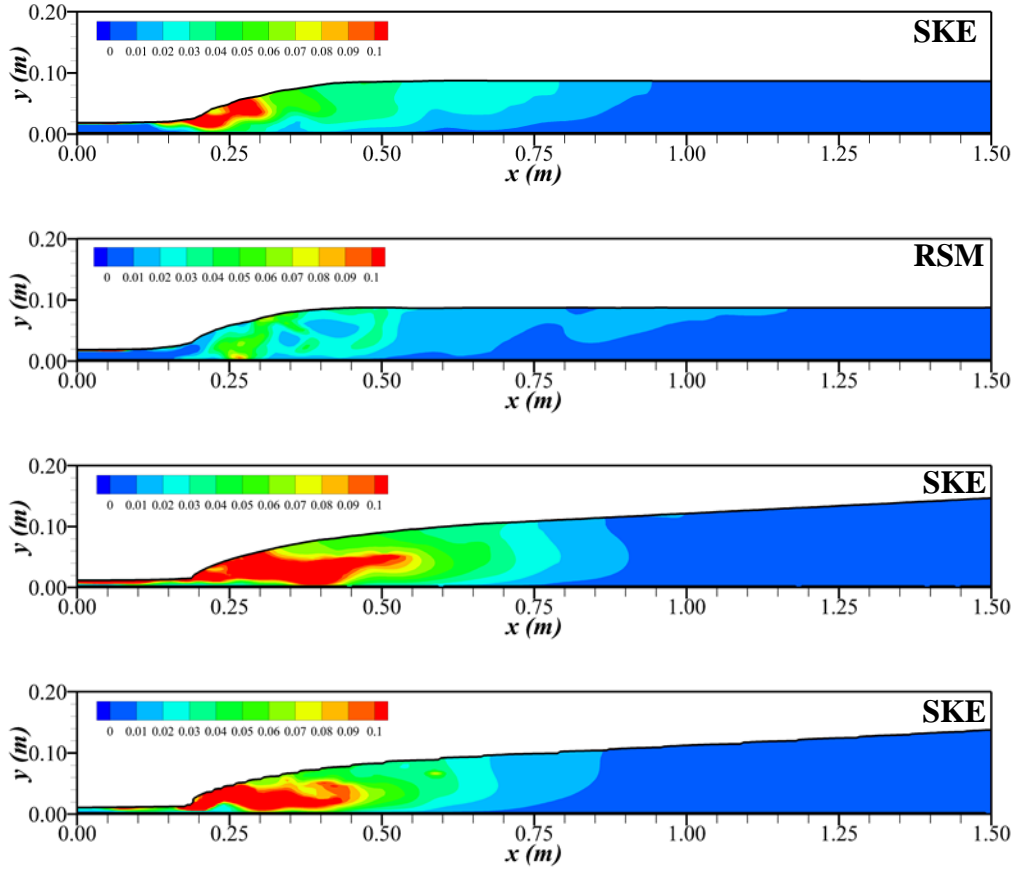


Şekil 16. Farklı akım durumları için elde edilen hız vektörlerinin deseni

E. Türbülans Kinetik Enerjisi (TKE) Dağılımı

Farklı akım durumları için en başarılı sonuçları veren türbülans modellerinden elde edilen türbülans kinetik enerjinin (TKE) değişimi Şekil 17'de verilmiştir. Froude sayısının artmasıyla hidrolik sıçrama mansabında oluşan akım derinliğinin arttığı ve bundan dolayı oluşan hidrolik sıçramanın uzunluğu, Froude sayısı artmasına rağmen azalma göstermektedir. Bunun yanında, Froude sayısının artmasıyla birlikte oluşan maksimum türbülans kinetik enerjinin görüldüğü bölgenin büyüdüğü görülmektedir. TKE grafiklerinde, aynı değişim bandı kullanılarak Froude sayısının değişimden kaynaklı TKE'deki değişimin daha iyi irdelenmesi amaçlanmıştır. Durum 2 akım koşulunda RSM türbülans modeli kullanılarak elde edilen TKE deseninden, Durum 1'e kıyasla daha küçük TKE değerlerinin oluştuğu görülmektedir. Hidrolik sıçrama bölgesi içinde hava kabarcıkların yüzey süresizliğinin olduğu bölgede en büyük TKE değerlerinin oluştuğu açıkça söylenebilir. Hidrolik sıçramanın düzensizliği ve dinamik yapısından kaynaklı olarak hidrolik sıçrama içinde oluşan TKE dağılımı değişiklik

gösterebilmektedir. Ayrıca, TKE değerlerinin maksimum olduğu bölgenin Froude sayısı ile değişimi akım çizgilerinin geri dönüş bölgesindeki değişimi ile paralellik göstermektedir.



Şekil 17. Farklı akım durumları için elde edilen türbülans kinetik enerji deseni

F. Enerji kayıpları

Dört farklı Fr_1 sayısı için elde edilen deneysel ve sayısal model sonuçlarına göre hidrolik sıçramanın neden olduğu enerji kaybının belirlenebilmesi için, sıçrama öncesindeki toplam enerji değerinin sıçrama sonrasındaki azalma oranı belirlenmiş ve sıçramada meydana gelen toplam enerji kaybı hesaplanmıştır. Tüm durumlar için deneysel ve sayısal olarak elde edilen enerji kayıpları Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6'ya göre, Durum 1'de deneysel olarak %17.7'lik bir enerji kaybı belirlenirken, RSM modeli deneysel verilerle aynı enerji kaybı değerini, SKE modelinde ise deneysel enerji kaybından %2 daha az bir enerji kaybı hesaplanmıştır. Durum 2'de, deneysel olarak hesaplanan %25'lik enerji kaybı belirlenmiş, ele alınan tüm türbülans modelleri de bu değere yakın sonuçlar vermiştir. Durum 3'te deneysel olarak %41.9'luk bir enerji kaybı hesaplanmış ve Durum 2'de olduğu gibi tüm türbülans modelleri bu enerji kaybına yakın bir değer vermişlerdir. En yüksek Fr_1 değeri olan Durum 4'te ise deneysel olarak %51.3'lük bir enerji kaybı meydana gelmiş, deneysel sonuçlara en yakın sonuçları ise SKE modeli %48.8 olarak vermiştir. Tüm durumlar beraber

incelendiğinde elde edilen enerji kayıplarının literatür ile uyumlu olarak Fr_1 değeri arttıkça arttığı ve deney koşulları ile elde edilen $Fr_1=6.77$ ile %50'nin üzerinde bir enerji kaybını belirlemede sayısal modellerin başarılı olduğu görülmüştür.

Tablo 6. Sıçrama nedeniyle meydana gelen deneysel ve sayısal enerji kayıpları

Durum	Model	Sıçrama Öncesi Toplam Enerji (m)	Sıçrama Sonrası Toplam Enerji (m)	Enerji Kaybı (%)
Durum 1	Deney	0.101	0.083	%17.7
	SKE	0.101	0.085	%15.7
	RNG	0.104	0.089	%14.7
	SST	0.114	0.089	%21.8
	RSM	0.111	0.091	%17.7
Durum 2	Deney	0.125	0.094	%25.0
	SKE	0.122	0.093	%23.8
	RNG	0.120	0.091	%24.7
	SST	0.122	0.091	%25.2
	RSM	0.119	0.092	%22.4
Durum 3	Deney	0.113	0.066	%41.9
	SKE	0.125	0.073	%41.6
	RNG	0.126	0.074	%41.0
	SST	0.124	0.073	%40.8
	RSM	0.127	0.075	%40.8
Durum 4	Deney	0.117	0.057	%51.3
	SKE	0.125	0.064	%48.8
	RNG	0.120	0.064	%46.7
	SST	0.119	0.065	%45.4
	RSM	0.117	0.065	%44.4

IV. SONUÇLAR

Farklı akım durumlarında oluşan hidrolik sıçramanın, deneysel ve sayısal modellenmesi yapılmıştır. Sayısal modellemede, sonlu hacimler yöntemine dayalı çözüm yapan HAD yazılımı yardımıyla türbülans gerilmelerinin tahmininde SKE, RNG, SST ve RSM türbülans modelleri, su hava arakesitinin belirlenmesinde ise akışkan hacimler yönteminden (VOF) yararlanılmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar kısaca aşağıda özetlenmiştir;

- Deneysel ve sayısal su yüzü profillerinin OKH ve OMGH kriterlerine göre karşılaştırılmasında; Durum 1, 3, 4 akım koşullarında SKE türbülans modeli, Durum 2'de ise RSM türbülans modeli en iyi tahminde bulunmuştur.
- Sayısal olarak elde edilen hız profillerinden, akımın Froude sayısının büyümesi ile sıçrama uzunluğunun arttığı, yani akımın klasik bir açık kanal akımına dönüşme mesafesinin büyüdüğü görülmektedir. Bunun yanında, hidrolik sıçrama öncesi Froude sayısının artmasıyla, akım alanının daha da karmaşık hale geldiği belirlenmiştir.
- Sayısal akım çizgileri ve hız vektörlerinin deseninden hidrolik sıçrama alt bölgesinde katı sınıra yakın bölgesinde jet akımının varlığı görülmekte ve akım debisinin artmasıyla birlikte jet akımında görülen hız değerinin büyüklüğü artmakta, ayrıca sıçrama sonrasında ise klasik bir açık kanal akımı formuna dönüşmektedir.

- Türbülans kinetik enerji desenlerinden hız profillerine benzer şekilde, hidrolik sıçramada büyük hızların ve türbülans şiddetinin olduğu bölgede türbülans kinetik enerji değeri de en büyük değerlere sahip olmaktadır.
- Hidrolik sıçrama bölgesinde meydana gelen enerji kaybı, türbülans kinetik enerji desenlerine benzer şekilde Froude sayısının artmasıyla büyüdüğü ve sayısal modelleme ile belirlenen enerji kaybının deneysel verilere uyumlu olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak; farklı Froude sayılarına sahip serbest hidrolik sıçrama gibi karmaşık bir akım probleminin modellenmesinde, SKE ve RSM türbülans kapatma modellerinin akım hız alanı ve su yüzü profillerini belirlemede RNG ve SST modellerine kıyasla daha başarılı olduğu görülmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Harran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (HÜBAP) tarafından desteklenmiştir (Proje No:19118).

KAYNAKLAR

- [1] Smith, N. (1971). *A history of dams*. The Chaucer Press, London, UK., 279.
- [2] Lempérière, F., Vigny J. & Deroo L. (2012). New methods and criteria for designing spillways could reduce risks and costs significantly. *Hydropower & Dams*, (3),120- 128.
- [3] Husain, D., Alhamid A. A. & Negm A.-a. M. (1994). Length and depth of hydraulic jump in sloping channels. *Journal of Hydraulic Research*, 32(6),899-910.
- [4] Beirami, M. K. & Chamani M. R. (2010). Hydraulic jump in sloping channels: roller length and energy loss. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 37(4),535-543.
- [5] Abdel-Mageed, N. (2015). Effect of Channel Slope on Hydraulic Jump Characteristics. *Physical Science International Journal*, 7(4),223-233.
- [6] Ebrahimi, S., Salmasi F. & Abbaspour A. (2013). Numerical study of hydraulic jump on rough beds stilling basins. *Journal of Civil Engineering and Urbanism*, 3(1),19-24.
- [7] Gümüş, V., Aköz M. S. & Kirkgöz M. S. (2013). Kapak Mansabında Batmış Hidrolik Sıçramanın Deneysel ve Sayısal Modellenmesi. *Teknik Dergi*, 24(117), 6379-6397.
- [8] Babaali, H., Shamsai A. & Vosoughifar H. (2014). Computational Modeling of the Hydraulic Jump in the Stilling Basin with Convergence Walls Using CFD Codes. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 40(2),381-395.
- [9] Bayon, A., Valero D., García-Bartual R., Vallés-Morán F. J. & López-Jiménez P. A. (2016). Performance assessment of OpenFOAM and FLOW-3D in the numerical modeling of a low Reynolds number hydraulic jump. *Environmental Modelling & Software*, 80,322-335.
- [10] Şimşek, O., Aköz M. S., Soydan N. G. & Gümüş V. Dolusavak Mansabında Oluşan Hidrolik Sıçramanın Su Yüzü Profilinin Belirlenmesi. *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 3(3),31-37.
- [11] Launder, B. & Spalding D. (1972). *Lectures in mathematical models of turbulence*. Academic Press, London and New York, 169.
- [12] Yakhot, V. & Orszag S. A. (1986). Renormalization group analysis of turbulence. I. Basic theory. *Journal of scientific computing*, 1(1), 43-51.

- [13] Menter, F. R. (1994). Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications. *AIAA Journal*, 32(8),1598-605.
- [14] Launder, B. E., Reece G. J. & Rodi W. (2006). Progress in the development of a Reynolds-stress turbulence closure. *Journal of Fluid Mechanics*, 68(3),537-566.
- [15] Gibson, M. M. & Launder B. E. (2006). Ground effects on pressure fluctuations in the atmospheric boundary layer. *Journal of Fluid Mechanics*, 86(3),491-511.
- [16] Launder, B. E. (1989). Second-moment closure and its use in modelling turbulent industrial flows. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 9(8),963-985.
- [17] Hirt, C. W. & Nichols B. D. (1981). Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries. *Journal of Computational Physics*, 39(1),201-225.
- [18] Gumus, V., Simsek O., Soydan N. G., Akoz M. S. & Kirkgoz M. S. (2016). Numerical Modeling of Submerged Hydraulic Jump from a Sluice Gate. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 142(1),11.
- [19] Roache, P. J. (1998). Verification of Codes and Calculations. *AIAA Journal*, 36(5),696-702.
- [20] Akoz, M. S., Gumus V. & Kirkgoz M. S. (2014). Numerical Simulation of Flow over a Semicylinder Weir. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 140(6), 04014016.
- [21] Oner, A. A., Akoz M. S., Kirkgoz M. S. & Gumus V. (2012). Experimental Validation of Volume of Fluid Method for a Sluice Gate Flow. *Advances in Mechanical Engineering*. 4, 461708.
- [22] Mccorquodale, J. A. & Khalifa A. (1983). Internal Flow in Hydraulic Jumps. *Journal of Hydraulic Engineering*, 109(5),684-701.

Araştırma Makalesi - Research Article

Otlatma Olgunluğu Döneminde Hindiba (*Cichorium intybus* L.) ile Bazı Baklagil ve Buğdaygil Yem Bitkileri Karışımlarının Ot Verimi ve Otun Bazı Özelliklerinin Belirlemesi

Mehmet CAN^{1*}, İlknur AYAN²

Geliş / Received: 17/09/2019

Revize / Revised: 22/10/2019

Kabul / Accepted: 22/10/2019

ÖZ

Bu çalışma, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Araştırma ve Uygulama alanında 2017 ve 2018 yılında Tesadüf Blokları Deneme desenine göre yürütülmüştür. Materyal olarak hindiba ile yonca, ak üçgül, çayır üçgülü, gazal boynuzu, çok yıllık çim ve domuz ayrığı bitkilerinin yalın, ikili (hindiba+diğer yem bitkileri) ve üçlü (hindiba+baklagil+buğdaygil) karışımları kullanılmıştır. Çalışma hindibanın otlatma olgunluğu dönemine ulaştığında hasat edilmiştir. Biçimlerin ortalaması olarak hindibanın bitki boyu 19 – 56 cm arasında değişmiştir. İki yılda elde edilen toplam yaş ot verimleri 2564-20831 kg/da arasında, toplam kuru ot verimi 772-4298 kg/da arasında değişmiştir. Otlatma olgunluğu döneminde, kuru otun ortalama ham protein oranı sırasıyla, % 11.85-26.80, NDF oranı % 27.45-63.01, ADF oranı % 15.45-34.23, NYD değeri 92-256 olarak belirlenmiştir. Çalışmanın sonuçları incelendiğinde, benzer ekolojilerde hindiba yapay mera tesisinde değerlendirilecekse çayır üçgülü+domuz ayrığı+hindiba karışımı önerilebilir.

Anahtar Kelimeler- Otlatma Olgunluğu, Hindiba, Karışım, ADF ve NDF

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: zir.mehmet@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0003-0230-6209>)

Tarla Bitkileri Bölümü, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Kurupelit Kampüsü, Atakum, SAMSUN

²İletişim: ilknuray@omu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-5097-9013>)

Tarla Bitkileri Bölümü, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Kurupelit Kampüsü, Atakum, SAMSUN

Determination of Some Forage Quality Parameters and Yield of Chicory Mixtures with Some Forage Grasses and Legumes at The Stage of Grazing Maturity

ABSTRACT

A 2-year study was conducted in Ondokuz May University, the experimental area of Field Crops Department during the growing seasons of 2017- 2018 with randomized block design with three replications. Forage mixtures comprised combinations of alfalfa, white clover, red clover, birdsfoot trefoil, perennial ryegrass and orchard grass along with chicory as pure stand, binary mixtures (chicory+other forage crops) and triple mixtures (chicory+legume+grass). Pasture plots were harvested at the grazing stage of chicory. The average of plant height of chicory was changed between 19-56 cm. The total hay yield for the two years was ranged from 2564 to 20831 kg/da while the total dry matter yield was changed between 772 and 4298 kg/da. The average crude protein, NDF, ADF and NYD content of pasture was observed 11.85-26.80%, 15.45-636.01% and 92-256, respectively. This study showed that red clover and orchard grass mixed with chicory can be suggested for the similar ecological conditions where the experiment conducted if chicory will be used as a part of mixture in the sown pasture systems.

Keywords- *Grazing Stage, Chicory, Mixture, ADF and NDF*

I. GİRİŞ

Nüfusumuz, hayvan sayımız ve hayvansal ürünlere olan talep sürekli artarken, hayvanları beslemek için kullanılmayan kaliteli kaba yem üretimi yerinde saymaktadır. Zaten çok yetersiz olan kaliteli kaba yem üretimimiz, artan taleple birlikte iyice yetersiz hale gelmiştir [1]. Çayır ve meralardan beklenen faydanın elde edilememesinin yanı sıra tarla tarımı içerisinde yem bitkileri üretiminin de yetersiz olması kaba yem üretimimizin en önemli sorunlarından. Ülkemizde kırsal kesimde yaşanan göç sebebiyle küçük işletmelerin sayısı ve üretimdeki payı sürekli azalmaktadır. Buna karşılık, orta ve büyük ölçekli işletme sayımız ise artış göstermektedir [2]. Karlı bir üretim için orta ve büyük işletmeler kaba yem ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla kiralama veya kendi arazilerinde hızla yapay mera kurma çalışmalarına başlamışlardır. Yapay meralar hayvancılık yapılan her işletme ya da yörede hayvanların kaba yem ihtiyaçlarını karşılayabilecek önemli yem üretim sistemidir [3]. Yapay mera tesislerinde yalın ekim yerine genelde karışık ekim önerilmektedir. Karışık ekim ile daha verimli, dengeli ve uzun süreli yem üretilmekte ayrıca tesisin başarı şansı artmaktadır [4]. Karışımlarda en az bir baklagil ve bir buğdaygil bulunmalıdır [5,6]. Türkiye'de yapay meralardan elde edilen kaba yem üretim ve kalitesinin artırılması için yetiştiriciliği yapılan tür ve çeşitlerin artırılması gerekmektedir. Bu konuya önem veren birçok dünya ülkesinde yabancı formlardan alternatif yem bitkisi tür ve çeşitleri geliştirilmiştir. Yeni Zelanda'da 1978 yılında gerçekleştirilen kuraklıkta verimi ve besleme değeri ile dikkat çeken hindiba (*Cichorium intybus* L.) bunun en güzel örneklerindedir. Hindiba bitkisinin ülkemiz doğal florasındaki dağılımı ve sıklığı, bitkinin ülkemiz ekolojisine uyumunu, potansiyel çeşitliliğini açıkça ortaya koymaktadır [7]. Bu amaçla, hindiba alternatif bir bitki olarak yem bitkileri tarımımıza ve hayvansal üretimimize önemli katkı sağlayabilecektir. Bu çalışma, otlama olgunluğu döneminde hindiba (*Cichorium intybus* L.) ile bazı baklagil ve buğdaygil yem bitkileri karışımlarının ot verimi ve otun bazı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yürütülmüştür.

II. MATERYAL METOT

Bu çalışma, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi deneme alanında 2017-2018 yıllarında 2 yıl süreyle yürütülmüştür. Çalışmanın yürütüldüğü alanın toprak analizi sonucuna göre; toprağın tekstür bakımından killi (% 45), hafif asit karakterli (6.34), tuzsuz (0.48 mmhos/cm), organik madde içeriği yüksek (% 3.37) seviyede ve az kireçli (% 2.18) olduğu, azot bakımından yeterli (% 0.16), fosfor ve potasyum içeriğinin, ise çok yüksek (sırasıyla 65.40 ve 340 ppm) olduğu belirlenmiştir. Araştırmanın 2017 yılına ait ortalama en yüksek sıcaklık ve toplam yağış değerleri sırasıyla 15.2 °C ile 657.3 mm'dir. 2018 yılında belirlenen ortalama sıcaklık ve toplam yağış değerleri sırasıyla 16.6 °C ile 792.7 mm'dir (Tablo 1).

Tablo 1. Samsun İline ait uzun yıllar ve deneme yıllarına ait bazı iklim verileri

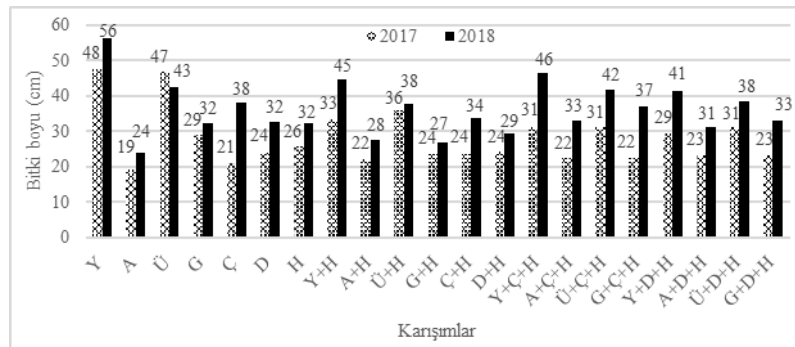
Aylar	Ortalama sıcaklık (°C)			Toplam Yağış (mm)			Oransal Nem (%)		
	Uzun yıllar	2017	2018	Uzun yıllar	2017	2018	Uzun yıllar	2017	2018
Ocak	7.2	6.2	8.9	64.9	78.8	153.6	66.4	60.2	65.9
Şubat	7.2	7.4	10.1	53.3	40.1	37.0	68.9	58.8	71.2
Mart	8.2	9.4	11.5	61.6	65.1	118.9	74.5	71.3	72.7
Nisan	11.3	10.2	12.7	58.7	78.3	6.8	78.0	73.7	69.5
Mayıs	15.5	15.3	18.2	51.5	70.9	18.9	79.0	75.5	76.4
Haziran	20.1	20.9	22.9	48.1	45.1	29.7	74.5	71.7	66.5
Temmuz	23.1	24.2	25.3	34.3	0.4	39.7	72.3	64.8	64.6
Ağustos	23.5	25.5	25.7	41.5	13.7	65.3	72.1	64.8	60.8
Eylül	20.2	22.3	21.9	51.5	29.8	90.2	73.6	63.5	65.5
Ekim	16.3	16.4	18.5	82.5	34.6	88.4	74.6	61.6	69.9
Kasım	12.6	13.3	13.6	83.1	59.4	67.9	68.8	61.5	67.8
Aralık	9.3	12.2	9.8	81.5	141.1	76.3	65.8	54.5	63.9
Ortalama	14.5	15.2	16.6				72.3	65.1	67.9
Toplam				712.5	657.3	792.7			

Çalışmada *Asteraceae* familyasından hindibanın (*Cichorium intybus* L.) Grassland Puna II, baklagil yem bitkilerinden yoncanın (*Medicago sativa* L.) Dimitra, ak üçgülün (*Trifolium repens* L.) Liflex, çayır üçgülünün (*Trifolium pratense* L.) Suez, gazal boynuzunun (*Lotus corniculatus* L.) Lotus çeşiti, buğdaygil yem bitkilerinden çok yıllık çimin (*Lolium perenne* L.) Çim ve domuz ayrığının (*Dactylis glomerata* L.) Lidacta

çeşidi kullanılmıştır. Çalışma tesadüf blokları deneme desenine göre 3 tekrarlı olarak kurulmuştur. Araştırmada kullanılan türler yalnız, ikili (hindiba + baklagil/buğdaygil) ve üçlü (hindiba + baklagil + buğdaygil) karışımlar olarak ekilmiş ve toplam 21 işlem (karışım) oluşturulmuştur. Sıra arası mesafe 20 cm, parsel boyu 3.5 m, yalnız ekimlerde 4 sıra, ikili karışımlarda 6 sıra ve üçlü karışımlarda ise 9 sıra yer almıştır. Denemenin ekimi 28.02.2017 tarihinde elle yapılmıştır. Karışım parsellerinde türler farklı sıraya gelecek şekilde ekilmiştir. Ekimle birlikte 6 kg/da P205 ve 5 kg/da N, sonbaharda tüm parsellere 2 kg/da N uygulanmıştır. İkinci yıl erken ilkbaharda baklagil bitkileri olan parsellere 2 kg/da, olmayan parsellere 4 kg/da N düşecek şekilde azotlu gübre uygulanmıştır. Deneme alanının toprak nemini dikkate alınarak 2017 yılında 7, 2018 yılında ise 2 sulama yapılmıştır. Deneme otlatmayı taklit edecek şekilde hindiba bitkileri 25-35 cm bitki boyuna ulaştıklarında, otlatma olgunluğu döneminde hasat edilmiştir. 2017 yılında, 13 Haziran (1. biçim), 10 Temmuz (2. biçim) ve 16 Ağustos (3. biçim); 2018 yılında ise 16 Nisan (1. biçim) ve 31 Mayıs (2. biçim) tarihlerinde hasat yapılmıştır. Çalışmada biçim yapılmadan önce her bitki türünde 10 bitkide toprak seviyesinden yaprakların uç noktasına kadar olan kısım ölçülmüştür. Karışımı oluşturan parsellerin ortalama bitki boyu değerleri türlerin ve yılların ortalaması alınarak belirlenmiştir. Yalnız ve karışım parsellerinden biçilen bitkiler türlerine göre ayrılmış ve tartılarak dekara yaş ot verimi hesaplanmıştır. Kuru ot verimi ise hasat edilen parsellerden her bitki türünden 500 gr örnek alınarak 60 °C’ de sabit ağırlığa gelene kadar kurutulmuştur. Kurutulan örnekler tartılmış, elde edilen kuru ot oranları kullanılarak dekara kuru ot verimi hesaplanmıştır. Kuru ot örnekleri elek çapı 1 mm olan değirmende öğütülerek analize hazır duruma getirilmiştir. Örneklerin ham protein, ADF ve NDF oranları Foss NIRSystems Model 6500 Win ISI II v1.5 cihazında IC-0904FE kalibrasyon programı kullanılarak belirlenmiştir [8]. Nispi yem değeri ADF ve NDF değerleri kullanılarak hesaplanmıştır [9]. Çalışmadan elde edilen sonuçlar SPSS 17.0 istatistik paket programı kullanılarak her biçim için ayrı ayrı olacak şekilde ‘Tesadüf Blokları Deneme Desenine’ göre analiz edilmiştir. Ortalamalar arasındaki farklar Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi kullanılarak değerlendirilmiştir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Otlatma olgunluğu döneminde ortalama bitki boyu değerleri birinci yıl 19-48 cm, ikinci yılda ise 24-56 cm arasında değişmiştir. Hindibanın bitki boyu değerleri 26-32 cm arasında belirlenmiştir (Şekil 1). Puna II çeşidi serin mevsimlerde aktif büyümesini sağlamakta ancak sıcaklığın 20 °C’nin üzerine çıktığında gelişmesini yavaşlamaktadır [10]. Genel olarak, her iki yılda da en uzun bitki boyu değerleri yoncada belirlenmiştir. Yoncanın diğer yem bitkilerine göre çevreye adaptasyon kabiliyetinin ve biçimlerden sonra kendini yenileme hızının daha yüksek olduğunu belirtmektedirler [11]. Bitki boyu bakımından öne çıkan bir diğer bitki olan çayır üçgülü nemli ve serin iklimlere, ağır topraklara ve ışık yoğunluğu düşük bölgelere iyi adapte olması nedeniyle Karadeniz bölgesinde bitkinin hızlı gelişmesine sebep olmaktadır [12,13]. Hindibanın en uygun otlatma yüksekliğinin 25-35 cm olduğunu bildirmişlerdir [14,15].



Şekil 1. 2017 ve 2018 yılı işlemlere göre belirlenen ortalama bitki boyu değerleri (cm)

Hindiba ile diğer yem bitkilerinin yalnız ve karışımlarının 2017 ve 2018 yılında yapılan biçimlerde belirlenen yaş ot verimi değerleri Tablo 2’de verilmiştir. Yaş ot verimi bakımından işlemler arasındaki farklılığın istatistiksel olarak çok önemli olduğu belirlenmiştir. 2017 yılının 1. biçiminde en yüksek yaş ot verimi Ü+D+H

karışımında (4366 kg/da), en düşük yaş ot verimi ise 432 kg/da ile yalın gazal boynuzundan elde edilmiştir. İkinci biçimde en yüksek yaş ot verimi 1854 kg/da ile Ü+Ç+H karışımında, en düşük ise yalın domuz ayrığına belirlenmiştir. Üçüncü biçimde belirlenen yaş ot verimleri 343–4978 kg/da arasında değişmiştir. 2018 yılının birinci biçimde en yüksek yaş ot verimi Ü+Ç+H (6789 kg/da) karışımında, en düşük yaş ot verimi ise yalın domuz ayrığından (513 kg/da) elde edilmiştir. Denemenin ikinci yılı 2. biçiminde en yüksek yaş ot verimi Y+Ç+H (3663 kg/da) karışımında elde edilmiştir. İki yılda elde edilen toplam yaş ot verimi 2564-20831 kg/da arasında değişmiştir. Çalışmanın yürütüldüğü alanın toprak derinliğinin az olmasından dolayı [16], hindiba iyi bir kök gelişimi sağlayamamış ve sıcaklık stresinin olumsuz etkisi olmuştur. Hindibanın derin, verimli, killi – tınlı topraklarda daha iyi yetişen, yaz sıcaklarını orta derecede tolere eden bir serin mevsim bitkisi olduğunu belirtmektedirler [17]. Kuru ot verimi bakımından işlemler arasındaki farklılığın istatistiksel olarak çok önemli olduğu belirlenmiştir (Tablo 2). 2017 yılının 1. biçiminde en yüksek kuru ot verimi Ü+D+H (646 kg/da) karışımında, en düşük ise 72 kg/da ile yalın gazal boynuzundan elde edilmiştir. Yapılan 2. biçimde belirlenen en yüksek kuru ot verimi Ü+D+H karışımında, en düşük kuru ot verimi ise yalın domuz ayrığından elde edilmiştir. Üçüncü biçimde belirlenen kuru ot verimleri 95-1199 kg/da arasında değişmiştir. Çalışmanın 1. yılında en yüksek kuru ot verimleri çayır üçgülünün yer aldığı karışımlarda belirlenmiştir. Karadeniz Bölgesi toprak ve iklim koşulları üçgül yetiştiriciliği için oldukça uygundur [18]. Çalışmamızda üçgüller ile hindiba gelişiminin birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir [15]. 2018 yılının birinci biçimde en yüksek kuru ot verimi Ü+Ç+H (1130 kg/da) karışımında, en düşük ise yalın domuz ayrığına (121 kg/da) belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci yılı 2. biçiminde en yüksek kuru ot verimi üçlü karışımlarda belirlenmiş (610–858 kg/da) ve Ü+D+H karışımı dışındaki bütün üçlü karışımlar aynı istatistiksel grup içerisinde yer almıştır. Bu biçimde en düşük kuru ot verimi yalın olarak yetiştirilen çok yıllık çim parselinde belirlenmiş ve yalın yonca hariç, diğer yalın yetiştirilen bitkilerle aynı istatistiksel grupta yer almıştır. İki yılda elde edilen toplam kuru ot verim değerleri 723-4298 kg/da arasında değişmiştir.

Tablo 2. Otlama olgunluğu döneminde hindiba ile bazı yem bitkileri karışımlarından elde edilen yaş ve kuru ot verimleri (kg/da)

Karışımlar	Yaş Ot Verimi (kg/da)					Toplam	Kuru Ot Verimi (kg/da)					Toplam
	2017		2018				2017		2018			
	1. Biç	2. Biç	3. Biç	1. Biç	2. Biç		1. Biç	2. Biç	3. Biç	1. Biç	2. Biç	
Y	964eg	540dg	886eg	1880fh	1543cf	5813hj	220gk	184de	272fh	405eh	399dh	1480fj
A	1750cg	505eg	1380dg	2752dh	681ef	7068gj	237gk	165de	287eh	414eh	222gı	1326hk
Ü	3082ac	972ce	2364ce	3276cg	651ef	10344dh	467b	302be	670bd	536cg	177hı	2151dg
G	432g	559dg	2087cf	2057eh	1576ce	6710gj	72k	171de	481cg	352fh	335fi	1412gk
Ç	567fg	396fg	500fg	920gh	365f	2749ij	114ık	135de	167gh	226gh	130ı	772jk
D	517fg	185g	343g	513h	1006df	2564j	105jk	64e	95h	121h	338fi	723k
H	1937be	979ce	1138dg	1869fh	1407cf	7330gı	265fj	182de	195gh	244gh	229gı	1116ık
Y+H	1792bf	841cf	1761cg	2703dh	2153bd	9250eh	293dı	217de	408ch	490cg	437dg	1844eı
A+H	2463bd	1094bd	2488ce	4412ae	1942cd	12399df	357dh	270de	453cg	619bf	444dg	2143dg
Ü+H	4269a	1816a	4117ab	5639ac	2164bd	18004ac	595ab	526b	933ab	854ac	467cg	3374b
G+H	1808bf	1089bd	3151bc	3079dg	2053bd	11180de	240gk	260ce	668bd	421eh	426dh	2014dh
Ç+H	2356bd	827cf	1388dg	2497dh	1462cf	8529fh	395cg	199de	298eh	437eh	365eı	1695fi
D+H	2467bd	1023be	1521dg	2257eh	1672ce	8941eh	335dh	209de	346dh	389eh	387dh	1666fi
Y+Ç+H	2201be	1389ac	2554cd	4969ad	3663a	14776bd	344dh	349bd	608bf	927ab	858a	3086bc
A+Ç+H	3164ab	1314ac	4567ab	6725a	2563ac	18333ab	436bf	344bd	748bc	1073a	639ad	3239bc
Ü+Ç+H	3878a	1854a	4835a	6789a	3475a	20831a	567ac	505bc	1199a	1130a	829ab	4229a
G+Ç+H	1345dg	900cf	2000cf	3906bf	3198ab	11349de	194hk	218de	413ch	696be	703ac	2223df
Y+D+H	2385bd	1109bd	1919cg	3529cf	3180ab	12122df	357dh	283be	493cg	652bf	750ab	2536ce
A+D+H	2222be	1174bc	3255bc	4841ad	2241bc	13733ce	313dh	320be	617be	814ad	610ae	2673bd
Ü+D+H	4366a	1730a	4978a	5998ab	2557ac	19629a	646a	827a	1149a	1092a	585bf	4298a
G+D+H	1638dg	1596ab	2528ce	3915bf	3474a	13152df	230gk	335bd	578cf	664bf	767ab	2574ce

*Aynı sütunda, aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında 0.01 seviyesinde farklılık yoktur. Y:Yonca, A:Ak üçgül, Ü:Çayır Üçgülü, G:Gazal boynuzu, Ç:Çok yıllık çim, D:Domuz ayrığı ve H:Hindiba.

Yalın ekimler içerisinde 2 yıllık toplam kuru ot verimi bakımından en düşük değerler domuz ayrığı ve çimden elde edilmiştir. Bu durum çok büyük ihtimalle bitkilere uygulanan azot miktarının az olmasından kaynaklanmıştır. Nitekim yalın ekimlerde buğdaygil yem bitkileri için su durumuna bağlı olarak 5-10 kg N/da tavsiye edilmektedir. Hindibanın verimi baklagillerden az ancak buğdaygillerden yüksek olmuştur. Hindiba derin köklü olması nedeniyle toprak derinlerindeki besinlerden buğdaygillere göre daha rahat faydalanabilmektedir. Baklagiller ise özellikle biyolojik azot fiksasyonu sayesinde diğer 2 türe göre daha fazla verim vermişlerdir. Karışımlar yalın ekimlerden daha verimli olmakla birlikte, karışımda kullanılan türlere ve karışım oranına bağlı olarak elde edilen toplam verim değişim göstermiştir. Karışık ekimlerle yapılan çalışmalarda genellikle karışımların yalın ekimlerden üstün olduğu, ancak karışımdan elde edilen verimin karışımda kullanılan türe, ekim oranına ve hasat zamanına bağlı olarak değiştiği [19,20,21] bildirilmiştir.

Tablo 3. Otlama olgunluğu döneminde hindiba ile bazı yem bitkileri karışımlarından elde edilen ham protein ve ADF oranları (%)

Karışımlar	Ham Protein (%)					ADF (%)				
	2017			2018		2017			2018	
	1. Biç	2. Biç	3. Biç	1. Biç	2. Biç	1. Biç	2. Biç	3. Biç	1. Biç	2. Biç
Y	24.50ac	21.82ad	23.59a	22.03bf	23.06a	27.68bd	26.53cg	25.14dg	25.65ab	27.21ef
A	26.18a	21.64bd	24.23a	26.80a	19.58be	24.69ce	23.10hı	20.50h	17.23fg	27.96cf
Ü	24.61ac	21.33bd	22.12a	22.18bf	21.30ac	30.30ab	30.81b	30.32b	22.69bd	29.78cf
G	25.35ab	21.20de	22.25a	24.47ab	23.55a	21.59e	22.54ı	24.56eh	15.45g	22.74g
Ç	17.68f	17.31f	17.45c	14.32h	11.85h	29.39ac	29.37bc	33.84a	26.39a	33.77ab
D	16.66f	16.91f	18.55bc	18.33g	13.42gh	33.44a	34.23a	34.18a	23.79ac	34.22a
H	23.36ad	23.85a	23.56a	22.63be	18.75de	27.56bd	24.28fı	21.52gh	22.46bd	27.37ef
Y+H	23.30ad	23.41ab	24.94a	21.98bf	21.81ab	25.55be	25.27eı	23.50eh	21.63ce	26.50f
A+H	24.34ac	22.18ac	22.61a	23.51bd	20.05bd	23.04de	23.90gı	22.53fh	20.27cf	26.44f
Ü+H	24.17ac	22.29ac	23.08a	22.71be	21.58ab	28.31bd	27.76cf	28.72bd	22.59bd	27.69df
G+H	24.31ac	22.58ac	22.66a	23.76bc	21.80ab	23.50de	23.64gı	21.37gh	18.32eg	22.34g
Ç+H	19.06ef	20.63de	21.89a	18.54g	14.35g	27.38bd	26.61cg	24.03eh	22.47bd	31.74ad
D+H	20.65de	20.52de	22.40a	18.44g	15.77fg	27.17bd	25.91dh	24.16eh	23.10ad	31.90ac
Y+Ç+H	22.98bd	21.46bd	23.20a	19.50fg	18.40de	25.36be	27.07ce	25.28dg	23.73ac	29.56cf
A+Ç+H	22.16cd	20.67de	21.40ab	23.39be	18.11df	25.32be	25.34eı	26.68be	19.62df	28.86cf
Ü+Ç+H	22.73bd	20.68de	22.32a	21.65cf	18.08df	29.13ac	28.72bd	29.48bc	22.38bd	30.33af
G+Ç+H	21.66ce	21.24bd	22.40a	20.64eg	16.99ef	26.17be	24.63fı	22.56fh	19.68df	29.20cf
Y+D+H	21.89cd	20.61de	22.55a	20.89dg	18.33df	26.80be	27.90bf	26.40cf	21.38ce	31.24ae
A+D+H	22.06cd	19.94e	23.62a	23.66bd	17.91df	26.04be	25.15eı	23.80eh	20.18cf	29.87bf
Ü+D+H	22.52bd	22.03ad	24.45a	22.10bf	18.95ce	29.68ac	28.20bf	29.47bc	22.30bd	30.34af
G+D+H	21.96cd	20.92de	22.46a	21.55cf	17.21ef	24.41ce	25.13eı	22.17gh	20.49cf	30.41af

*Aynı sütunda, aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında 0.01 seviyesinde farklılık yoktur. Y:Yonca, A:Ak üçgül, Ü:Çayır Üçgülü, G:Gazal boynuzu, Ç:Çok yıllık çim, D:Domuz ayrığı ve H:Hindiba.

Yaş ve kuru ot verimleri incelendiğinde, yalın hindiba ot verimi ile diğer yem bitkilerinin yalın ot verimleri toplandığında, hindiba ile karışık ekilen parsellerden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum hindibanın toprağın daha alt katmanlarından su ve besin maddelerini alması ve toprak seviyesine taşınması ile diğer bitkilerin bundan yararlanması olarak açıklanabilir [22]. Hindibanın ilk biçiminde elde edilen kuru ot verimi diğer biçimlere göre daha yüksektir. Bu durum hindibanın uzun gün bitkisi olmasından kaynaklanmakta olup, bu beklenen bir durumdur [14]. Otlama olgunluğu döneminde hindibadan elde edilen kuru ot verimleri bazı araştırmacıların bildirdiği verimlere benzer ya da daha fazla olmuştur [23,24,25,26]. Bu durum toprak, çevre, kullanılan çeşit özelliği ve uygulanan bakım işlemleri ile açıklanabilir. Kuru otun ortalama ham protein oranı bakımından bütün biçimlerde işlemler arasındaki farklılığın istatistiksel olarak çok önemli olduğu belirlenmiştir (Tablo 3). Ortalama ham protein değerleri birinci biçimde %16.66-26.18 arasında değişmiştir. İkinci biçim ortalama ham protein oranı en yüksek yalın hindiba parselinde (%23.85) belirlenmiştir. Araştırmanın 3. biçiminde en düşük ham protein oranı yalın çok yıllık çim %17.45, en yüksek ise %24.94 ile Y+H karışımında

belirlenmiştir. 2018 yılı birinci biçimde, ortalama ham protein oranı en yüksek %26.80 ile yalın ak üçgülde, en düşük ise yalın çok yıllık çim parselinde (%14.32) belirlenmiştir. İkinci biçimde ortalama ham protein oranı en yüksek yalın gazal boynuzu, ikili karışımlarda G+H, üçlü karışımlarda ise Ü+D+H belirlenmiştir. Ham protein oranı bakımından bitki türleri, bitki organları arasında farklılıklar bulunmaktadır. Bilindiği üzere baklagiller buğdaygillere göre daha fazla ham protein oranına sahipken, yapraklar da gövdeye göre daha fazla ham protein içerirler. Ayrıca iklim şartları da bitki gelişimini etkileyerek bitkilerin kimyasal yapısını değiştirir [27]. Bu nedenlerle aynı biçimde işlemler arasında ham protein oranının farklı olması ve işlemlerden elde edilen ham protein oranının biçimlere göre değişmesi beklenen bir durumdur. Çalışmada belirlenen hindibanın ham protein oranları, bazı araştırmacılardan daha yüksek [28] bulunmuştur. Bu durum, toprak ve iklim koşulları, karışımlarda bulunan bitki tür/çeşitleri ve oranları ile hasat zamanı farklılıklarından kaynaklanmış olabilir. Ortalama ADF oranı bakımından işlemler arasındaki farklılığın istatistiksel olarak çok önemli olduğu belirlenmiştir (Tablo 3). 2017 yılının 1. biçiminde ortalama ADF oranı değerleri %21.59-33.44 arasında değişmiştir. Aynı yılın ikinci biçiminden en yüksek ortalama ADF oranı yalın domuz ayrığı işleminde (%34.23) belirlenirken, en düşük ise yalın gazal boynuzu (%22.54) parselinden elde edilmiştir. Çalışmanın üçüncü biçimden ortalama ADF oranı %20.50-33.84 arasında değişmiştir. Çalışmanın ikinci yılı birinci biçimde en yüksek ortalama ADF oranı yalın çok yıllık çim (%26.39), en düşük ise yalın gazal boynuzundan (%15.45) elde edilmiştir. İkinci biçimde en yüksek ortalama ADF oranı %34.22 ile yalın domuz ayrığı parselinden, en düşük ise yalın gazal boynuzu (%22.74) parselinde belirlenmiştir.

Tablo 4. Otlama olgunluğu döneminde hindiba ile bazı yem bitkileri karışımlarından elde edilen NDF oranı (%) ve nispi yem değeri

Karışımlar	NDF (%)					NYD				
	2017			2018		2017			2018	
	1. Biç	2. Biç	3. Biç	1. Biç	2. Biç	1. Biç	2. Biç	3. Biç	1. Biç	2. Biç
Y	34.67df	34.71fi	34.13dg	36.34ce	38.51jk	185ad	184ae	190ad	176dg	166ab
A	34.02df	31.73ı	30.84g	28.68gh	39.48ık	197ab	209a	220a	256a	159bc
Ü	43.15bc	41.13c	42.56b	37.23c	45.89eh	141df	147hı	144f	179cf	133dg
G	33.80ef	33.17hı	36.54cf	27.45h	36.51k	207a	200ab	178be	262a	182a
Ç	47.76b	46.93b	57.43a	45.63a	60.73a	130ef	131ı	101g	139h	96hı
D	55.88a	59.18a	61.72a	46.41a	63.01a	105f	98k	94g	141gh	92ı
H	37.94cf	35.09eı	33.80eg	36.92cd	41.76hı	176ad	186ae	201ab	182cf	151bd
Y+H	35.08df	33.88gı	34.04dg	32.84df	38.80jk	188ac	191ad	193ad	204be	165ab
A+H	32.75f	32.84hı	33.53fg	32.30eg	40.16ık	207a	200ac	198ac	213bc	158bc
Ü+H	40.65cd	38.56cf	41.63bc	36.60cd	43.49gı	153be	162eh	150ef	182cf	145be
G+H	34.07df	33.04hı	33.98dg	31.59fg	35.86k	198ab	198ac	198ac	222b	187a
Ç+H	40.67cd	38.40cf	38.63bf	39.22bc	53.66b	156be	166eh	170bf	169eh	111gı
D+H	39.36cf	37.46cg	39.51bd	41.64b	53.42bc	162ae	171eh	169bf	160fh	112gı
Y+Ç+H	36.60cf	38.04cf	38.53bf	38.62bc	46.80dg	178ad	166eh	168cf	170eh	131dg
A+Ç+H	37.58cf	36.63dh	40.92bc	32.90df	44.09fi	177ad	176dg	155ef	210bd	140cf
Ü+Ç+H	42.78bc	40.62c	43.29b	38.05bc	50.22be	144cf	152gh	142f	175dh	121eg
G+Ç+H	39.75ce	36.27dh	36.95cf	35.51cf	48.80bf	161ae	180bf	180be	194bf	127eg
Y+D+H	36.72cf	38.80ce	39.16be	36.20ce	50.30be	175ae	162eh	165df	186cf	120fh
A+D+H	38.46cf	36.30dh	36.53cf	35.26cf	48.36cg	166ae	179bf	181be	193bf	126eg
Ü+D+H	42.69bc	39.27cd	42.96b	38.86bc	50.24be	145cf	160fh	144f	172eh	121eg
G+D+H	37.52cf	36.10dh	35.21dg	37.55bc	51.83bd	173ae	179bf	189ad	181cf	118fh

*Aynı sütunda, aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında 0.01 seviyesinde farklılık yoktur. Y:Yonca, A:Ak üçgül, Ü:Çayır Üçgülü, G:Gazal boynuzu, Ç:Çok yıllık çim, D:Domuz ayrığı ve H:Hindiba.

Çalışmada, iki yıl süresince biçimlerde elde edilen otun ADF oranları incelendiğinde, tüm biçimlerde yalın hindiba, yalın baklagil ve karışım parsellerinden elde edilen otun çok iyi sınıfta (ADF <31), yalın buğdaygillerin ise çok iyi ve iyi sınıfta olduğu söylenebilir [29]. Çalışma sonuçlarına bazı araştırmacıların sonuçlarıyla uyum içerisindedir [30,31]. Ortalama NDF oranı bakımından işlemler arasındaki farklılığın istatistiksel olarak çok önemli olduğu belirlenmiştir (Tablo 4). 2017 yılının 1. biçiminde ortalama NDF oranı %32.75 (A+H) ile %55.88 (yalın domuz ayrığı) arasında değişmiştir. İkinci biçimde ortalama NDF oranı %31.73 (yalın ak üçgül) ile %59.18 arasında belirlenmiştir. Çalışmanın 3. biçiminde en yüksek NDF oranı yalın domuz ayrığı (%61.72), en düşük NDF oranı yalın ak üçgül (%30.84) parselinden elde edilmiştir. 2018 yılında ise 1.

biçimde ortalama NDF oranı değerleri %27.45 ile %46.41, İkinci biçimde ise %35.86 ile %63.01 arasında değişmiştir. Çalışmada kullanılan buğdaygillerin NDF kalite sınıfı çok iyi – kötü arasında belirlenmiştir [29]. Bu da bize buğdaygillerin çevre ve hasat zamanından çok hızlı etkilendiğini göstermektedir. Baklagiller ve hindibanın ise çok iyi kalitede olduğu söylenebilir. Çalışmada hindibada belirlenen NDF oranları bazı araştırmacıların belirlediği değerler ile benzerlik göstermektedir [24,25,26]. Her biçimde işlemlerde belirlenen ortalama NYD arasındaki farklılığın istatistiksel olarak çok önemli olduğu belirlenmiştir (Tablo 4).

2017 yılının 1. biçiminde elde edilen ortalama NYD 105 ile 207, ikinci biçimde 98 ile 209, üçüncü biçimde ise 94-220 arasında değişmiştir. Çalışmanın ikinci yılı birinci biçiminde en yüksek ortalama NYD yalnız gazal boynuzunda (262), en düşük ise çok yıllık çimde (139) elde edilmiştir. İkinci biçiminin ortalama NYD birinci biçimine göre daha düşük olmuştur. Bu biçimde en yüksek ortalama NYD G+H karışımında, en düşük ise yalnız domuz ayrığı parselinden elde edilmiştir. NYD standartlarına göre, hem 1. yıl hem de 2. yıl çalışmada belirlenen NYD değerlerinin birçoğu en iyi kalite, bir kısmı ise 1. ve 2. kalite sınıfında yer almıştır [32,33]. Genel olarak, buğdaygillerin NYD değeri daha düşüktür. Karışımlardan elde edilen otun NYD içeriği iklim faktörlerine, karışımında bulunan bitki türleri ve oranlarına, hasattaki olgunluk dönemine göre değişmektedir.

IV. SONUÇLAR

Hindiba, bölgemizde yapay mera tesisi için üçgüller ve bazı buğdaygil yem bitkileri ile karışıma girebilir. Bölgede hindibanın yaş ve kuru ot veriminin, yaz dönemi hariç, oldukça iyi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, yaz aylarında sıcaklık stresinden etkilenmeyen çeşitlerle bölgemizde adaptasyon çalışmaları yapılmalıdır. Bu çalışmada, otlama olgunluğu döneminde en yüksek toplam yeşil ve kuru ot verimi Ü+D+H ve Ü+Ç+H karışımlarından elde edilmiştir. Ot verimi ve otun ham protein, ADF ve NDF içerikleri dikkate alındığında, bölgemiz ekolojisinde hindibanın çayır üçgülü ve domuz ayrığı ile çok iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Nitekim otlama olgunluğu döneminde en iyi sonuçlar çayır üçgülü + hindiba ve çayır üçgülü + domuz ayrığı + hindiba karışımlarından elde edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu makale Mehmet CAN'ın Doktora tezinin bir bölümüdür. 2019 yılında OMÜ Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından kabul edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Acar, Z., Sabancı, C.O., Tan, M., Sancak, C., Kızılışımşek, M., Bilgili, U., Ayan, İ., Karagöz, A., Mut, H., Aşçı, Ö.Ö., Başaran, U., Kır, B., Temel, S., Yavuzer, G.B., Kırbas, R. ve Pelen, M.A, 2015. Yem bitkileri üretiminde değişimler ve yeni arayışlar. Türkiye Ziraat Mühendisliği VIII. Teknik Kongresi. 508-547.
- [2] Acar, Z, 2017. Kaba Yem Üretimi ve Sorunları. Türkiye'nin Hayvansal Üretimi (Mevcut Durum ve Gelecek) Sempozyumu. 10-11 Ocak Ankara. s:159-169.
- [3] Gökkuş, A, 2014. Kurak alanlarda yapay mera kurulması ve yönetimi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 2(2): 151-158.
- [4] Altın, M., Tuna, C., Nizam, İ. ve Ateş, E, 2005. Pirinççi Köyü Meraları Dolgu Alanlarını Bitkilendirme Uygulamaları. VI. Tarla Bitkileri Kongresi, 5-9 Eylül, 1157-1162, Antalya.
- [5] Bakır, Ö, 1985. Çayır ve Mera Islahı, Prensip ve Uygulamalar. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları 947, Ders Kitabı: 272, 226 s, Ankara.
- [6] Serin, Y. ve Tan, M, 2001. Yem Bitkileri Kültürüne Giriş. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları.
- [7] Başaran, U., Akbbik, M., Mut, H., Gülümser, E., Çopur Doğrusöz, M., and Koçoğlu, S, 2018. High-Performance liquid chromatography with refractive index detection for the determination of inulin in chicory roots. Analytical Letters, 51(1-2), 83-95

- [8] Straks, P.J., Samuel, W.C., and William, A.P, 2004. Determination of Forage Chemical Composition Using Remote Sensing. *Journal of Range Management*,57:635–640.
- [9] Horrocks, R.D. and Vallentine, J.F, 1999. *Harvested Forages*. London, UK: Academic Press.
- [10] Rumball, W.R.A., Skipp, R.G., Keogh, R. and Claydon, B, 2003. ‘Puna II’ forage chicory (*Cichorium intybus* L.). *New Zealand Journal of Agricultural Research* 46: 53–55.
- [11] Özkan, U., Sevimay, C. S., ve Demirbağ, N.Ş, 2015. Yonca (*Medicago sativa* L.)’da Kış dormansisi ve ölçüm metodu. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, (1), 51-53.
- [12] Frame, J, 2008. *Trifolium pratense* L. <http://www.fao.org/ag/AGP/AGPC/doc/gbase/DATA/Pf00349.HTM>.
- [13] Aşçı, Ö.Ö., Acar, Z., Basaran, U., Ayan, I. and Mut, H, 2010. Barley companion crop management in red clover establishment. *African Journal of Agricultural Research*, 5(1): 045-054.
- [14] Sanderson, M. A., Labreveux, M., Hall, M. H. and Elwinger, G. F, 2003. Forage yield and persistence of chicory and English plantain. *Crop Science*, 43(3), 995-1000.
- [15] Hume, D.E., Lyons, T.B. and Hay, R.J.M, 1995. Evaluation of Grasslands-Puna Chicory (*Cichorium intybus* L) in Various Grass Mixtures under Sheep Grazing. *New Zealand Journal of Agricultural Research*,317-328.
- [16] Gülser, C., Aşkın, T. ve Özdemir, N, 2003. Ondokuz Mayıs Üniversitesi kampüs topraklarının erozyon duyarlılıklarının değerlendirilmesi. *OMÜ Zir. Fak. Dergisi*, 18 (1):1-6.
- [17] Moloney, S.C. and Milne, G.D, 1993. Establishment and management of Grasslands Puna chicory used as a specialist, high quality forage herb, *Proceedings of the New Zealand Grassland*, 55: 113-118.
- [18] Aşçı, Ö.Ö, 2016. Karadeniz Bölgesi için Üçgül (*Trifolium* sp.) Cinsinin Önemi. *Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4(1): 1-4.
- [19] Aşçı, Ö.Ö., ve Eğritaş, Ö, 2017. Yaygın Fiğ-Tahıl Karışımlarında Ot Verimi, Bazı Kalite Özellikleri ve Rekabetin Belirlenmesi. *Tarım Bilimleri Dergisi – Journal of Agricultural Sciences* 23:242-252.
- [20] Aşçı, Ö.Ö., Acar, Z., and Arici, Y.K, 2015. Hay yield, quality traits and interspecies competition of forage pea–triticale mixtures harvested at different stages. *Turkish Journal of Field Crops*, 20(2), 166-173.
- [21] Acar, Z., Gulumser, E., Asci, O. O., Basaran, U., Mut, H., and Ayan, I, 2017. Effects of sowing ratio and harvest periods on hay yields, quality and competitive characteristics of Hungarian vetch-cereal mixtures. *Legume Research*, 40(4), 677-683.
- [22] Dhamala, N. R., Rasmussen, J., Carlsson, G., Søgaard, K. and Eriksen, J, 2017. N transfer in three-species grass-clover mixtures with chicory, ribwort plantain or caraway. *Plant and soil*, 413(1-2), 217-230.
- [23] Clark, D. A., Anderson, C. B. and Berquist, T, 1990. Growth rates of 'Grasslands Puna' chicory (*Cichorium intybus* L.) at various cutting intervals and heights and rates of nitrogen. *New Zealand journal of agricultural research* 33: 213-217
- [24] Li, G., Kemp, P. D. and Hodgson, J, 1997. Control of reproductive growth of Puna chicory by grazing management. *Proceedings of the New Zealand Grassland Association* 56: 213-217.
- [25] Sanderson, M, 2010. Nutritive value and herbage accumulation rates of pastures sown to grass, legume and chicory mixtures. *Agronomy Journal*,102:728-733.
- [26] Ditsch, C.D. and Sears, B, 2007. *Chicory: An alternative livestock forage*. (Lexington: University of Kentucky – College of Agriculture, Cooperative Extension Service: UoK Cooperative Extension Service).

- [27] Aşçı, Ö.Ö., ve Acar, Z, 2018. Kaba yemlerde kalite. TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası yayını ISBN-978-605-01-1227-6
- [28] Barry, T. N, 1998. The feeding value of chicory (*Cichorium intybus*) for ruminant livestock. The Journal of Agricultural Science 131,251-257.
- [29] AFGC, 2015. Relative Feed Value. American Forage and Grassland Council.
- [30] Skinner, R., Hall, M. and Sanderson, M, 2004. Water stress on Puna chicory and Lancelot Plantain. Morphological and physiological effects. Agricultural Research Service, USDA.
- [31] Deak, A., Hall, M. H., Sanderson, M. A. and Archibald, D. D, 2007. Production and nutritive value of grazed simple and complex forage mixtures. Agronomy Journal, 99(3), 814-821.
- [32] Lacefield, G. D, 1988. Alfalfa hay quality makes the difference. University of Kentucky Department of Agronomy. Agriculture and Natural Resources Publications, 32.
- [33] Başaran, U., Gülümser, E., Doğrusöz, M. Ç., and Mut, H, 2018. Performance of Alfalfa under Different Intercropping Treatments. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 28(3), 278-284.

Araştırma Makalesi – Research Article

Çevre Sıcaklığının Dolaşımli Akışkan Yataklı Kazanın Ekserji Performansı Üzerindeki Etkisi

Mesut YAZICI^{1*}, Ramazan KÖSE²

Geliş / Received: 06/10/2019

Revize / Revised: 19/11/2019

Kabul / Accepted: 09/12/2019

ÖZ

Sunulan bu çalışmada, Eskişehir'in Seyitgazi ilçesinde yer alan bir endüstriyel tesisteki 75 t/h buhar kapasiteli dolaşımli akışkan yataklı kazanın konvansiyonel ekserji analizi yapılmıştır. Yapılan analizde; çevre sıcaklığındaki değişimin, kazan ve hava ısıtıcısının ekserji performansına olan etkisi irdelenmiştir. Bunun için standart ölü hal koşulu 25°C, 101,325 kPa ve ölçüm değerlerinin ortalaması olarak 17,27°C, 89,4 kPa'ın yanı sıra 30°C, 28°C, 20°C, 15°C ve 12°C için hesaplamalar yapılmıştır. Dolaşımli akışkan yataklı kazan bölümler halinde incelenmesinden ziyade bir bütün olarak kabul edilmiştir. Hava ısıtıcısı ise kazandan ayrı olarak değerlendirilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda kazan ve hava ısıtıcısında gerçekleşen ekserji kayıpları belirlenmiştir. Ayrıca kazan ve hava ısıtıcısının ekserji verimleri hesaplanarak ekserji performansı ortaya çıkarılmıştır. Bu çalışma, dolaşımli akışkan yataklı kazanın ve hava ısıtıcısının ekserji performans kriterlerinin çevre sıcaklığındaki değişimden önemli ölçüde etkilendiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler- Akışkan Yataklı Kazanlar, Ekserji Analizi, Ekserji Yıkımı, Ekserji Performansı

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: mesut.yazici@dpu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-6379-8396>)

Enerji Sistemleri Mühendisliği, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Simav Teknoloji Fakültesi Muradınlar Kampüsü, Simav

²İletişim: ramazan.kose@dpu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-6041-6591>)

Makine Mühendisliği, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Evliya Çelebi Yerleşkesi Tavşanlı Yolu 10.km KÜTAHYA

Effect Ambient Temperature on Exergy Performance of Circulating Fluidized Bed Boiler

ABSTRACT

In this study, conventional exergy analysis of circulating fluidized bed boiler with 75 t/h steam capacity in an industrial facility located in Seyitgazi district of Eskişehir, Turkey was carried out. In this analysis, it was aimed to see the effect of the change in ambient temperature on the exergy performance of the boiler and air heater. For this purpose, exergy values for the standard dead state 25°C 101.325 kPa and the average measurement values of 17.27°C 89.4 kPa as well as 30°C, 28°C, 20°C, 15°C and 12°C were calculated. The circulating fluidized bed boiler is considered to be a whole rather than being examined in sections. The air heater was evaluated separately from the boiler. As a result of the calculations, exergy losses realized in boiler and air heater were determined. In addition, exergy performances of boiler and air heater was determined by calculating exergy efficiency. This study showed that exergy performance criteria of circulating fluidized bed boiler and air heater were significantly affected by the change in ambient temperature.

Keywords- *Fluidized Bed Boiler, Exergy Analysis, Exergy Destruction, Exergy Performance*

I. GİRİŞ

Enerji üretim proseslerinin ve enerji tüketen makinaların verimliliği sürdürülebilir enerji politikaları için önemli bir faktördür. Performans tespit çalışmalarında genellikle maliyetlerin düşürülmesi, kullanım ömrünün artması ve çevreye olan olumsuz etkilerin azaltılması için verimlilik seviyesi araştırılmaktadır. Bu çerçevede en çok tercih edilen yöntem enerji analizidir. Ancak bu yöntem karmaşık sistemlerde yetersiz kalmaktadır. Bu noktada ekserji analizi daha derinlemesine analiz yapma imkânı tanımaktadır. Ekserji analizi tasarım, optimizasyon ve gelişim aşamaları için etkili bir araçtır [1,2]. Geçmişte yapılan birçok bilimsel çalışmada kullanılan ekserji analizinin; bir sistemde gerçekleşen tersinmezliklerin yerini, şiddetini ve sebebini doğru bir şekilde tespit etmesiyle güvenilirliği ispat edilmiştir [3].

Akışkan yataklı kazanlar ve pülverize kömür yakma sistemlerinin bulunduğu güç santrallerinin performanslarının ölçülmesinde ekserji analizi en çok başvurulan yöntemlerden biridir [4-9]. Erdem vd. [10] Türkiye'deki 9 adet termik santralin performansını karşılaştırmalı olarak, Koreneos vd. [11] 300 MW'lık linyit yakan termik santralin, Pattanyak ve Sahu [12] 460 MW'lık işletme yükündeki pülverize kömür yakan termik santralin, Bolatturk vd. [13] Ankara-Çayırhan termik santralının, Ahmadi ve Toghraie [14] 200 MW'lık termik santralin, Si vd. [15] 1000 MW çift tekrar kızdırmalı ultra süper kritik güç santralının performanslarını ekserji analizi uygulayarak ölçmüşlerdir. Yapılan bu çalışmalar en büyük ekserji yıkımının kazanlarda gerçekleştiğini ortaya çıkarmıştır.

Ekserji analizi uygulanma amacı açısından karar verme mekanizması olarak da kullanılmaktadır. Bu çerçevede, birçok çalışmada sistem performansının olumlu etkilendiği rapor edilmiştir [16-20]. Xiong vd. [21], oksi-yanma prosesinin termodinamik özelliklerini tespit etmek için 600 MW'lık pülverize kömür yakan termik santrale ekserji analizi uygulamışlardır. Bu çalışmada konvansiyonel yanma ve oksi-yanma prosesinin ekserji yıkım ve verimliliği değerleri karşılaştırılmıştır. Han vd. [22], linyitin baca gazı ön kurutma işleminin enerji tasarrufu potansiyelini araştırmışlardır. Burada konvansiyonel ve ön kurutmalı yakma prosesinin enerji ve ekserji verimlilikleri karşılaştırılmıştır. Ekserji analizi incelenen sistem üzerinde yapılan değişikliklerin etkisini görmede avantaj sağlamaktadır. Elhelw vd. [23], kondenser basıncını ve IPT (Orta Basınç Türbini) giriş basıncındaki düşüşün, IPT ve HPT (Yüksek Basınç Türbini) girişindeki buhar sıcaklığındaki artışın sistem performansındaki etkisini ekserji analizi uygulayarak incelemişlerdir.

Bir sistemin ekserjisi enerjinin aksine tersinmezliklerden dolayı korunmamaktadır [24-29]. Sistemde gerçekleşen tersinmezliklerden dolayı ekserji yıkımları gerçekleşmektedir. İncelenen bir sistemin potansiyelinin geliştirilmesi için ekserji yıkım miktarı ve yerinin tespit edilmesi büyük kolaylık sağlamaktadır. Bu sebeple son yıllarda birçok yakma sistemi içeren tesisler ekserji yıkımı tespiti için bilimsel çalışmalara vaka olmuştur [30-32]. Wang vd. [33], 600 MW'lık süper kritik kömür yakan termik santralin ekserji yıkımı ve kirlenici emisyon özelliklerini araştırmışlardır. Ekserji analizi ile bir sistemin bütünü değerlendirilebildiği gibi sistemde bulunan her bir alt bölüm ayrı ayrı analiz edilebilmektedir. Böylece sistem içerisindeki verimsiz noktalar kolaylıkla tespit edilebilmektedir. Hepbaslı [34], petrol şeyli yakan dolaşımli akışkan yataklı kazanlar için ekserjistik model oluşturmuştur ve bunu işletme halindeki 65 t/h buhar kapasiteli petrol şeyli yakan dolaşımli akışkan yataklı kazana uygulamıştır. Çallak vd. [35], İzmir'de bir tekstil tesisinde yer alan akışkan yataklı kazan ve ısı geri kazanım buhar üreticinin gerçek verileri üzerinden ilk önce konvansiyonel ekserji sonra da ileri ekserji analizini gerçekleştirmişlerdir. Behbahanina vd. [36], bir buhar kazanının performansını değerlendirmek için ASME ptc.4.1 prensibine dayanan ekserji tespit metodunu önermişlerdir. Zhang vd. [37], kömürle çalışan endüstriyel kazanların çalışmasını iyileştirmek için bir ekserji analiz modeli oluşturmuşlar. Sharma ve Singh [38], bir kombine çevrim termik santralindeki kazanın kızdırıcı, evaporator ve ekonomizerini farklı ölül koşullarındaki ekserji kayıp ve verimlerini araştırmışlardır.

Ekserji terimi sistem ve etkileşimde olduğu çevre koşullarıyla ilgili bir kavramdır. Bu noktadan hareketle sıcaklık, basınç gibi çevresel koşullardaki değişimin ekserji verimi üzerindeki etkisi araştırılan bir diğer konudur. Kopac ve Hilalci [39] ortam sıcaklığının, bir termik santralin bileşenlerinin verimlilik hataları ve rasyonel verimliliği üzerine etkisini araştırmak için ekserji analizi uygulamışlardır. Regulagadda vd. [40], 32 MW kapasiteli kömür yakan termik santralının farklı sıcaklık, basınç ve akış oranlarındaki çalışma koşulları için kazan ve türbinin enerji ve ekserji analizi çalışmasını yürütmüşlerdir. Eskin vd. [41], 7,7 MW kapasiteli bir akışkan yataklı yakma sistemine sahip termik santrale termodinamiğin birinci ve ikinci yasa analizini

uygulamışlardır. Ayrıca ortam sıcaklığının ve fazla hava miktarının ikinci yasa verimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Ozdil vd. [42], Adana'da bulunan 6,5 MW'lık kuvvet santrali için ortam sıcaklığındaki değişimin birinci ve ikinci yasa verimliliklerini incelemişlerdir. Buna göre ortam sıcaklığı arttıkça akışkan yataklı kazanın ikinci yasa veriminde artış gözlemlenmiştir. Arslan [43], Seyitömer termik santralinde meydana gelen enerji kayıpları ve yerlerinin tespit edilerek verimliliğin artırılması için enerji ve ekserji analizi uygulamıştır. Bu çalışmaların yanı sıra Aljundi [44] 396 MW'lık termik santralin tüm alt sistemlerinin farklı çevre sıcaklıklarındaki ekserji verimi ve ekserji yıkımı değişimini araştırmıştır.

Sunulan bu çalışmada, ölü hal koşullarındaki değişimin 75 t/h buhar kapasiteli akışkan yataklı kazan ve hava ısıtıcısının ekserji verimlerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca ekserji yıkımı, nispi ekserji yıkımı, yakıt tüketim oranı, üretkenlik eksikliği oranı ve ekserjetik gelişme potansiyeli miktarı gibi ekserji performans parametreleri araştırılmıştır. Çalışmada kazan alt bölümlere ayrılmamış ve bir bütün olarak kabul edilmiştir. Kazan ve hava ısıtıcısına ait gerçek veriler ölçümler yapılarak elde edilmiştir. Elde edilen veriler oluşturulan termodinamik modelde uygulanarak kazan ve hava ısıtıcısının ekserji analizleri yapılmıştır.

II. DOLAŞIMLI AKIŞKAN YATAKLI KAZANIN GENEL ÖZELLİKLERİ

Dolaşimli akışkan yataklı buhar kazanı, 4500 kPa/455°C kızdırıcı çıkış basınç ve sıcaklık şartlarında buhar üreten, doğal dolaşimli buhar kazanıdır [45]. Kazanın orta kısmı refrakter kaplamalı siklon ayırıcıdan oluşmaktadır. Siklon sonrası ikinci geçişte ısı transfer yüzeyleri yerleştirilmiştir. Baca gazı, ikinci geçiş sonrasında hava ısıtıcılarından ve ESP'den geçer ve daha sonra bacadan atmosfere salınmaktadır. Dolaşimli akışkan yataklı kazana ait tasarım değerleri Tablo 1'de verilmiştir [45]. Buna göre 130°C sıcaklıkta kazana giren besleme suyu 455°C sıcaklık, 45 bar basınçta saatte 75 ton debiye sahip buhara dönüşmektedir. Yatak sıcaklığı 850°C'yi bulurken kazandan çıkan baca gazının sıcaklığı 130°C'dir [45].

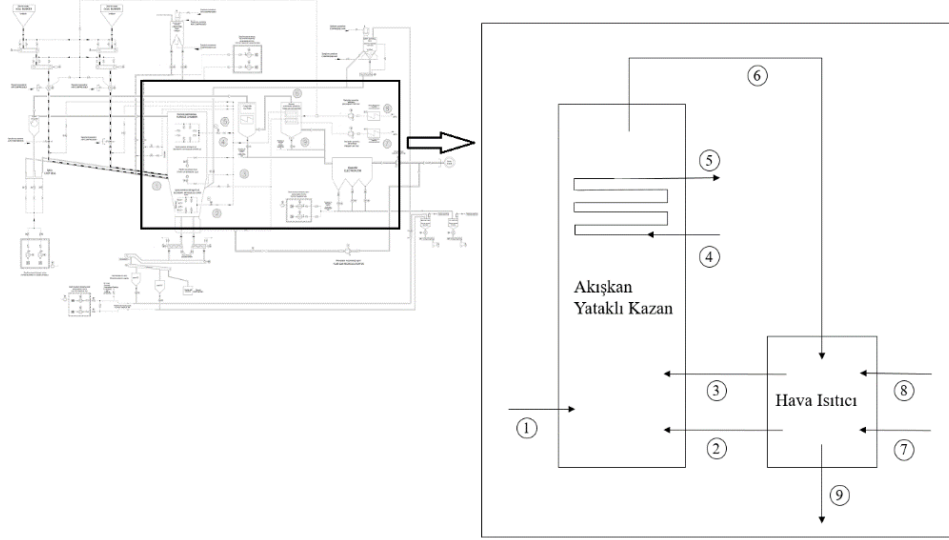
Tablo 1. Kazanın tasarım parametreleri

Ana Parametreler	Birim	Değer
Kazan Nominal Gücü	MWt	59,91
Buhar Çıkış Debisi	t/h	75
Buhar Basıncı	kPa	4500
Buhar Sıcaklığı	°C	455
Besleme Suyu Sıcaklığı	°C	130
Yatak Sıcaklığı	°C	850
Fan Çıkışı Hava Sıcaklığı	°C	35
Hava Isıtıcı Sonrası Sıcaklık	°C	200
Hava Fazlalık Katsayısı	-	1,2
Bacagazı Sıcaklığı	°C	130
Kazanın Verimliliği	%	91
Yük Değişim Meğili	%/dak	4
Kömür Tüketimi	kg/s	3,54
Kireçtaşı Tüketimi	kg/s	0,25

III. GERÇEK VERİLERİN ELDE EDİLMESİ

Bu çalışmada hesaplamalar gerçek veriler üzerinden yapılmıştır. Bunun için öncelikle performans değerlendirmesi için ölçüm alınacak noktalar tespit edilmiştir ve Şekil 1 de verilmiştir. Kazanın bütünü ve hava ısıtıcısı birbirlerinden ayrı kontrol hacimleri olarak kabul edilmiştir. Buna uygun olarak, kazana enerji girdisi sağlayacak olan yakıt (1), yanmaya katılan birincil (2) ve ikincil (3) yanma havası, ekonomizere giren besleme suyu (4) sisteme girenler olarak değerlendirmeye alınmıştır. Bunun yanı sıra kazandan çıkan baca gazı (6), kızdırıcıdan çıkan ana buhar (5) ise sistemden çıkanlar olarak belirlenmiştir. Hava ısıtıcısında ise ön ısıtmaya uğradıktan sonra hava ısıtıcısına gelen birincil (7) ve ikincil (8) yanma havası ve kazandan sonra hava ısıtıcısına giren baca gazı (6) sisteme girenler olarak değerlendirilmiştir. Sistemden çıkanlar ise ısıtılarak kazana gönderilen birincil (2) ve ikincil (3) yanma havası ve hava ısıtıcısından ESP'ye (Elektrostatik Filtre) gönderilen baca gazıdır (9). Performans test prosedürü ASME PTC-40 uyarınca gerçekleştirilmiştir [45]. Kazan 72 saatlik kararlı çalışma rejimini takiben, 4 saat boyunca tam yükte çalıştırılmıştır. Belirtilen zaman dilimi sürecinde performans testi için gerekli ölçümler gerçekleştirilmiştir. Besleme suyu giriş ve ana buhar çıkış debi, basınç ve sıcaklığı, birincil ve

ikincil yanma havasının kazana girişinde, hava ısıtıcı giriş ve çıkışındaki debi, basınç ve sıcaklık değerleri ölçülmüştür. Bu ölçümlerde debi ölçümü için Honeywell marka vortex 100 tipi dijital akış metre, basınç ölçümü için Autrol marka APT3200-G6M11E1191-M1 tipi ve APLISE marka APC-2000ALW tipi basınç ölçerler, sıcaklık ölçümü için ise Emko MARKA 1000/1EC/PT100 CLASS A tipi dijital sıcaklık ölçer kullanılmıştır. Ayrıca Testo 480 ölçüm cihazı ile hava emiş noktalarındaki ortam basıncı, sıcaklığı ve nemi ölçülmüştür. Test süresince kurum üfleme ve blöfler kapalı tutulmuş ve kazan işletme koşulları test esaslarını bozmayacak değerler arasında kalması sağlanmıştır. Kömür, kireçtaşı, cüruf ve külden analizler için ilgili standarda uygun olarak numuneler alınmıştır. Testo 350XL gaz analiz cihazı ile baca gazı emisyon ölçümleri yapılmıştır [45].



Şekil 1. Kazan ve hava ısıtıcısı basitleştirilmiş akış şeması

IV. EKSERJİ ANALİZİ

Termodinamiğin ikinci yasasına dayanan ekserji, enerjinin kullanılabilir kısmı olarak ifade edilmektedir. Bunun yanı sıra Rant [46], bir sistemin ekserjisini sistemi bir ısı rezervuarı ile dengeye getiren ve maksimum entropiye ulaşan bir işlem sırasında mümkün olan azami yararlı iş olarak tanımlamıştır. Bejan [47] ise, çevresiyle etkileşim halinde olan bir sistemde gerçekleşen ısı transferinin, sadece çevresiyle olması halinde elde edilebilecek maksimum teorik iş olarak belirtmiştir. Çengel [48], ekserjiyi belirli bir haldeki sistemden elde edilebilecek en fazla yararlı iş olarak tanımlamıştır.

Bir sistemin ekserji değeri ölü hal koşullarında sıfırdır. Bu çalışmada sistem ölü hal koşulu 25°C (T_0) ve 101,325 kPa (P_0) olarak kabul edilmiştir. Bunun yanı sıra hava ideal gaz olarak ve incelenen sistemin ise sürekli halde çalıştığı kabul edilmiştir. Bu çalışmada kazanın gerçek çalışma koşullarındaki performansını görmek için testlerden elde edilen sıcaklıkların ortalaması olan 17,27°C ve uzun yıllara dayalı sıcaklık ortalamalarına bağlı olarak 12°C, 15°C, 20°C, 28°C ve 30°C için hesaplamalar yapılmıştır. Nükleer, elektriksel, manyetik ve yüzey gerilmelerinin olmadığı termodinamik bir çevrimde fiziksel (\dot{e}_x^{PH}), kinetik (\dot{e}_x^{KN}), potansiyel (\dot{e}_x^{PT}) ve kimyasal ekserji (\dot{e}_x^{CH}) bileşenleri dikkate alındığında özgül ekserji (\dot{e}_x) Denklem 1'deki gibi ifade edilebilir,

$$\dot{e}_x = \dot{e}_x^{PH} + \dot{e}_x^{CH} + \dot{e}_x^{KN} + \dot{e}_x^{PT} \quad (1)$$

Kazan performansı incelemesinde sistemin hızında ve yüksekliğinde bir değişim olmadığı için bu çalışmada kinetik ve potansiyel ekserji hesaba katılmamıştır. Sonuç olarak her bir noktanın akış ekserjisi (\dot{E}_x) Denklem 2'deki gibi ifade edilir,

$$\dot{E}_x = \dot{m}(\dot{e}_x^{PH} + \dot{e}_x^{CH}) \quad (2)$$

\dot{m} kütleli akış debisini ifade etmektedir. Ele alınan sistemin veya düğüm noktasının özgül fiziksel ekserjisi Denklem 3'deki gibi tanımlanır. İncelenen düğüm noktalarında akışkanın ideal gaz olarak nitelendirildiği durumda ise o noktanın fiziksel ekserjisi hesabında Denklem 4 kullanılır,

$$\dot{e}_x^{PH} = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (3)$$

$$\dot{e}_x^{PH} = \bar{c}_p \left[(T - T_0) - T_0 \ln \frac{T}{T_0} \right] + R_g T_0 \ln \frac{P}{P_0} \quad (4)$$

h , s , T ve P sırasıyla entalpi, entropi, sıcaklık ve basıncı ifade etmektedir. \bar{c}_p molar özgül ısıyı, R_g üniversal gaz sabitini ifade etmektedir. 0 indisi ise ölü hal koşulundaki değerini ifade etmektedir. Yukarıda verilen \bar{c}_p değeri ise Denklem 5 kullanılarak hesaplanmıştır,

$$\bar{c}_{p,bg} = (x_{O_2} \times \bar{c}_{p,O_2}) + (x_{CO_2} \times \bar{c}_{p,CO_2}) + (x_{CO} \times \bar{c}_{p,CO}) + (x_{SO_2} \times \bar{c}_{p,SO_2}) + (x_{N_2} \times \bar{c}_{p,N_2}) \quad (5)$$

Kimyasal ekserji hesabında çevrenin ölü hal koşulları başlangıç durumu olarak ele alınmaktadır. Bu çalışmada ideal gazlar için molar kimyasal ekserji değeri Denklem 6 kullanılarak hesaplanır,

$$\bar{e}_{ideal\,az}^{CH} = \sum_k x_k e_{x_k}^{CH} + RT_0 \sum_k x_k \ln x_k \quad (6)$$

Bu denklemde x_k terimi gaz karışımında bulunan bileşenin mol fraksiyonu ve $e_{x_k}^{CH}$ ise bileşenin standart molar kimyasal ekserjisini belirtmektedir. Bu çalışmada ayrıca suyun molar ekserjisi Denklem 7 kullanılarak hesaplanır,

$$\bar{e}_{su}^{CH} = RT_0 \ln \left(P_{doyma}(T_0) / P_\infty \right) \quad (7)$$

Literatürde kömürün kimyasal ekserjisini hesaplamak için bir çok ampirik formüller yer almaktadır. Bu ifadelerin kimi yanma denklemlerine kimileri ise kömürün içeriğindeki elementlerin molar fraksiyonlarına dayanmaktadır. İkinci yaklaşıma göre Szargut ve Strylska, kükürtün etkisini dikkate almayıp kömürün içerdiği su buharını hesaba kattıkları ifadeyi geliştirmişlerdir [26,49]. Bu ifadeye göre kömürün kimyasal ekserjisi Denklem 8 kullanılarak hesaplanır,

$$e_{x_{kömür}}^{CH} = \Phi_{kömür} (H_{u_{kömür}} + w h_{fg}) \quad (8)$$

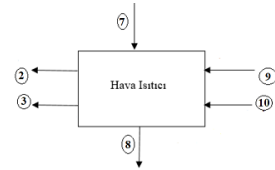
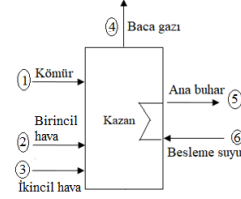
Verilen denklemde $H_{u_{kömür}}$ kazanda yakılan kömürün alt ısı değerini, w kömürün içindeki nem oranını, h_{fg} ise su buharının entalpisini ve $\Phi_{kömür}$ ise yakıt ekserjisinin alt ısı değere oranını vermektedir. Bu değer Denklem 9 kullanılarak hesaplanır [26],

$$\Phi_{kömür} = 1,0437 + 0,1812 \frac{h}{c} + 0,0610 \frac{o}{c} + 0,0404 \frac{n}{c} \quad (9)$$

Denklemde verilen c , h , o ve n ifadeleri kömürün içindeki bu elementlerin molar fraksiyonlarını ifade etmektedir. Belirlenen her bir düğüm noktasının ekserji değerleri belirlendikten sonra kazan ve hava ısıtıcısının ekserji dengeleri Tablo 2'de verildiği gibi oluşturulmuştur [45]. Enerjinin aksine ekserji korunmamaktadır. Sistemin çalışma koşullardan ölü hal koşullarına geline süreçte ekserji tersinmezliklerden dolayı yıkıma uğramaktadır. Yıkıma uğrayan ekserjinin miktarının ve yerinin bilinmesi incelenen sistemin gelişimi için yol gösterici olmaktadır. Bu sebeple incelenen her iki sistemdeki ekserji yıkım değerleri oluşturulan ekserji dengesinden çıkarılmıştır. Son olarak ise kazan için, Denklem 12 hava ısıtıcı için, Denklem 15 kullanılarak ekserji verimleri hesaplanmıştır.

Tablo 2. Kazan için ekserji dengesi, ekserji kaybı ve ekserji verimi denklemleri

Denklemler	No
Kazan	
Ekserji Dengesi	$\dot{E}_{x_1} + \dot{E}_{x_2} + \dot{E}_{x_3} - \dot{E}_{x_y} = (\dot{E}_{x_5} - \dot{E}_{x_4}) + \dot{E}_{x_6}$ (10)
Ekserji Yıkımı	$\dot{E}_{x_y} = (\dot{E}_{x_1} + \dot{E}_{x_2} + \dot{E}_{x_3}) - [(\dot{E}_{x_5} - \dot{E}_{x_4}) + \dot{E}_{x_6}]$ (11)
Ekserji Verimi	$\psi_{kazan} = [(\dot{E}_{x_5} - \dot{E}_{x_4}) + \dot{E}_{x_6}] / [\dot{E}_{x_1} + \dot{E}_{x_2} + \dot{E}_{x_3}]$ (12)
Hava Isıtıcı	
Ekserji Dengesi	$(\dot{E}_{x_6} - \dot{E}_{x_9}) - \dot{E}_{x_y} = (\dot{E}_{x_2} - \dot{E}_{x_7}) + (\dot{E}_{x_3} - \dot{E}_{x_8})$ (13)
Ekserji Yıkımı	$\dot{E}_{x_y} = (\dot{E}_{x_6} - \dot{E}_{x_9}) - [(\dot{E}_{x_2} - \dot{E}_{x_7}) + (\dot{E}_{x_3} - \dot{E}_{x_8})]$ (14)
Ekserji Verimi	$\psi_{h.ısıtıcı} = [(\dot{E}_{x_2} - \dot{E}_{x_9}) + (\dot{E}_{x_3} - \dot{E}_{x_{10}})] / (\dot{E}_{x_7} - \dot{E}_{x_8})$ (15)



Ekserji yıkımı ve ekserji veriminin yanı sıra incelenen sistemin performansını ortaya koymak için farklı parametreler incelenmiştir. Nispi ekserji yıkımı oranı (χ) ile bütün sistemde gerçekleşen toplam ekserji yıkımı içinde sistemi oluşturan alt bileşenlerin oranı belirlenebilir ve Denklem 16'daki gibi ifade edilir [29]. İncelenen alt sistemdeki ekserji yıkımının toplam giren ekserji değerine oranı yakıt tüketim oranını (δ) ifade etmektedir ve Denklem 17 kullanılarak hesaplanır [50]. Ayrıca incelenen alt sistemin üretkenlik eksikliği oranı (ζ), incelenen alt sistemde gerçekleşen ekserji yıkımının tüm sistemden çıkan ekserji miktarına oranıdır ve Denklem 18'deki gibi ifade edilir [51]. Son olarak, Van Gool [52] tarafından önerilen sistemin daha da geliştirilebileceği miktarı gösteren ekserjetik gelişme potansiyeli (IP_k) belirlenmiştir. Bunun için Denklem 19 kullanılmıştır [53-55].

$$\chi_k = \frac{\dot{E}_{x_{y,k}}}{\dot{E}_{x_{y,toplam}}} \quad (16)$$

$$\delta_k = \frac{\dot{E}_{x_{y,k}}}{\dot{E}_{x_{g,toplam}}} \quad (17)$$

$$\zeta_k = \frac{\dot{E}_{x_{y,k}}}{\dot{E}_{x_{\zeta,toplam}}} \quad (18)$$

$$IP_k = (1 - \psi_k)(\dot{E}_{x_g} - \dot{E}_{x_{\zeta}}) \quad (19)$$

Denklem 19'da yer alan ψ_k ekserji verimini ifade etmektedir. Bu değer kazan için Denklem 12 hava ısıtıcısı için Denklem 15 kullanılarak hesaplanır. y, g, ζ ve k indisleri sırasıyla yıkım, giren, çıkan ve incelenen her bir alt sistemi ifade etmektedir.

V. BULGULAR VE TARTIŞMA

Dolaşımli akışkan yataklı kazan ve hava ısıtıcısının ekserji analizi için gerçek veriler elde edilmiştir. Test sırasında yakılan kömürün analiz değerleri ile santralin tasarımında belirlenen kömür tasarım değerleri Tablo 3'de karşılaştırılmıştır [45]. Test sırasında yakılan kömür, tasarım değerlerine göre farklılık göstermektedir. Tasarım değerine göre alt ve üst ısıl değeri düşük, kükürt oranı yüksek, karbon oranı ise düşük çıkmıştır. Analizler sonucunda kömürün alt ısıl değeri 5149 kcal/kg, kül, nem ve kükürt oranları sırasıyla %13,65, %11,81 ve %1 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca Tablo 4 yapılan ölçümler sonucunda elde edilen baca gazı bileşenlerinin kütle oranı (%), molar oranı (%), molar debi (kmol/s) ve standart molar kimyasal ekserji değerlerini göstermektedir [45].

Tablo 3. Kazanda yakılan kömürün tasarım ve analiz değerleri

Parametreler	Birim	Tasarım Değeri	Analiz Değeri
C	%	63,94	55,2
H ₂	%	3,33	3,94
O ₂	%	3,29	6,36
N ₂	%	2,51	2,08
S ₂	%	1	1,04
Nem	%	12,39	11,81
Alt Isıl Değer	kcal/kg	5655	5149
Üst Isıl Değer	kcal/kg	5901	5408

Tablo 4. Baca gazı ölçüm değerleri

Parametreler	Kütle Oranı (%)	Moleküler Kütle (kg/kmol)	Molar Oranı (%)	Molar debi (kmol/s)	Standart molar kimyasal ekserji (kJ/kmol) [36]
O ₂	3,330	32	3,25	0,02	3970
CO ₂	15,482	44,01	10,15	0,065	21.140
CO	0,015	28,01	1,7	1,07E-4	275.430
SO ₂	0,001	64,06	0,05	3,12E-6	303.500
N ₂	81,172	28,01	86,72	0,555	720

Belirlenen düğüm noktaları için yapılan sıcaklık, basınç ve debi ölçüm değerleri ve bu değerlerin termodinamik özellikleri Tablo 5’de verilmiştir [45]. Gerçek veriler üzerinden yapılan ekserji hesaplamalarında ölü hal koşulları değiştirilmiştir. Ekserji analizlerinde uygulanan standart ölü hal koşulu 25°C ve ortamda yapılan ölçümlerin ortalaması 17,27°C sıcaklıklarının yanı sıra santralin bulunduğu bölgenin iklimsel koşullarını da göz önünde bulundurarak 30°C, 28°C, 20°C, 15°C ve 12°C içinde hesaplamalar yapılmıştır. Farklı ölü hal sıcaklıklarına göre belirlenen düğüm noktalarının ekserji değerleri bir önceki bölümde oluşturulan metodoloji kullanılarak hesaplanmıştır. Bu noktalara ait ekserji değerleri Tablo 6’da verilmiştir. Ölü hal koşullarındaki değişimler kömürün ekserji değeri üzerinde herhangi bir değişime yol açmamıştır. Kömürün ekserji değerinin sahip olduğu kimyasal bileşim ve ısıl değeri ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Referans çevre sıcaklık değerindeki değişimlerin baca gazı, ana buhar, besleme suyu ve yakma havası ekserji değerleri üzerinde ise değişimlere yol açmıştır. Sıcaklık değerindeki artış ana buhar ve besleme suyunun ekserji değerini artırmıştır. Ancak baca gazı, birincil yanma havası ve ikincil yanma havası akışlarının ekserji değerleri düşmüştür.

Tablo 5. Düğüm noktalarının termodinamik özellikleri

Nokta	Akışkan Tipi	Sıcaklık (°C)	Basınç (kPa)	Debi (kg/s)	Entalpi (kJ/kg)	Entropi (kJ/kg K)
0	-	25	101,325	-	104,83	0,3672
1	Kömür	11,12	101,325	2,92	-	-
2	Hava	180,41	101,325	12,1	455,43	-
3	Hava	171,47	101,325	3,97	446,32	-
4	Su	93,38	7232,5	18,74	391,27	1,2317
5	Buhar	450,34	4514,5	20,48	3325,007	6,8781
6	Baca gazı	229,84	101,325	19	215,08	-
7	Hava	35,75	101,325	12,1	309,3	-
8	Hava	30,58	101,325	3,97	303,95	-
9	Baca gazı	107,52	101,325	19	84,17	-

Tablo 6. Çevre sıcaklıklarındaki değişime göre düğüm noktalarının ekserji değerleri

No	Birim	12°C	15°C	17,27°C	20°C	25°C	28°C	30°C
1	kW	67.815,8	67.815,8	67.815,8	67.815,8	67.815,8	67.815,8	67.815,8
2	kW	524,5	501,8	485	465	429,1	408,1	394,3
3	kW	158,6	151,4	146	139,7	128,3	121,7	117,3
4	kW	1923,3	2326,9	2679,5	3047,2	3770,5	4228	4497,8
5	kW	29210,6	29.304,7	29.427,6	29.513,7	29.726	29879	29942,6
6	kW	5066,2	5025,3	4994,7	4957,7	4889,9	4851,5	4825,6
7	kW	86,9	78,7	72,7	65,8	53,9	47,3	43,1
8	kW	27,1	24,5	22,7	20,6	17,1	15,1	13,9
9	kW	4210,6	4186,6	4168,9	4147,3	4107,8	4086,4	4071,8

Tüm sıcaklık değerlerinde, kazanda kömürün yakılmasıyla 67.815,78 kW ekserji üretilmektedir. Hava ısıtıcısında ısınarak kazana giren birincil ve ikincil yanma havası 25°C sıcaklık değerinde sırasıyla 429,1 kW ve 128,3 kW ekserji girdisi sağlamaktadır. Kazana giren besleme suyu ve kazandan ısıyı alarak kızgın buhar haline gelen ana buharın aynı sıcaklık değerindeki ekserji değerleri sırasıyla 3770,5 kW ve 29.726 Kw olarak hesaplanmıştır. Kazanı terk ederek hava ısıtıcısına giren baca gazının ekserjisi ve hava ısıtıcısında ısısını birincil ve ikincil yanma havasına veren baca gazının ekserjisi sırasıyla 4889,9 kW ve 4107,8 kW'dır.

Kazan ve hava ısıtıcısına ait ekserji akış değerleri belirlendikten sonra ekserji performans parametreleri araştırılmıştır. Tablo 7 ve Şekil 2 kazan için farklı çevre sıcaklık değerlerindeki ekserji performans değerlerindeki değişimi göstermektedir. Görüleceği üzere çevre sıcaklığındaki artış ekserji verimini düşürmektedir. Bunun aksine ekserji yıkımı değeri, nispi ekserji yıkımı oranı, yakıt tüketim oranı, üretkenlik eksikliği oranı ve ekserjetik gelişme potansiyeli değerlerinde artışa yol açmaktadır. Standart ölü hal koşulunda (25°C, 101,325 kPa) ekserji verimliliği %45,11 olarak gerçekleşmiştir. Sıcaklık değeri 12°C'ye düştüğünde ekserji verimi %47,23'e kadar çıkmakta iken sıcaklık 30°C'ye çıktığında ise ekserji verimi %44,3'lere kadar düşmektedir. Bunun tersine standart ölü hal koşulunda ekserji yıkımı, nispi ekserji yıkımı oranı, yakıt tüketim oranı, üretkenlik eksikliği oranı ve ekserjetik gelişme potansiyeli değerleri sırasıyla 37.527,8 kW, %99,218, %54,27, %119,8 ve 20.597,8 kW olarak tespit edilmiştir.

Tablo 7. Kazan için farklı çevre sıcaklık değerlerindeki ekserji performans değerleri değişimi

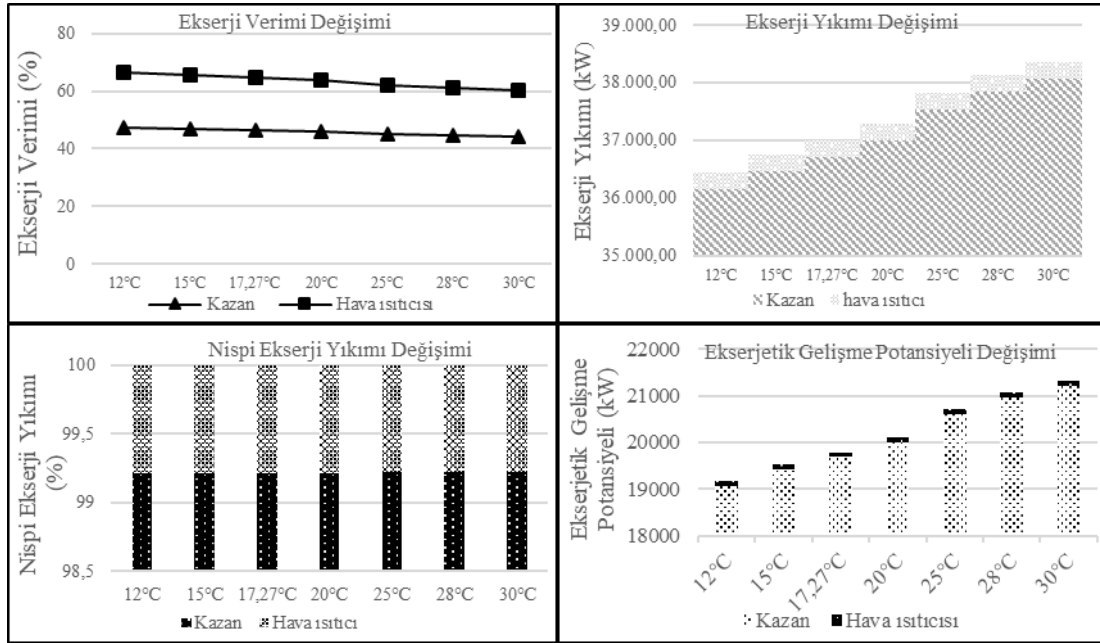
Parametreler	12°C	15°C	17,27°C	20°C	25°C	28°C	30°C
Ekserji Verimi (%)	47,23	46,74	46,38	45,93	45,11	44,63	44,3
Ekserji Yıkımı (kW)	36.145,4	36.465,9	36.704	36.996,3	37.527,8	37.843,1	38057
Nispi Ekserji Yıkım Oranı	0,99214	0,99215	0,99216	0,99217	0,99218	0,99219	0,9922
Yakıt Tüketim Oranı	0,521	0,526	0,53	0,534	0,54	0,55	0,551
Üretkenlik Eksikliği Oranı	1,09	1,12	1,13	1,15	1,19	1,22	1,24
Ekserjetik Gelişme Potansiyeli (kW)	19073,1	19421,4	19682,2	20004,6	20597,8	20953,8	21197

Çevre sıcaklığı arttıkça hava ısıtıcısı ekserji verimi ve nispi ekserji yıkımı değerleri düşmüştür. Diğer yandan ekserji yıkımı, yakıt tüketim oranı, üretkenlik eksikliği ve ekserjetik gelişme potansiyeli miktarında artış görülmektedir. Standart ölü hal koşulunda hava ısıtıcısının ekserji verimi %62,19 ve ekserji yıkım miktarı ise 295,7 kW olarak hesaplanmıştır. Buna karşı bu koşullarda nispi ekserji yıkım oranı, yakıt tüketim oranı, üretkenlik eksikliği oranı ve ekserjetik gelişme potansiyeli miktarı ise sırasıyla %0,782, %0,428, %1,14 ve 115,8 kW olarak belirlenmiştir. Diğer sıcaklık değerlerindeki hava ısıtıcısının ekserji performans değerleri Tablo 8 ve Şekil 2'de verildiği gibidir.

Tablo 8. Hava ısıtıcısı için farklı çevre sıcaklık değerlerindeki ekserji performans değerleri değişimi

Parametreler	12 °C	15 °C	17,27°C	20°C	25°C	28°C	30°C
Ekserji Verimi (%)	66,51	65,58	64,86	63,96	62,19	61,09	60,31
Ekserji Yıkımı (kW)	286,5	288,7	290,2	292,1	295,7	297,7	299,2
Nispi Ekserji Yıkım Oranı	0,00786	0,00785	0,00784	0,00783	0,00782	0,00781	0,0078
Yakıt Tüketim Oranı	0,0041	0,0042	0,0042	0,0042	0,0043	0,0043	0,0043
Üretkenlik Eksikliği Oranı	0,0103	0,0105	0,0106	0,108	0,0112	0,0114	0,0115
Ekserjetik Gelişme Potansiyeli (kW)	95,9	99,4	102	105,3	111,8	115,8	118,8

Şekil 2'de görüleceği üzere, hava ısıtıcısının ekserji verimi kazanın bütünündeki ekserji veriminden daha yüksektir. Bu durumda kazanda yanma reaksiyonlarının gerçekleşmesiyle ortaya çıkan tersinmezliklerin, kazanın yüzeyinden kaybolan ısının yüzey alanıyla orantılı olarak daha büyük olmasının etkili olduğu değerlendirilmektedir. Nispi ekserji yıkımı oranları incelendiğinde, incelenen tüm sistemde kazanda yıkılan ekserji miktarı çok büyük bir üstünlük sağlamıştır. Bununla paralel olarak ekserjetik gelişme potansiyeli kazanda hava ısıtıcısına göre çok yüksek çıkmıştır. Bu durum, santralde yapılacak bakım ve verim artırma çalışmalarında önceliğin kazana verilmesi gerektiğini ortaya çıkarmıştır. Şekil 2'de görüleceği üzere ortam sıcaklığının standart referans çevre sıcaklığı 25°C'den aşağıya düştükçe ekserji verimi artırdığı ve ekserji yıkımını aşağıya çekmektedir.



Şekil 2. Kazan ve hava ısıtıcısının farklı çevre sıcaklığına göre ekserji performans değişimleri

SONUÇLAR

Bu çalışmada, Eskişehir'in Seyitgazi ilçesinde yer alan bir endüstriyel tesisteki 75 t/h buhar kapasiteli dolaşımli akışkan yataklı kazana konvansiyonel ekserji analizi uygulanmıştır. Kazan alt sistemlere ayrılmadan incelenmiştir. Sadece kazana verilen yanma havasını şartlandıran hava ısıtıcısı kazandan bağımsız olarak kabul edilmiştir. Kazan ve hava ısıtıcısının ekserji yıkım ve ekserji verimliliklerinin yanı sıra yakıt tüketim oranı, üretkenlik eksikliği, nispi ekserji yıkımı ve ekserjetik gelişme potansiyeli performans ölçüm parametreleri araştırılmıştır. Çalışmada ölü hal sıcaklık değerindeki değişimin (30°C, 28°C, 25°C, 20°C, 17,27°C, 15°C ve 12°C) ekserji performans parametreleri üzerindeki etkisi detaylı bir şekilde tartışılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verildiği gibi özetlenmiştir.

Yapılan hesaplamalarda, ölü hal sıcaklığı arttıkça kazan ve hava ısıtıcısının ekserji verimi düşüş göstermiştir. Buna karşı olarak ise incelenen her iki sistemde ekserji yıkım değerinde artış yaşanmıştır. Elde edilen bu sonuç literatürle uyumludur [39-44]. Standart ölü hal koşulunda kazanın ekserji verimi %45,11 ekserji yıkım değeri ise 37,5 MW'tır. Bu sıcaklık değerinde kazanın ekserjetik gelişme potansiyeli, nispi ekserji yıkım değeri, yakıt tüketim oranı ve üretkenlik eksikliği değerleri sırasıyla 20,6 MW, %99,2, %54,2 ve %119,8'dir. Ölü hal sıcaklık değeri arttıkça kazan için bu dört parametre değerlerinde artış yaşanmaktadır. Hava ısıtıcısının ekserji verimi ve ekserji yıkım değerleri sırasıyla %62,19 ve 295,7 kW'dır. Ölü hal sıcaklık değerinde gerçekleşen artışa bağlı olarak hava ısıtıcısının nispi ekserji yıkım oranında azalma, diğer üç parametrede ise artış gerçekleşmektedir. Hava ısıtıcısının standart ölü hal sıcaklığında nispi ekserji yıkım oranı, yakıt tüketim oranı, üretkenlik eksikliği oranı ve ekserjetik gelişme potansiyeli değerleri sırasıyla %0,782, %0,428, %1,12 ve 111,8 kW'dır.

Yapılan bu çalışma, kazanın genel ekserji performansını ortaya çıkarması bakımından işletmecilere yol göstermiştir. Ancak kazanda gerçekleşen tersinmezliklerin kaynaklarının ve yerlerinin tespit edilmesi faydalı olacaktır. Bu bakımdan, sistem üzerinde gelecekte yapılacak çalışmalarda kazan, alt sistemlere ayrılarak ve ileri ekserji analizi uygulanarak incelenmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] Kanoğlu, M., Çarpınlioğlu, M.Ö., Yıldırım, M. (2004) Energy and exergy analyses of an experimental open-cycle desiccant cooling system. *Applied Thermal Engineering*, 24, 919-932.
- [2] Rosen, M.A., Le, M.N., Dincer, I. (2005) Efficiency analysis of a cogeneration and district energy system. *Applied Thermal Engineering*, 25, 147-159.
- [3] Ozdemir, K., Hepbasli, A., Eskin, N. (2010) Exergoeconomic analysis of a fluidized-bed coal combustor (FBCC) steam power plant. *Applied Thermal Engineering*, 30, 1621-631.
- [4] Oktay, Z. (2009) Investigation of coal-fired power plants in Turkey and a case study: Can plant. *Applied Thermal Engineering*, 29, 550-557. doi:10.1016/j.applthermaleng.2008.03.025
- [5] Adibhatla, S., and Kaushik, S.C. (2014) Energy and exergy analysis of a super critical thermal power plant at various load conditions under constant and pure sliding pressure operation. *Applied Thermal Engineering*, 73, 51-65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.07.030>
- [6] Ganjehkaviri, A., Jaafar, M.N.M., Ahmadi, P., Barzegaravval, H. (2014) Modelling and optimization of combined cycle power plant based on exergoeconomic and environmental analyses. *Applied Thermal Engineering*, 67, 566-578. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.03.018>
- [7] Zhang, C., Chen, S., Zheng, C., Lou, X. (2007). Thermo-economic diagnosis of a coal fired power plant. *Energy Conversion and Management*, 48, 405-419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2006.07.001>
- [8] Ganapathy, T., Alagumurthi, Gakkhar, R.P., Murugesan, K. (2009). Exergy analysis of operating lignite fired thermal power plant. *Journal of Engineering Science and Technology Review*, 2 (1), 123-130
- [9] Gürtürk, M., and Oztop, H.F. (2016). Exergy analysis of a circulating fluidized bed boiler cogeneration power plant. *Energy Conversion and Management*, 120, 346-357. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.05.006>
- [10] Erdem, H.H., Akkaya, A.V., Cetin, B..., and Atas, S. (2009) Comparative energetic and exergetic performance analyses for coal-fired thermal power plants in Turkey. *International Journal of Thermal Sciences*, 48, 2179-2186. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2009.03.007
- [11] Koroneos, C.J., Fokaides, P.A., Christoforou, E.A. (2014) Exergy analysis of a 300 MW lignite thermoelectric power plant. *Energy*:75, 304-311. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.07.079>
- [12] Pattanayak, L., and Sahu, J.N. (2015) Steady state modeling on energy and exergy analysis of a pulverized coal fired thermal power plant. *Asia-Pacific Journal Chemical Engineering*, 10, 876-884.
- [13] Bolatturk, A., Coskun, A., Geredelioglu, C. (2015) Thermodynamic and exergoeconomic analysis of Çayırhan thermal power plant. *Energy Conversion and Management*, 101, 371-378. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2015.05.072>
- [14] Ahmadi, G.R., and Toghraie, D. (2016) Energy and exergy analysis of Montazeri Steam Power Plant in Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56:454-463. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.074>
- [15] Si, N., Zhao, Z., Su., S..., and Xiang, J. (2017) Exergy analysis of a 1000 MW double reheat ultra-supercritical power plant. *Energy Conversion and Management*, 147, 155-165. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2017.05.045>
- [16] Vandani, A.M.K., Bidi, M., Ahmadi, F. (2015) Exergy analysis and evolutionary optimization of boiler blowdown heat recovery in steam power plants. *Energy Conversion and Management*, 106, 1-9 <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2015.09.018>

- [17] Kang, S., Li, H., Liu, L., Lei, J., Zhang, G. (2016) Exergy analysis of a novel CHP-GSHP coupling system. *Applied Thermal Engineering*, 93, 308-314. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.09.039>
- [18] Zhou, L., Xu, G., Zhao, S., Xu, C., Yang, Y. (2016) Parametric analysis and process optimization of steam cycle in double reheat ultra-supercritical power plants. *Applied Thermal Engineering*, 90, 652-660. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.01.047>
- [19] Fu, C., Anantharaman, R., Jordal, K., Gundersen, T. (2015). Thermal efficiency of coal-fired power plants: From theoretical to practical assessments. *Energy Conversion and Management*, 105, 530-544. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2015.08.019>
- [20] Topal, H., Taner, T. Naqvi, S.A.H., Altınsoy, Y., in, E., Ozkaymak, M. (2017). Exergy analysis of a circulating fluidized bed power plant co-firing with olive pits: A case study of power plant in Turkey. *Energy*, 140, 40-46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.08.042>
- [21] Xiong, J., Zhao, H., Zheng, C. (2011) Exergy analysis of a 600 MWe oxy-combustion pulverized-coal-fired power plant. *Energy Fuels*, 25, 3854-3864.
- [22] Han, X., Liu, M., Wu, K., Chen, W., Xiao, F., Yan, J. (2016) Exergy analysis of the flue gas pre-dried lignite-fired power system based on the boiler with open pulverizing system. *Energy*, 106, 285-300. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.03.047>
- [23] Elhelw, M., Dahma, K.S., Attia, A. (2019) Utilizing exergy analysis in studying the performance of steam power plant at two different operation mode. *Applied Thermal Engineering*, 150, 285-293. <https://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.01.003>
- [24] Arslan, O., Kose, R. (2006) Thermoeconomic optimization of insulation thickness considering condensed vapor in buildings. *Energy and Building*, 38, 1400-1408. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2006.02.012>
- [25] Dincer, I., Rosen, M.A. (2007) Exergy, environment and sustainable development. *Exergy*. Amsterdam: Elsevier;36-59.
- [26] Szargut, J., Morris, D.R., Steward, F.R. (1988) *Exergy analysis of thermal chemical and metallurgical processes*. New York: Hemisphere;
- [27] Wall, G. (1977) *Exergy-a useful concept within resource accounting*. Göteborg, Sweden: Institute of Theoretical Physics. Report No:77-42.
- [28] Rosen M.A., Dincer, I., Kanoglu, M. (2008) Role of exergy in increasing efficiency and sustainability and reducing environmental impact. *Energy Policy*, 36(1), 128-37.
- [29] Turan, O. (2015) An exergy way to quantify sustainability metrics for a high bypass turbofan engine. *Energy*, 86, 722-736. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.04.026>
- [30] Zhu, Y., Zhai, R., Peng, H., Yang, Y. (2016) Exergy destruction analysis of solar tower aided coal-fired power generation system using exergy and advanced exergetic methods. *Applied Thermal Engineering*, 108, 339-346. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.07.116>
- [31] Naterer, G.F., Regulagadda, P., Dincer, I. (2010) Exergy analysis of a thermal power plant with measured boiler and turbine losses. *Applied Thermal Engineering*, 30, 970-976
- [32] Oktay, Z. (2009) Investigation of coal-fired power plants in Turkey and a case study: can plant. *Applied Thermal Engineering*, 29, 550-557

- [33] Wang, N., Wu, W., Yang, Y., Yang, Z., Fu, P. (2014). Exergy evaluation of a 600 MWe supercritical coal-fired power plant considering pollution emissions. *Energy Procedia*, 61, 1860-1863. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.229>
- [34] Hepbaslı, A. (2009). Exergetic modeling of oil shale-fired circulating fluidized bed systems. *Energy Sources, Part A*, 31, 325-337. <http://dx.doi.org/10.1080/15567030801901182>
- [35] Callak, M., Balkan, F., Hepbasli, A. (2015). Avoidable and unavoidable exergy destructions of a fluidized bed coal combustor and a heat recovery steam generator. *Energy Conversion and Management*, 98, 54-58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2015.03.039>
- [36] Behbahnia, A., Ramezani, S., Hejrandoost, M.L. (2017) A loss method for exergy auditing of steam boilers. *Energy*, 140, 253-260. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.08.090>
- [37] Zhang, Q., Yi, H., Yu, Z.,..., Shen, B. (2018) Energy-exergy analysis and energy efficiency improvement of coal-fired industrial boilers based on thermal test data. *Applied Thermal Engineering*, 144, 614-627. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.08.069>
- [38] Sharma, M., and Singh, O. (2016) Exergy analysis of dual pressure HRSG for different dead states and varying steam generation states in gas/steam combined cycle power plant. *Applied Thermal Engineering*, 93, 614-622. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.10.0132>
- [39] Kopac, M., and Hilalci, A. (2007) Effect of ambient temperature on the efficiency of the regenerative and reheat Çatalağzı power plant in Turkey. *Applied Thermal Engineering*, 27, 1377-1385
- [40] Regulagadda, P., Dincer, I., Naterer, G.F. (2010). Exergy analysis of a thermal power plant with measured boiler and turbine losses. *Applied Thermal Engineering*, 30, 970-976. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2010.01.008>
- [41] Eskin, N., Gungor, A., Özdemir, K. (2009). Thermodynamic analysis of a FBCC steam power plant. *Energy Conversion and Management*, 50, 2428-2438. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2009.05.035>
- [42] Ozdil, N.F.T., Tantekin, A., Erbay, Z. (2016). Energy and exergy analyses of a fluidized bed coal combustor steam plant in textile industry. *Fuel*, 183, 441-448. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.091>
- [43] Arslan, O. (2005) *Seyitömer termik santralı birinci ve ikinci yasa çözümlenmeleri*. Yüksek Lisans Tezi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [44] Aljundi, I.H. (2009) Energy and exergy analysis of a steam power plant in Jordan. *Applied Thermal Engineering*, 29, 324-328. doi:10.1016/j.applthermaleng.2008.02.029
- [45] Yazıcı, M. (2017) *Dolaşımli bir akışkan yataklı kazanın enerji ve ekserji analizi*. Yüksek Lisans Tezi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [46] Rant, Z. (1956). *Exergy, a new word for technical available work*. *Forsch. Ing. Wis*, 22(1), 36-37.
- [47] Bejan, A., Tsatsaronis, G., Moran, M.J. *Thermal Design and Optimization*; Wiley; New York, 1996.
- [48] Çengel, Y.A., and Boles, M.A. (2008) *Thermodynamics on Engineering Approach (6th edition)*. P.445. ISBN 978-0-07-125771-8
- [49] Çomaklı, K., Karlı, S., Çomaklı, Ö., Yılmaz, M. (2004) Termal sistemlerin ekserjetik analizi. *Termodinamik Dergisi*, 94-98.
- [50] Ballı, O. (2017) Advanced exergy analyses of an aircraft turboprop engine (TPE). *Energy*, 124, 599-612. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.121>

- [51] Yazici, H. (2016) Energy and exergy based evaluation of the renovated Afyon geothermal district heating system. *Energy and Buildings*, 127, 794-804. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2016.06.036>
- [52] Van Gool, W. (1992) Exergy analysis of industrial processes. *Energy*, 17, 791-803.
- [53] Şöhret, Y., Açıklalp, E., Hepbasli, A., Karakoc, T.H. (2015) Advanced exergy analysis of an aircraft gas turbine engine: Splitting exergy destructions into parts. *Energy*, 90, 1219-1228. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.071>
- [54] Coban, K., Colpan, C.O., Karakoc, T.H. (2017) Application of thermodynamic laws on a military helicopter engine. *Energy*, 140, 1427-1436. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.179>
- [55] Eboh, F.C., Ahlström, P., Richards, T. (2019) Evaluating improvements in waste-to-energy combined heat and power plant. *Case Studies in Thermal Engineering*, 14, 100476. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2019.100476>

Araştırma Makalesi – Research Article

Bazı Potasyum Bileşiklerinin Kütle Soğurma Katsayılarının Ölçülmesi

Burcu AKÇA^{1*}

Geliş / Received: 11/11/2019

Revize / Revised: 16/11/2019

Kabul / Accepted: 18/11/2019

ÖZ

Bu çalışmada, bazı potasyum bileşiklerinin (KH_2PO_4 , KNO_3 , $K_2S_2O_8$, KOH , K_2HPO_4 , K_2SO_4 , KCl , KIO_3 , ve KI) kütle soğurma katsayıları 59,54 keV enerji için Enerji Ayrımlı X-ışını Floresans Spektrometresi (EDXRFS) ve yüksek çözünürlüklü bir Si(Li) dedektör kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen deneysel kütle soğurma katsayıları WinXCom (Windows İşletim Sistemine Uyarlanmış Foton Tesir Kesitleri Veritabanı) ve FFAST (X-ışını Form Faktörü, Soğurma ve Saçılma Tabloları) teorik değerleriyle karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler- Potasyum, EDXRFS, WinXCom, FFAST

^{1*}Corresponding author: burcuakca@ardahan.edu.tr (<http://orcid.org/0000-0003-2399-5971>)

* Computer Engineering, Ardahan University, Faculty of Engineering, 75000, Ardahan, Turkey

Measurement of Mass Attenuation Coefficients for Some Potassium Compounds

ABSTRACT

In this study, the mass attenuation coefficients of some potassium compounds (KH_2PO_4 , KNO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KOH , K_2HPO_4 , K_2SO_4 , KCl , KIO_3 , and KI) have been measured by using Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer (EDXRFS) and a high-resolution Si(Li) detector for 59.54 keV energy. Obtained experimental mass attenuation coefficients have been compared with WinXCom (Windows-Photon Cross Sections Database) and FFAST (X-Ray Form Factor, Attenuation and, Scattering Tables) theoretical values.

Keywords- Potassium, EDXRFS, WinXCom, FFAST

I. INTRODUCTION

The mass attenuation coefficients ($\mu_m = \mu/\rho$) of X-and γ -rays are used in radiation physics, radiation dosimetry, biological, medical, agricultural and industrial fields. The mass attenuation coefficient directly gives an idea about the nature of the absorbent material. The mass attenuation coefficient value gives more useful information because it is not dependent on the physical state of the absorbent material. Also, important parameters such as atomic, molecular, electronic cross-sections, effective atomic numbers and, electron densities are determined by measuring the mass attenuation coefficient.

In the literature, accurate values have been sought for the mass attenuation coefficient of many materials. The transmission of gamma-rays for some boron compounds and the trommel sieve waste in the energy range 15.74–40.93 keV have been determined by [1] The mass attenuation coefficients by using gamma radiation at energy 0.662 MeV for different soil samples have been studied by [2]. The atomic parameter for some compounds of Na, Mg, Al, Ca, and Fe has been measured by [3]. The attenuation coefficients and photon interaction cross-sections of human tissues are calculated in good agreement with experimental values [4, 5, 6].

As far as we have known, some potassium compounds (KH_2PO_4 , KNO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KOH , K_2HPO_4 , K_2SO_4 , KCl , KIO_3 , and KI) have not been measured in the 59.54 keV energy. This study will make an important contribution to the literature in terms of generating the first experimental data.

II. MATERIALS AND METHODS

The experimental setup used in the present work is shown in Figure 1. The experimental setup is formed 100 mCi ^{241}Am a point source and, a high-resolution Si(Li) detector. The spectra were collected in the 1800 s. Target had a diameter of 13 mm. The net counts unattenuated (I_0) and with attenuated (I) were obtained at the same and experimental conditions. A sample spectrum of 59.54 keV γ -rays passed through KIO_3 is shown in Figure 2.

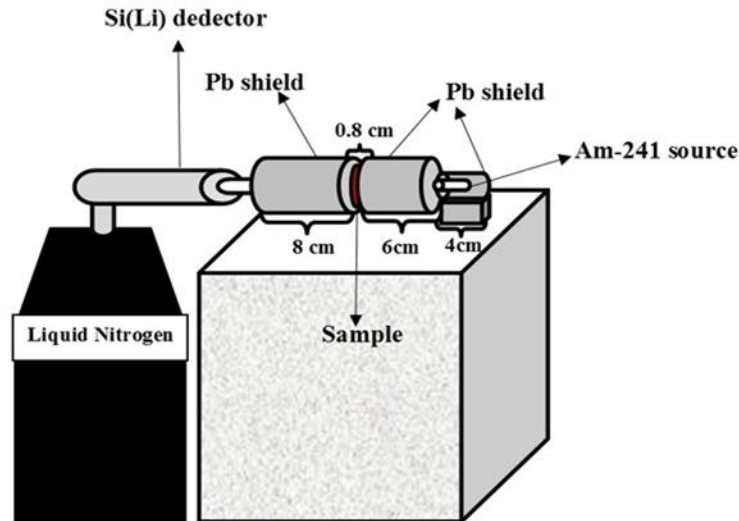


Figure 1. Experimental geometry

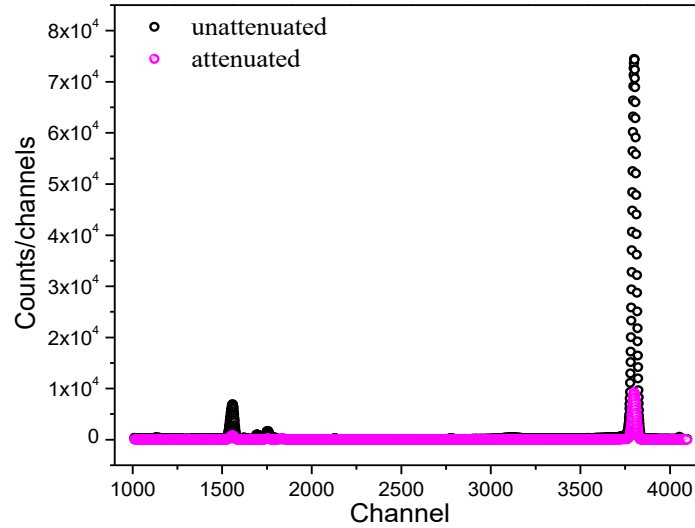


Figure 2. A sample spectrum

The maximum errors in the experimental values were calculated from errors in the incident (I_0) and transmitted (I) intensities and areal density (t) using the formula

$$\Delta\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = \frac{1}{t} \sqrt{\left(\frac{\Delta I_0}{I_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\ln \frac{I_0}{I}\right)^2 \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2} \quad (1)$$

where ΔI_0 , ΔI and Δt are the errors in the intensities I_0 , I and thickness t of the target, respectively. The maximum errors ($\pm\sigma$) in the experimental values are given in Table 1. Also, the relative difference (RD) was calculated by using the following formula equation, and the ratio of Theoretical (T) and Experimental (E) values (T/E) are given in Table 1.

$$\text{Relative Difference (RD)} = \frac{(\mu/\rho)_{\text{Theoretical}} - \mu/\rho_{\text{Experimental}}}{\pm\sigma} \quad (2)$$

To obtain the best experimental mass attenuation coefficients the powder samples have been made for (≈ 0.500 ; 0.600 ; 0.700 and, 0.800 g). There are not the FFAST of the mass attenuation coefficients values for 59.54 keV energy. Therefore, FFAST values were obtained by using the interpolation method at 59.54 keV.

III. RESULTS AND DISCUSSION

In this work, the mass attenuation coefficients of some potassium compounds have been measured by using EDXRFs and a Si(Li) detector. Experimental results have been compared with the theoretical results of WinXCom [7-9] and FFAST [10]. Experimental and theoretical results and, the RD and, T/E ratio is given in Table 1.

Table 1. The experimental and theoretical mass attenuation coefficients in the 59.54 keV energy for some potassium compounds

Compounds	$\mu/\rho_{(Exp)}$	$\mu/\rho_{(WinXCom)}$	$\mu/\rho_{(FFAST)}$	$RD_{WinXCom}$	RD_{FFAST}	$T/E_{WinXCom}$	T/E_{FFAST}
$K_2S_2O_8$	0.327 ± 0.014	0.355	0.354	2.000	1.929	1.086	1.083
KNO_3	0.341 ± 0.008	0.340	0.338	-0.125	-0.375	0.997	0.991
KH_2PO_4	0.361 ± 0.010	0.341	0.340	-2.000	-2.100	0.945	0.942
K_2HPO_4	0.393 ± 0.014	0.394	0.391	0.071	-0.143	1.003	0.995
K_2SO_4	0.432 ± 0.014	0.405	0.401	-1.929	-2.214	0.938	0.928
KCl	0.499 ± 0.010	0.515	0.508	1.600	0.900	1.032	1.018
KOH	0.575 ± 0.013	0.463	0.457	-8.615	-9.077	0.805	0.795
KIO_3	4.043 ± 0.034	4.740	4.671	20.500	18.471	1.172	1.155
KI	6.288 ± 0.013	6.050	5.965	-18.308	-24.846	0.962	0.949

When Table 1 is examined, it is seen that there is a very good agreement between experimental values and theoretical values. But, it is generally seen that experimental values are closer to FFAST values than WinXCom values. Also, WinXCom values are greater than FFAST values. This is because WinXCom based on the mixture rule neglects the effect of the chemical environment and molecular bonds. In addition, chemical, molecular and thermal environments have an effect on the mass attenuation coefficient. In calculations the theoretical value for the isolated atom, the cross-section calculation is taken into account. This leads to the deviation of the experimental mass attenuation coefficient. This deviation is called the invalidity of the mixture rule or the failure of the rule. The invalidity of the mixture rule and its effects have been monitored in some previous studies [11,12].

The presence of heavy elements in compounds with light elements also causes differences between experimental and theoretical mass attenuation coefficients. This is because the photoelectric effect is dominant in the 0.01 MeV-0.05 MeV energy range, where the mass attenuation coefficient is high. When Table 1 is examined, the presence of small atomic number elements in potassium compounds reduces the probability of photon interaction with the atom, while the presence of a heavy element (such as I, iodine), increase the probability of interaction. That is, the heavy element in the compound increases the mass attenuation coefficient. This is due to the predominance of the photoelectric effect for elements with a large atomic number, and the atomic cross-sections are proportional to the mass attenuation coefficient. In this case, it seems that heavy metals will create problems in addition to their own effects on living things, in terms of increasing the probability of radiation interaction.

IV. CONCLUSION

As a result, the mass attenuation coefficients determined for the potassium compounds in our study were measured sensitive experimentally by using narrow-beam geometry. New experimental studies can be made with different compounds, energies, and methods, and the direction of the use of the experimental and theoretical results for these elements and compounds should be further developed through joint studies with different research groups (especially medicine).

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Ardahan University scientific research projects fund, project no: 2018/006. I also would like to thank dear Prof. Dr. Salih Zeki ERZENEÖĞLU for his help.

REFERENCES

- [1] İçelli O., Erzeneoğlu S., Boncukçuoğlu R. (2008). Determination of molecular, atomic, electronic cross-sections and effective atomic number of some boron compounds and TSW, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*, 266(14), 3226-3230.
- [2] Raje D .V., Chaudhari L. M. (2010). Mass Attenuation Coefficients of Soil Samples in Maharashtra State (India) by Using Gamma Energy at 0.662 MeV, *Bulgarian Journal of Physics*, 37, 158–164.
- [3] Akça B., Erzeneoğlu S. (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*, 2014, 1-8.
- [4] Böke, A. (2014). Linear attenuation coefficients of tissues from 1 keV to 150 keV, *Radiation Physics and Chemistry*, 102, 49-59.
- [5] Böke, A. (2017). The photon interaction cross-sections of human cortical bone tissue, *Chinese Journal of Physics*, 55, 2165–2172.
- [6] Böke, A. Gencer, D. (2019). The photon interaction cross sections of blood, *Chinese Journal of Physics*, 58, 58-62.
- [7] Jackson D.F. Hawkes D.J. (1981). X-ray attenuation coefficients of elements and mixtures. *Physics Reports*, 70, 169–233.
- [8] Gerward, L., Guilbert, N., Jensen, K. B., Levring. (2004). WinXCom-a program for calculating X-ray attenuation coefficients, *Radiation Physics and Chemistry*, 71, 653-654.
- [9] Gerward, L., Guilbert, N., Jensen, K. B., Levring, H. (2001). X-ray absorption in matter. Reengineering XCOM. *Radiation Physics and Chemistry*, 60(1-2), 23-24.
- [10] Chantler, C. T., Olsen, K., Dragoset, R. A., Chang, J., Kishore, A. R., Kotochigova, S. A., Zucker, D.S.(2005).X-ray form factor, attenuation and scattering tables (Version 2.1). “<http://physics.nist.gov/ffast>”, National Institute of Standards and Technology (NIST).
- [11] İçelli, O., Erzeneoğlu, S., Boncukçuoğlu, R. (2003). Measurement of mass attenuation coefficients of some boron compounds and the trommel sieve waste in the energy range 15.746- 40.930 keV, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 78, 203-210.
- [12] İçelli, O., Erzeneoğlu, S. (2004). The mass attenuation coefficients in some vanadium and nickel compounds, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radioactive Transfer*, 88, 519–524.

Araştırma Makalesi - Research Article

Bilecik İli için Güneş Enerji Santrali Maliyet Analizi

Harun ÖZBAY^{1*}, Akif KARAFİL²

Geliş / Received: 25/06/2019

Revize / Revised: 23/09/2019

Kabul / Accepted: 07/11/2019

ÖZ

Fosil yakıt kullanımından kaynaklanan enerji talebinin ve çevresel kaygıların artması, elektrik üretiminde yenilenebilir enerji kaynaklarına (YEK) olan eğilimi arttırmıştır. YEK'lerden biri olan ve enerji üretiminde daha büyük bir paya sahip olan güneş enerjisi, enerji üretiminde önemli bir potansiyele sahiptir. Türkiye, enerji talebini karşılamak ve aynı zamanda ulusal enerji kaynaklarını korumak için fotovoltaik (PV) enerji üretim endüstrisine birçok yatırım yapmıştır. Özellikle şebekeye bağlı PV enerji santralleri gibi temiz enerji kaynakları ile enerji tüketimi politikasının bir kısmı değiştirilmiştir. Son yıllarda, yatırımcıları Türkiye'de güneş enerjisi sektörüne yatırım yapmaya ikna etmek için çeşitli teşvikler sağlanmıştır. Bu çalışmada, dünyada ve Türkiye'de güneş enerjisi potansiyeli incelenmiştir. Gelecekte güneş enerjisinin Türkiye'de kullanımına ilişkin tahminler ele alınmıştır. Güneş enerjisi ile ilgili teşvikler incelenmiş ve Bilecik ili için lisanssız 100 kW'lık bir güneş enerji santralinin maliyet analizi yapılmıştır. Ayrıca, sanayi, ticarethane, mesken ve tarımsal sulama gibi abone türlerine göre amortisman süreleri hesaplanmıştır. Hesaplamalara göre, ticarethane aboneleri için en kısa amortisman süresi, mesken aboneleri için ise en uzun amortisman süresi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler- Güneş Enerji Santrali, Maliyet Analizi, Amortisman Süresi, Bilecik

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: hozbay@bandirma.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-1068-244X>)

Elektrik Mühendisliği, Bandırma Onyediy Eylül Üniversitesi, Bandırma, Balıkesir, Türkiye

²İletişim: akif.karafil@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-7844-9014>)

Elektrik ve Enerji Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye

Cost Analysis of PV Power Plant for Bilecik City

ABSTRACT

Increasing energy demand and environmental concerns resulting from the use of fossil fuels have increased the tendency towards renewable energy sources (RESs) in electricity generation. Solar energy, which is one of the RESs and has a higher share in energy generation, has an important potential in energy generation. Turkey has invested in photovoltaic (PV) power generation industry to meet the energy demand as well as saving the national energy resources. The government has also substituted some of the energy consumption with clean energy sources, especially on grid connected PV power plants. In recent years, a number of incentives are provided to persuade investors to invest in solar energy sector in Turkey. In this study solar energy potential is examined in the world and in Turkey. Besides, the estimations of the use of solar energy in Turkey in the future are handled. Incentives related to solar energy are examined and cost analysis of an unlicensed 100 kW PV power plant installation for Bilecik city, Turkey was performed. Moreover, the depreciation time was calculated for subscriber types as industry, business firm, house and agricultural irrigation. Based on the calculations, the shortest depreciation time was obtained for business firms while the longest depreciation time was obtained for houses.

Keywords- *PV Power Plant, Cost Analysis, Depreciation Time, Bilecik*

I. INTRODUCTION

Fossil fuels have played a significant role in the energy demand of the world. However, considering the fact that fossil fuels cannot meet the world's energy needs for a longer period due to their limited reserves, the need for renewable energy becomes more apparent [1]. In addition, electric power plants that use fossil fuels in order to obtain electrical energy have negative impacts on the environment in many respects. Since the reserves of some fossil fuels such as oil and natural gas are expected to run out after a certain period of time in the second half of this century, the efficient use of all energy resources is of great importance. Therefore, RESs which can be used instead of rapidly exhausting fossil fuels have been investigated. On the other hand, the efficient use of the available resources has become critically important and there have been various initiatives with the aim of reducing energy consumption [2].

In addition to environmental concerns, independence in energy has a great importance for the developing countries such as Turkey where energy demand has mainly met by import. Turkey's economy has recorded an average growth rate of 5% in the past ten years and this situation is reflected in the demand for energy. Considering electricity generation in Turkey between the years 1970-2017, it seems to be on a continuous upward trend except for 2001 and 2009 crisis. The electricity generation in Turkey in 2017 was 295 TWh. The distribution of electricity generation between January 2017 and July 2018 by sources showed that 35% of electricity was obtained from natural gas, 21% from hydroelectric power, 18.3% from imported coal and 6.22% from wind.

On the other hand, while energy consumption per capita in the world has increased by only 5% in the last 25 years, the rate of increase in the last 25 years in Turkey is over 100%. Energy generation in Turkey met about 50% of the total energy demand in 1990. However, today it meets about 30%. Therefore, RESs are of vital importance for Turkey [3, 4]. The data of major RESs in terms of installed power capacity obtained at the end of 2018 are given in Figure 1. As it can be seen from Figure 1, solar energy, which is also known as the main source of life, has an important potential among RESs with its 20% share [5].

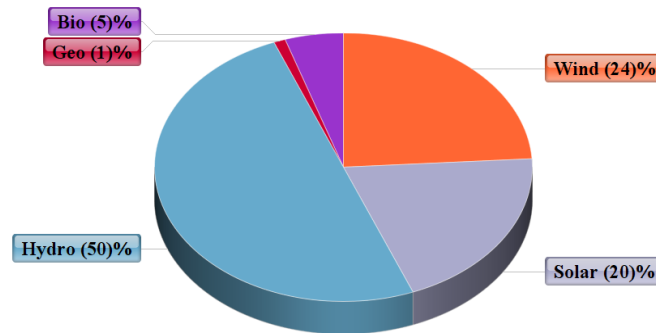


Figure 1. Renewable energy installed power capacity in the world by sources

Figure 2 shows the cumulative installed power capacity among RESs in Turkey at the end of 2018 [3].

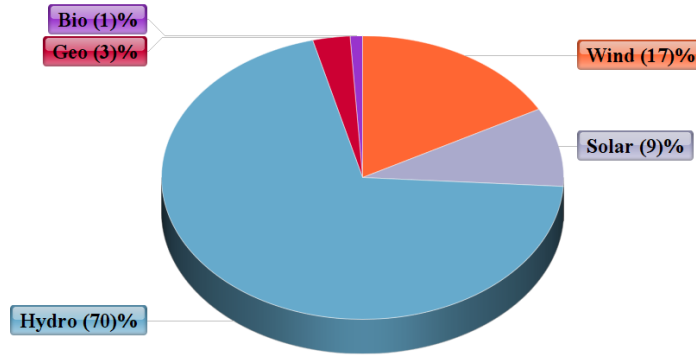


Figure 2. Renewable energy installed power capacity of Turkey by sources

Among the RESs, solar energy has taken great attention especially in recent years since the energy generated by the solar has no polluting effect on the environment [6]. When the literature is reviewed, it is seen that there are varies studies on solar energy. In general, these studies focus on the issues as sizing and feasibility [7], grid connected inverter design for PV systems [8], storage systems [9], solar radiation estimation [10], energy and exergy analysis of different types solar energy applications [11], solar tracking systems [12] the analysis of solar installing power factor [13], the efficiency of PV panels [14], the stand-alone PV system design for farm houses [15] and maximum power point tracking systems [16].

In this study, the use of solar energy as electrical energy was taken into consideration. First, the potential of solar energy was examined and the use of this potential in the world and Turkey was evaluated. Besides, some estimation was made on the use of solar energy in the future in the world and in Turkey. Turkey was examined in terms of solar energy incentives and cost analysis of an unlicensed small scale PV power plant installation for Bilecik city, Turkey was carried out. In the cost analysis, the prices before and after the changes made on purchasing policies in 2018 were examined and the differences in depreciation time were determined.

II. THE POTENTIAL OF SOLAR ENERGY

Sun is the main source of many energy sources. Only a small amount of the solar radiation can reach the earth. The reason for this is the distance of the sun to the world and that much of the solar radiation is absorbed by the atmosphere and clouds. Due to all these factors, the radiation outside the atmosphere is determined to be $1,367 \text{ W/m}^2$ as the solar constant. However, the radiation reaching to the earth ranges between $0\text{-}1,000 \text{ W/m}^2$ [17].

The total use of solar energy reaching the earth can theoretically meet all the energy consumption of the world. Solar energy is also used in the production of heat energy for industrial enterprises besides generation electricity. In practice, generating electricity from solar energy is achieved by mainly in two ways. One of these is generating steam by taking advantage of thermal effect and generating electricity with the help of turbine-generator, while the second one is direct generation from PV cells [18].

A. The Energy Situation in Turkey and in the World

When the grid connected PV systems are taken into consideration in the world, the Republic of China is the leader with 131,000 MW installed power capacity. United States is in the second order with the installed power capacity of 51,000 MW and Japan is the third with 49,000 MW. On the other hand, Turkey ranks 12th with 5,095 MW power capacity [19].

Electricity generation with existing and planned PV power plants in Turkey continues to increase. While PV energy generation was 4.5 GWh in January-May 2014, was 32.3 GWh in the same period of 2015, was 266.6 GWh in the same period of 2016 and was 844.56 GWh in the same period of 2017 [20]. When the number of PV power plants was examined, the growth rate in the number of power plants commissioned in 2014 was 223% compared to the previous year, all of which were as unlicensed electricity production [21]. 34,000

MW of hydropower, 20,000 MW of wind energy, 5,000 MW of solar energy, 1,000 MW of geothermal energy and 1,000 MW of biomass energy are planned to be generated in Turkey within the scope of 2023 goals. Energy generation and goals related to RES are given in Table 1. According to these goals, it is planned to provide at least 30% of Turkey's demand for electrical energy (including hydropower) by RESs until 2023. Approximately \$ 60 billion is expected to be invested in RESs to achieve this goal [22]. All existing renewable energy investments must be put into practice in order for Turkey to achieve its renewable energy goals of 2023 and improve the goals.

Table 1. Energy generation and goals related to RES (MW) [23].

RES	2015	2017	2019	2023
Hydro	25,526	28,763	32,000	34,000
Wind	5,660	9,549	13,308	20,000
Solar	300	1,800	3,000	5,000
Geothermal	412	559	706	1,000
Biomass	377	530	683	1,000

In Turkey, the number of energy generation power plants constructed by the private sector in the energy sector is increasing day by day. The share of the private sector in electricity generation was 40.2% in 2002 and it was approximately 83% at the end of 2016 [24]. This increase is also resulted by the government support in these investments. With these investments, diversity in energy resources has increased, energy security is ensured and energy imports are prevented and further growth of the current deficit is prevented. When the energy investments realized in Turkey in 2018 are examined, it is seen that the investments are about 55% in hydroelectric power plants, 15% in wind energy and 0.54% in solar energy [25].

Turkey has a geographic location which can be considered rich in terms of solar energy potential. 2/3 of Turkey has solar energy potential of 1,500 kWh/m² or more per year [26]. Solar Energy Map prepared by General Directorate of Renewable Energy of the Ministry of Turkish Republic Energy and Natural Sources is given in Figure 3.

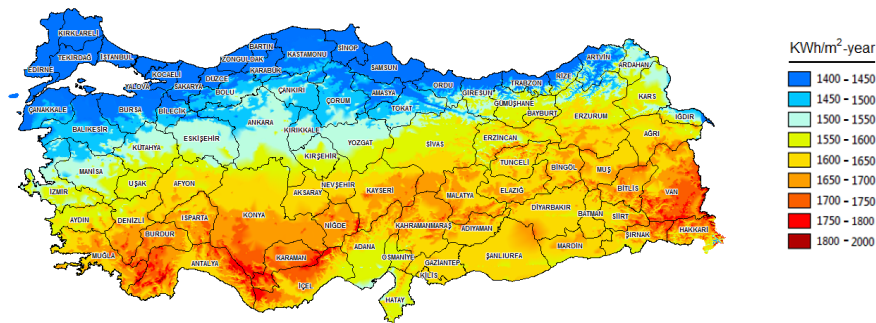


Figure 3. Solar Energy Map of Turkey [26]

Monthly distribution of the average daily value of solar radiation and sunshine duration for Turkey obtained by the measurements conducted by General Directorate of Renewable Energy of the Ministry of Turkish Republic Energy and Natural Sources can be seen in Figure 4.

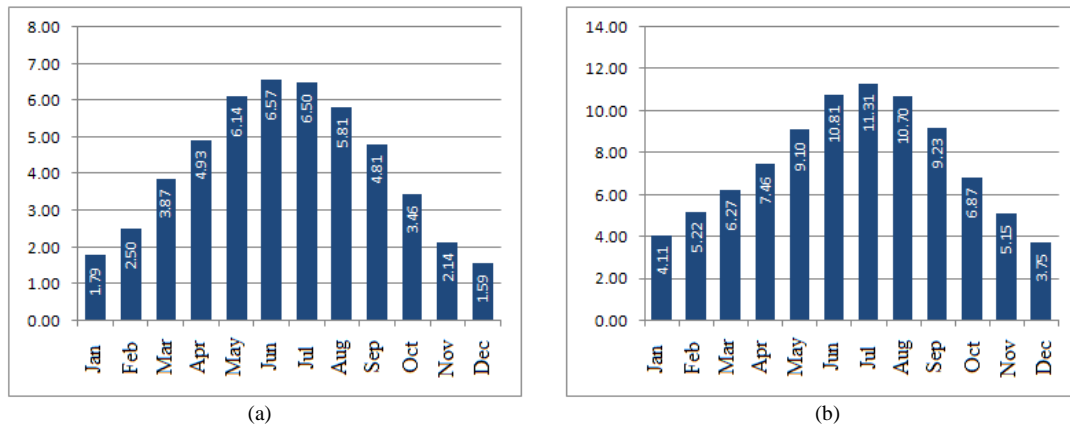


Figure 4. a) Average solar radiation (kWh/m²-day), b) average sunshine duration (Hour) for Turkey [26]

B. Solar Energy Potential for Bilecik City

According to Solar Energy Map data, total solar radiation in Bilecik city is given as 1,400-1,550 kWh/m² per year and is given in Figure 5 [26]. Moreover, according to the measurements made by General Directorial of Renewable Energy, monthly distribution of average daily solar radiation value and average daily sunshine duration of Bilecik city can be seen in Figure 6.

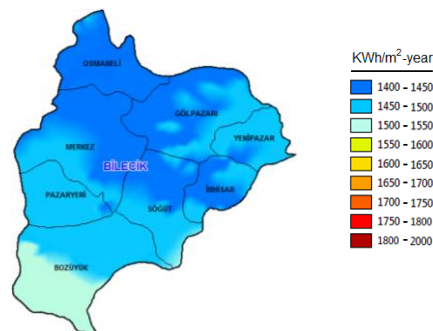


Figure 5. Solar Radiation for Bilecik City kWh/m²-year [26]

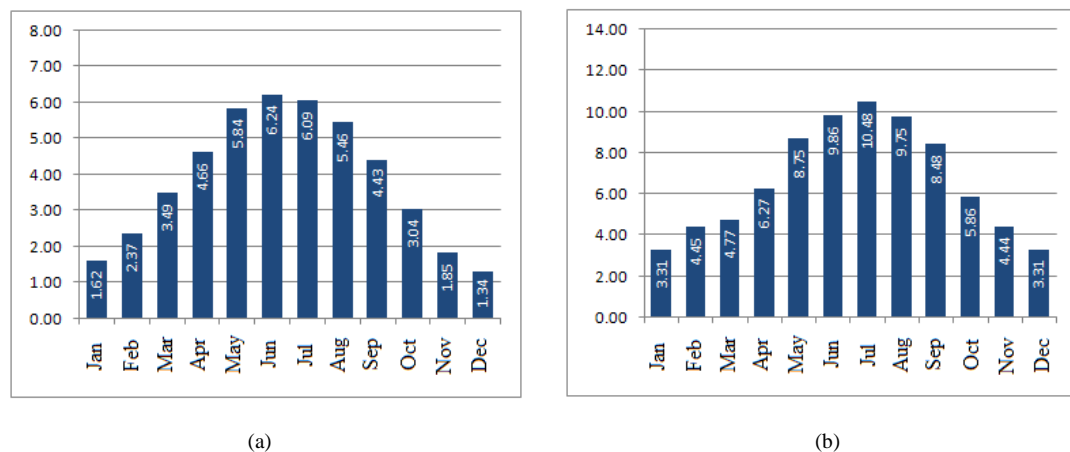


Figure 6. a) Average solar radiation (kWh/m²-day), b) average monthly sunshine duration (Hour) for Bilecik city [26]

Bilecik is located in the southern part of Marmara Region and it has borders with Black Sea, Central Anatolia Region and the Aegean and Marmara regions. Therefore, it is located within the boundaries of four regions. As a result, the solar energy potential of Bilecik city varies by region. Compared to the northern regions, there is a serious potential for solar energy in the southern regions. Table 2 shows the average annual solar radiation values and the average annual sunshine duration of all districts of Bilecik city.

Table 2. The average annual solar radiation values and the average annual sunshine duration of all districts of Bilecik city.

Districts	Total Sunshine Duration (kWh/m ² -Year)	Sunshine Duration (Hour/Year)
Center	1,405	2,441
Bozüyük	1,458	2,476
Gölpazarı	1,396	2,387
İnhisar	1,402	2,383
Osmaneli	1,372	2,395
Pazaryeri	1,438	2,477
Söğüt	1,407	2,417
Yenipazar	1,413	2,390
Average	1,412	2,421

As can be seen in Table 2, the regions where solar energy is higher are Bozüyük, Pazaryeri and Yenipazar districts. The average solar energy of Bilecik city is 1,412 Wh/m² and the average annual sunshine duration is 2,421 hours.

III. FUTURE OF SOLAR ENERGY AND INCENTIVES IN TURKEY

A. Future Estimations for Turkey and the World

According to the energy scenario published by the World Energy Council in 2016, primary energy demand per capita will reach its highest level before 2030. According to the estimation of the World Energy Council, the development of RESs will lead the generation of electricity in the leadership of the solar and wind by 2060. According to the optimistic scenario, the share of electricity generation from wind and PV systems is predicted to be 39% and to be 20% in the pessimistic scenario [22].

Turkey has an important energy bridge between Europe and Asia due to its geopolitical position. Therefore, Turkey has to undertake significant reforms to sustain the current economic growth and to meet the energy demand and security of the industry. In this context, the Government of the Turkish Republic enacted article 6446 law in 2013 considering the Vision 2023 goals and therefore has paved the way for renewable energy investments. According to Vision 2023, it is aimed to promote domestic energy sources in the energy field in Turkey and to increase the share of renewable energy to 30% [27]. Turkey's installed capacity of solar energy was 1,700 MW at the end of 2017. It is aimed to increase this amount to 3,000 MW in 2019 and it is expected to increase the total installed capacity of solar energy to 5,000 MW in 2023 [22]. When Turkey's solar energy potential is considered, this goal seems to be quite realistic.

B. Incentives in Turkey

The law on the Utilization of RESs for the purpose of generating energy, (Law No. 5346) was enacted in 2005 by the Turkish National Parliament, which has led many developments in renewable energy field. However, due to the lack of secondary legislation and relatively low fixed price feed in tariffs, the investments in RESs were limited between 2005 and 2010. However, with the amendments made on RES in December 2010, a higher fixed price feed in tariffs and monetary/non-monetary incentives were introduced for some resources, which mobilized the Renewable Energy market. Especially after the revision of fixed price feed in tariffs, domestic and foreign investors' interest in environmentally friendly energy sources has increased considerably [23].

New Investment Incentive Program in Turkey has been in effect since January 1, 2012 and offers four different types of plans [28]:

1. General Investment Incentive Plan: This plan applies to all types of investments that are not excluded from the investment category program list and meet the specified minimum fixed investment amount. Within this framework, the facilities that generate electricity from RESs can benefit from VAT and customs duty exemption.

2. Regional Investment Incentive Plan: These incentives are allocated on a regional basis in order to eliminate interregional disparities in the country. Minimum investment amounts are determined for different types of investments. Unless otherwise specified for a specific type of project, the minimum investment amount is 1 million Turkish Lira (TL) for regions 1 and 2, and 500,000.00 TL for regions 3, 4, 5 and 6. In addition, an additional 38% labor cost reduction is applied only for the 6th region. Incentive regions are shown in Figure 7.

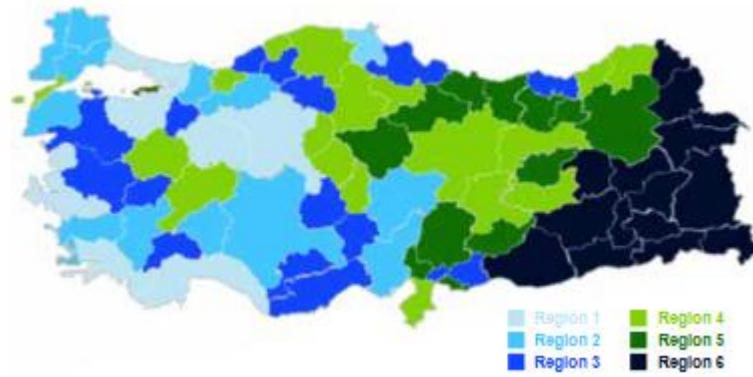


Figure 7. The regions in Turkey according to incentives plan [23]

3. Large-Scale Investment Incentive Plan: The purpose of this program is to increase Turkey's technological capabilities and Research & Development (R&D) capacity.

4. Strategic Investments Incentive Plan: This plan is provided for the production of intermediate and final products with high import dependence (more than 50%). Investments of 50 million TL or more can benefit from this plan.

It is aimed to decrease the energy intensity of Turkey by at least 20% in 2023 compared to 2011. For this purpose, as stated in the 2012-2023 Energy Efficiency Strategy Document of the Ministry of Energy and Natural Resources, it is determined as a strategic objective to expand sustainable environmentally friendly buildings that use RESs [29]. In addition, according to the National Energy Efficiency Action Plan, the cumulative savings to be achieved by 2033 with the reduction of primary energy consumption is \$ 30.2 billion, and the effect of some savings is expected to continue until 2040. In Turkey, the Use of RESs for the Purpose of Generating Electrical Energy encouraged by the law provisions has VAT and customs exemptions. In addition, there is government support for the land where the solar field will be constructed. There is also purchase feed in tariffs of government for \$ 0.133 per kWh of electricity generated from solar energy [21].

IV. THE SAMPLE COST ANALYSIS OF PV POWER PLANT FOR BİLECİK CITY

In this study, the cost analysis of a PV power plant with 100 kW installed capacity for Bilecik city, which is located in the third region, was carried out. The calculations given below are made approximately in order not to cause complexity by using very fine calculations and by ignoring the maintenance costs. Using the photovoltaic geographic information system of the European Commission, a performance analysis for 100 kW grid connected PV power plant was conducted and the values were given in Table 3 [30].

Table 3. PV energy generation estimations [30].

Specification	Value
Location [Lat/Lon]:	40.000, 30.000
PV technology	Crystalline silicon
PV installed [kWp]	100 kW
System loss [%]	%10
Slope angle [°]	35°
Azimuth angle [°]	0°
Yearly PV energy production [kWh]	139,000
Yearly in-plane irradiation [kWh/m ²]	1,690

Monthly energy output (kWh) values obtained from fixed tilt angle PV system and average solar radiation per kWh square meter per month (kWh/m²) for Bilecik city are given in Figure 8. In addition, monthly standard deviation values for percentages are given in Table 4 in detail.

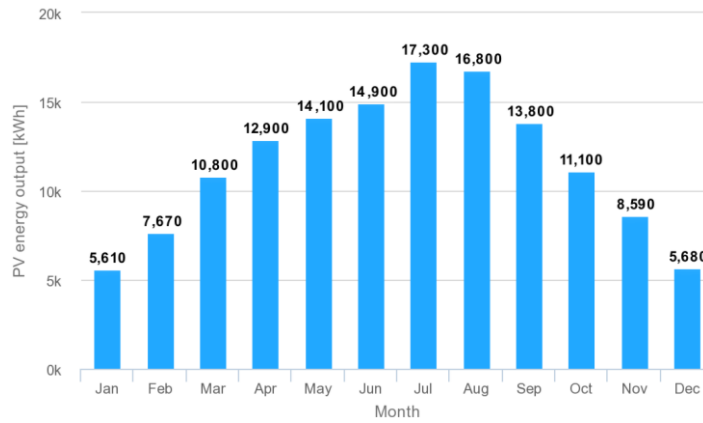


Figure 8. Monthly energy output from fixed tilt angle PV system [30]

Table 4. PV energy generation estimations [30].

Month	Energy production [kWh]	Global irradiation [kWh/m ²]	Standard deviation [kWh]
Jan	5,610	63.4	875
Feb	7,670	87.8	1,490
Mar	10,800	126	574
Apr	12,900	155	1,670
May	14,100	175	1,410
Jun	14,900	187	1,590
Jul	17,300	218	474
Aug	16,800	214	1,060
Sep	13,800	172	1,490
Oct	11,100	133	1,590
Nov	8,590	98.9	1,380
Dec	5,680	63.7	753

In the study conducted by the International Renewable Energy Agency, the total investment costs required for a PV power plant were calculated as \$ 4,394/kW in 2010 and \$ 1,388/kW in 2017. In 2017 Renewable Energy Resources Areas (RERAs) Solar Power Plant (SPP) auction, the winning company reduced this price to \$ 699/kW [31]. With the advancing technology, the cost is expected to decrease further. The total investment cost for a 100 kW PV power plant is calculated based on the current data of \$ 699/kW as follows:

$$C_T = P_{PP} \times C_{INV} \rightarrow 100 \times 699 = 69,900.00 \$ \quad (1)$$

where, C_T is the total investment cost, P_{PP} is the power of PV power plant and C_{INV} is the investment cost per kW. The annual income of the system is calculated as follows by considering \$ 0.133/kWh support grant paid in the past for PV energy and 139.000 kWh annual PV energy generation in Bilecik city:

$$I_A = F_S \times E_{PV} \rightarrow 0.133 \times 139,000 = 18,487.00 \$ \quad (2)$$

where, I_A is the annual income, F_S is the support grant and E_{PV} is the annual energy of PV. However, the efficiency of PV power plants varies depending on temperature and time. The electrical efficiency obtained from PV power plants decreases due to the ageing of the PV panels. In the literature, it is accepted that PV panels generate 90% of the power stated in the catalogue values during the first 10 years and 80% after 10 years up to 25 years [32]. PV panels continue to generate energy after 25 years, but their efficiency further decreases. Annual income is obtained as follows when considering 90% power efficiency (η) for the first 10 years:

$$I_{A(10Y)} = I_A \times \eta \rightarrow 18,487 \times 0.90 = 16,639.00 \$ \quad (3)$$

where, I_A is the annual income for the first 10 years. Accordingly, when considering a 100 kW PV power plant for Bilecik city, the depreciation time for the system is calculated as follows:

$$D_T = C_T / I_{A(10Y)} \rightarrow 69,900.00 / 16,639.00 = 4.2 \text{ year} \quad (4)$$

where, D_T is the depreciation time. Amendments were made on the prices and durations to be applied for the plants operating in energy generation activities based on RESs through the Official Gazette published on June 21, 2018. The amount and duration of support were changed with the provision of "For the surplus energy generated in electricity generation plants, the retail single-time active energy price of its own subscriber group announced by the Energy Market Regulatory Authority (EMRA) will be implemented for ten years from the date of operation of the facility". According to the changes made, calculations were made according to facility based tariff information and subscriber type to be applied with January 01, 2019 dated provision approved by EMRA. Investment cost depreciation time based on subscriber is given in Table 5. USD exchange was conducted based on Turkey's Central bank data on May 18, 2019 (1 USD =6.06 TL).

Table 5. Investment depreciation time based on subscriber

Subscriber Type	Value (Kurus)	USD Exchange	Income for the first 10 Years (USD) (PV energy(90%): 125.1 kWh)	Annual Income after 10 years (USD) (PV energy(80%): 111.2 kWh)	Depreciation time (Year) (Cost 69.900 USD)
Industry	38.087	0.0629	7,868.79	6,994.48	8.88
Business Firm	41.501	0.0685	8,569.35	7,617.20	8.15
House	27.910	0.0461	5,767.11	5,126.32	12.38
Agricultural irrigation	37.445	0.0618	7,731.18	6,872.16	9.04

50% of the projects that are accepted in accordance with the principles and procedures determined by the Ministry of Agriculture and Forestry for agricultural irrigation are supported by grants. Therefore, the depreciation time calculated for agricultural irrigation is reduced to half.

V. RESULTS

In this study, the studies on solar energy were examined and evaluated in order to determine the cost analysis and depreciation time of the PV power plant for Bilecik city. Moreover, the depreciation time was calculated for industry, business firm, house and agricultural irrigation. According to the calculations, the shortest depreciation time was obtained for business firms while the longest depreciation time was obtained for houses. In addition, it was seen that the depreciation time of agriculture irrigation decreased significantly with the supported projects. On the other hand, while the depreciation time for business firm was 4.2 years before the change in purchase prices made in 2018, it was at least 8.15 years after the change. However, this is a reasonable time for sustainability of investments. The intense interest in the installation of PV power plants and achieving a fast supply market indicate that the incentives are sufficient. Bureaucratic and legal procedures are considered as

the most important obstacles preventing the penetration of solar energy in Turkey in the short term. It is foreseen that if these procedures are accelerated and simplified, investments can be put into practice rapidly.

REFERENCES

- [1] Sim, J., L., & Kim, C. S. (2019). The value of renewable energy research and development investments with default consideration. *Renewable Energy*, 143, 530-539.
- [2] Demiröz, E., Kurban, M., & Dokur, E. (2016). Güneş Enerji Sistemlerinin Verimlilik Analizi, Bilecik-Kütahya Uygulaması. *İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi*, 5(2), 87-100.
- [3] Enerji Atlası. (2018). *Türkiye Elektrik Üretimi*. <https://www.enerjiatlası.com/elektrik-uretimi/>
- [4] Koç, E., & Şenel, M. C. (2013). The State of Energy in World and Turkey - General Evaluation. *Engineer and Machine*, 54(639), 32-44.
- [5] IRENA, (2019). *Renewable Capacity Highlights 2019*. International Renewable Energy Agency.
- [6] Bansal, R. (Ed.). (2017). *Handbook of distributed generation: electric power technologies, economics and environmental impacts*. Springer.
- [7] Settino, J., Sant, T., Micallef, C., Farrugia, M., Staines, C. S., Licari, J., & Micallef, A. (2018). Overview of solar technologies for electricity, heating and cooling production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 892-909.
- [8] Özbay, H., Öncü, S., & Kesler, M. (2017). SMC-DPC based active and reactive power control of grid-tied three phase inverter for PV systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(28), 17713-17722.
- [9] Ibrahim, N. I., Al-Sulaiman, F. A., & Ani, F. N. (2018). Solar absorption systems with integrated absorption energy storage—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1602-1610.
- [10] Jadli, U., Thakur, P., & Shukla, R. D. (2017). A new parameter estimation method of solar photovoltaic. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 8(1), 239-247.
- [11] Acar, M. S., & Arslan, O. (2019). Energy and exergy analysis of solar energy-integrated, geothermal energy-powered Organic Rankine Cycle. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1-8.
- [12] Hafez, A. Z., Yousef, A. M., & Harag, N. M. (2018). Solar tracking systems: Technologies and trackers drive types—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91, 754-782.
- [13] Şahin, C., Karaçor, M., & Özbay, H. (2019). Yenilenebilir Enerji Kaynağı Kurulum Gücü Minimize Katsayısının Belirlenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (15), 404-411.
- [14] Chen, Y., Altermatt, P. P., Chen, D., Zhang, X., Xu, G., Yang, Y., & Verlinden, P. J. (2018). From Laboratory to Production: Learning Models of Efficiency and Manufacturing Cost of Industrial Crystalline Silicon and Thin-Film Photovoltaic Technologies. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 8(6), 1531-1538.
- [15] Karafil, A., & Özbay, H. (2018). Design of Stand-Alone PV System on a Farm House in Bilecik City, Turkey. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 5(3), 909-916.
- [16] Ozbay, H., Karafil A., Öncü S., & Kesler M. (2017). PSIM simulation of flyback converter for P&O and IC MPPT algorithms. *European Journal of Engineering and Natural Sciences* 2(1), 204-209.
- [17] Karafil, A., Ozbay, H., & Kesler, M. (2016). Temperature and solar radiation effects on photovoltaic panel power. *Journal of New Results in Science*, 5(12), 48-58.

- [18] Twidell, J., & Weir, T. (2015). *Renewable energy resources*. Routledge.
- [19] Ülkelere Göre Güneş Enerjisi. (2018)
<https://www.enerjiatlası.com/ulkelere-gore-gunes-enerjisi.html>
- [20] Güneş Enerjisi ile Elektrik Üretimi. (2018)
<https://www.enerjiatlası.com/haber/gunes-enerjisi-ile-elektrik-uretimi-3-kat-artti>
- [21] Sezal, L. (2017). Evaluation of the Solar Energy Investments in Turkey from Behavioral Finance. *Journal of International Social Research*. 10(51), 1117-1125.
- [22] Melikoglu, M. (2016). The role of renewables and nuclear energy in Turkey' s Vision 2023 energy targets: Economic and technical scrutiny. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 1-12.
- [23] Türkiye Ulusal Yenilenebilir Enerji Eylem Planı (2019).
<https://kusip.gov.tr/kusip/yonetici/tematikAlanEkGoster.htm?id=75>
- [24] Dünya & Türkiye Enerji ve Tabii Kaynaklar Görünümü. (2017).
https://www.enerji.gov.tr/Resources/Sites/1/Pages/Sayi_15/mobile/index.html
- [25] Enerji Yatırımları (2018).
<https://www.eigm.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Enerji-Yatirimlari>
- [26] Güneş enerji Potansiyeli Atlası (GEPA) (2019).
<http://www.eie.gov.tr/MyCalculator/Default.aspx>
- [27] International Energy Agency, Energy Policies of IEA Countries-Turkey. (2016)
<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/EnergyPoliciesofIEACountriesTurkey.pdf>
- [28] Yatırımlarda Devlet Yardımları Hakkında Karar (2012).
<http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2012/06/20120619-1.htm>
- [29] Enerji Verimliliği Strateji Belgesi (2012).
<http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2012/02/20120225-7.htm>
- [30] Avrupa Komisyonu Fotovoltaik Coğrafi Bilgi Sistemi (2019).
http://re.jrc.ec.europa.eu/pvg_tools/en/tools.html
- [31] Güneş Enerjisinin Geleceği (2019).
<https://www.tespam.org/gunes-enerjisinin-gelecegi/>
- [32] Mani, M., & Pillai, R. (2010). Impact of dust on solar photovoltaic (PV) performance: Research status, challenges and recommendations. *Renewable and sustainable energy reviews*, 14(9), 3124-3131.

Araştırma Makalesi – Research Article

Uyarılmış Spin-3/2 Nötrinoların Foton İndüklü Reaksiyonda Doğrudan Olmayan Üretimi

Volkan ÇETİNKAYA^{1*}

Geliş / Received: 17/11/2019

Reviz / Revised: 08/12/2019

Kabul / Accepted: 09/12/2019

ÖZ

Bu çalışmada, $e\gamma \rightarrow \nu_e W^-$ sürecinde uyarılmış nötrinonun t-kanalında doğrudan olmayan üretimi araştırılmıştır. Burada $e\gamma \rightarrow \nu_e W^-$ süreci, e^-e^+ (CLIC) çarpıştırıcısının bir alt süreci olarak ele alınmıştır. e^-e^+ sisteminin kütle merkezi enerjisi 3000 GeV ve yıllık ışınık değeri 5000 fb^{-1} alınmıştır. Ancak Compton geri saçılan foton dağılımından dolayı $e\gamma$ çarpışmasının kütle merkezi enerjisi 2733 GeV olmuştur. Tüm hesaplamalarda kompozitlik ölçeği, uyarılmış nötrino kütlelerine eşit kabul edilmiştir. Uyarılmış nötrinolar, Standart Model (SM) leptonları ve ayar bozonları (γ , W ve Z) arasındaki etkileşmeler için efektif akımlar kullanılmıştır. Buna göre sinyal ve aynı son durumu veren ardalanlar için tesir kesiti değerleri elde edilmiştir. Sinyal ve ardalan değerleri arasındaki farklılık SM lagranjyenine eklenen efektif etkileşme terimlerinden kaynaklanmıştır. Deneysel gözlenebilirliğin saptanması için istatistik yöntemler kullanılabilir. Burada yöntem olarak istatistik önem (SS) kullanılmıştır. $SS \geq 3$ kriterine göre uyarılmış spin-3/2 nötrinoların 3000 GeV kütle değerine kadar (bu değer de dâhil) J_1 ve J_2 akımı için %95 güvenilirlik seviyesinde gözlenebileceği sonucuna varılmıştır. İstatistik yöntem kullanılırken son durumdaki W'nun hadronik bozunduğu varsayılmıştır. Bu çalışmada, ayrıca, J_2 akımı kullanılarak serbest bağlaşım parametrelerinin iki-boyutlu kontur grafikleri elde edilmiştir. Buna göre bu parametreler, uyarılmış nötrinoların daha küçük kütle değerlerinde, beklendiği gibi, daha küçük bölgeye sınırlandırılmışlardır. Son olarak, bu çalışma göstermiştir ki, gelecek nesil $e\gamma$ çarpıştırıcıları uyarılmış nötrinoları araştırma potansiyeline sahiptir.

Anahtar Kelimeler-CLIC, $e\gamma$ Çarpışması, Efektif Lagranjyen Yöntemi, Kompozitlik, Uyarılmış Nötrinolar.

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: volkan.cetinkaya@dpu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-7056-3325>)
Fizik Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya

Indirect Production of Excited Spin-3/2 Neutrinos in Photon Induced Reaction

ABSTRACT

In this study, we investigate the indirect production of the excited neutrino in the t-channel in the $e\gamma \rightarrow \nu_e W$ process. Here, the process $e\gamma \rightarrow \nu_e W$ is considered as a subprocess of the e^-e^+ (CLIC) collider. The center-of-mass energy and the integrated luminosity of the e^-e^+ system are taken as 3000 GeV and 5000 fb⁻¹, respectively. However, due to the Compton backscattering photon distribution, the center-of-mass energy of the $e\gamma$ collision is 2733 GeV. In all calculations, the compositeness scale is assumed to be equal to the excited neutrino mass. Effective currents are used for interactions among excited neutrinos, the Standard Model (SM) leptons and gauge bosons (γ , W and Z). Accordingly, the cross-section values have been obtained for the signal and the backgrounds giving the same final state. The difference between the signal and the background values is due to the effective interaction terms added to the SM lagrangian. Statistical methods can be used to determine experimental observability. Statistical Significance (SS) is used as a method here. It is concluded that the excited spin-3/2 neutrinos for the criteria $SS \geq 3$ can be observed at 95% confidence level for J_1 and J_2 currents up to 3000 GeV mass value (including this value). When using the statistical method, it is assumed that W in the final state decays hadronically. In this study, we have obtained two-dimensional contour graphs of free coupling parameters by using J_2 current. Accordingly, these parameters are limited to the smaller region, as expected, at smaller mass values of the excited neutrinos. Finally, this study has shown that the next generation $e\gamma$ colliders have the potential to investigate the excited neutrinos.

Keywords- CLIC, Compositeness, $e\gamma$ Collisions, Effective Lagrangian Method, Excited Neutrinos.

I. GİRİŞ

Parçacık fiziğinin Standart Modeli (SM), temel parçacıkları ve onların birbirleriyle olan etkileşmelerini elektrozayıf ölçeğe kadar başarılı bir biçimde açıklamaktadır. SM'nin pek çok öngörüsü bugüne kadar yapılan deneylerle oldukça uyum içindedir. Bunun yanında, SM ile açıklanamayan problemler halen çözüm beklemeye devam etmektedir. Örneğin, yalnızca deneyle belirlenebilen, temel parçacıkların kütleleri de dâhil, yirmi kadar parametre bu modelle öngörülememektedir. Buna ek olarak kütleçekim kuramı halen bu modele dâhil edilememiştir. Ayrıca, karanlık madde, karanlık enerji olguları ve madde-karşıtmadde asimetrisi de SM ile açıklanamamaktadır. Bu problemlere çözüm önerisi getiren çeşitli SM ötesi modeller kurulmuş ve bazıları yüksek enerjili çarpıştırıcılarda sınanmıştır. Ancak bugüne kadar SM etkileşmeleri ile uyumsuz bir sinyale rastlanmamıştır. Bununla birlikte, kuark ve leptonların bilinen üç ailesi vardır ve fermiyon ailelerinin neden birbirini tekrarladığı SM tarafından açıklanamamaktadır. Bu problemi çözmek amacıyla SM ötesi bir model olan kompozitlik ortaya atılmıştır [1-3]. Bu model, tüm fermiyonların daha temel madde bileşenleri olan preonlardan oluştuğunu söyler. Bu parçacıkların var olduğuna ilişkin bir kanıt, kompozitlik adı verilen bir enerji ölçeğinde, Λ , yeni etkileşmelerin deneysel olarak gözlenmesiyle olacaktır. Uyarılmış durumların ortaya çıkması, bilinen fermiyonların kompozit yapısının doğal bir sonucu olacaktır [4-7]. Böylece leptonların kompozit oldukları varsayılırsa, uyarılmış spin-1/2 leptonlar, üç adet spin-1/2 alt parçacığın [1] ya da spin-1/2 ve spin-0 alt parçacıkların [2] bağlı durumu olarak yazılabilir. Benzer şekilde, kompozit modeller çerçevesinde [8], spin-3/2 lepton bağlı durumlarının da üç adet spin-1/2 alt parçacık [1-3] ile ya da spin-1/2 ve spin-1 alt parçacıklar ile kurulması mümkündür.

Uyarılmış spin-1/2 leptonlar, hadron-hadron, lepton-lepton, lepton-hadron çarpıştırıcılarında ve foton indüklü reaksiyonlarda incelenmiştir [9-29]. Aynı zamanda, uyarılmış spin-3/2 leptonlar da çeşitli çarpışmalarda ele alınmıştır [30-35].

Uyarılmış spin-1/2 nötrinolar için kütle limiti L_3 İşbirliği tarafından, e^+e^- çarpıştırıcısında bu nötrinoların çift üretimiyle, $m^* > 102,6$ GeV olarak belirlenmiştir [36]. H_1 İşbirliği tarafından bu değer daha da artırılmış ve ep çarpıştırıcısındaki tek üretime bakılarak %95 güvenilirlik seviyesinde $m^* > 213$ GeV olmuştur [37]. Son zamanlarda ATLAS İşbirliği uyarılmış nötrinoların 1,6 TeV'den daha büyük kütleyle sahip olmaları gerektiğini açıklamıştır [38]. Bu nötrinolar her ne kadar kütle limiti getirilmişse de uyarılmış spin-3/2 nötrinolar için literatürde henüz böyle bir çalışma yoktur. Bu yüzden spin-3/2 nötrinolar ile yapılan hesaplamalarda da spin-1/2 için getirilen kütle sınırlamalarının dikkate alınması akla yatkın gelmektedir.

Bu çalışma, lepton bazlı bir foton indüklü reaksiyonda, uyarılmış spin-3/2 nötrinonun doğrudan olmayan üretimini içermektedir. Çalışmanın içeriği şu şekildedir: Bölüm II'de uyarılmış nötrinolar için fenomenolojik akımlar ve bozunma genişliklerinin yer aldığı teorik çerçeve ele alınacaktır. Bölüm III'te $e\gamma$ çarpışmasında doğrudan olmayan üretim için sinyal tesir kesitleri ve karşılık gelen ardalan değerleri hesaplanmıştır. Burada, yüksek kütle merkezi enerjili ve yüksek ışıklı gelecek nesil e^+e^- çarpıştırıcısı olan CLIC (Kompakt Lineer Çarpıştırıcı)'in [39-43] $e\gamma$ modu dikkate alınmıştır. Foton dağılımı olarak Compton geri saçılan foton (lazer foton) dağılımı kullanılmıştır. e^+e^- sisteminin 3000 GeV olan kütle merkezi enerjisi fotonun pozitron enerjisinin maksimum %83'ünü almasından dolayı 2733 GeV olarak alınmıştır. Son olarak uyarılmış spin-3/2 nötrino bağlaşımlarının limitlerini veren iki-boyutlu kontur grafikleri elde edilmiştir. Çalışmanın sonuçları (Bölüm IV) göstermiştir ki foton indüklü reaksiyonlar uyarılmış nötrinoların araştırılması için önemli bir potansiyele sahiptir.

I. TEORİK ÇERÇEVE

Bilindiği gibi parçacık fiziğinin Standart Modeli, günümüze kadar yapılan deneylerle uyum içinde kalarak doğayı elektrozayıf ölçekte tasvir etme başarısını göstermiştir. Bununla birlikte TeV ölçeğinin ötesine geçildiğinde bu modelin parçacık fiziğinin son teorisi olamayacağına inanılır. Günümüzde yapılan parçacık fiziği deney sonuçlarının henüz yeni fizik etkilerine bir kanıt oluşturmadığı göz önünde bulundurulursa, bu etkilerin SM'nin efektif alan teorisi genişletmesinde ortaya çıkması akla yatkındır. Bunlar, daha yüksek boyuttan efektif (etkin) operatörlerden oluşur. Efektif lagranjyenler temel SM lagranjyenine eklenecek olan terimlerle elde edilir. Bu terimler SM'de yer almayan parçacıkların bilinen parçacıklarla olan etkileşmelerini içerebilir. Bunun yanında, bu yeni terimler, bilinen parçacıkların SM'de olmayan etkileşmelerinden oluşabilir (anormal etkileşmeler). SM lagranjyenine kıyasla oldukça küçük katkılar veren bu terimler, bu tür etkileşmelerin neden şimdiye kadar gözlenemediğinin en büyük sebebidir. Ne var ki artan çarpışma enerjileri ve ışıklı değerleriyle gelecekte bu tür

etkilerin gözlenmesi öngörülmektedir. Sistemin lagranjyenini yazarken yerel ayar simetrisi, lepton ve baryon sayısı korunumu ve Lorentz değişmezliği özellikleri gibi temel zorunlulukların, eklenecek olan yeni terimlerde de sağlanması son derece önemlidir. Bu terimlerde dikkat edilecek bir nokta da enerji ölçeğidir. Bu ekstra terimler daha yüksek boyuttan operatörlere sahiptir ve bunun sonucu olarak renormalize edilemezler. Böylelikle de yalnızca sınırlandırılmış bir enerji ölçeğinde geçerli olurlar. Bu enerji ölçeği yeni fiziğin başladığı enerji ölçeğinin altında olmalıdır. Doğal birim sisteminde lagranjyen [Enerji]⁴ boyutundadır. Dolayısıyla, yüksek boyutlu operatörlerden oluşan etkileşme terimlerinin boyutunu dengelemek için Λ enerji ölçeği kullanılmalıdır.

Uyarılmış spin-1/2 nötrino, SM leptonları ve ayar bozonları ($V = \gamma, Z, W^\pm$) arasındaki etkileşmeler için efektif akım şu şekilde tanımlanmıştır:

$$J_1^\mu \left(\frac{1}{2} \right) = \frac{g_e}{\Lambda} \bar{u} \left(p, \frac{1}{2} \right) i \sigma^{\mu\nu} q_\nu (1 - \gamma_5) f_V u \left(k, \frac{1}{2} \right) \quad (2.1)$$

Burada, Λ yeni fizik ölçeği; g_e elektromanyetik bağlaşım sabiti ($g_e = \sqrt{4\pi\alpha}$); k, p ve q sırasıyla SM lepton, uyarılmış spin-1/2 nötrino ve ayar bozonunun dörtlü momentumu; f_V ayar bozonu V 'ye karşılık gelen yeni elektrozayıf bağlaşım parametresi ve γ^μ Dirac matrisi olmak üzere $\sigma^{\mu\nu} = i(\gamma^\mu\gamma^\nu - \gamma^\nu\gamma^\mu)/2$ şeklinde tanımlanmıştır. Bir uyarılmış nötrino, üç mümkün bozunma genişliğine sahiptir. Bu bozunum modları, $\nu^* \rightarrow \nu\gamma$ (ışınımsal bozunum), $\nu^* \rightarrow \nu Z$ (yüksüz zayıf bozunum) ve $\nu^* \rightarrow eW$ (yükü zayıf bozunum) şeklindedir. Spin-1/2 nötrinonun bozunma genişliği, SM leptonlarının kütleleri ihmal edilerek, şu şekilde bulunur:

$$\Gamma_1(\nu^{*(1/2)} \rightarrow lV) = \frac{am^{*3}}{4\Lambda^2} f_V^2 \left(1 - \frac{m_V^2}{m^{*2}} \right)^2 \left(1 + \frac{m_V^2}{2m^{*2}} \right) \quad (2.2)$$

Burada $f_V = (f - f')/2$, $f_Z = (f \cot\theta_W + f' \tan\theta_W)/2$ ve $f_W = f/\sqrt{2} \sin\theta_W$ 'dir; θ_W zayıf karışım açısı ve m_V ayar bozonunun kütesidir.

Uyarılmış spin-3/2 nötrino, SM leptonları ve ayar bozonları arasındaki etkileşmeler için iki adet fenomenolojik akım şu şekilde tanımlanmıştır:

$$J_1^\mu \left(\frac{3}{2} \right) = g_e \bar{u}^\mu \left(p, \frac{3}{2} \right) (c_{1V} - c_{1A}\gamma_5) u \left(k, \frac{1}{2} \right) \quad (2.3)$$

$$J_2^\mu \left(\frac{3}{2} \right) = \frac{g_e}{\Lambda} \bar{u}^\lambda \left(p, \frac{3}{2} \right) q_\lambda \gamma^\mu (c_{2V} - c_{2A}\gamma_5) u \left(k, \frac{1}{2} \right) \quad (2.4)$$

Burada $u^\mu(p, 3/2)$ Rarita-Schwinger vektör spinörünü temsil eder [44]. Λ yeni fizik ölçeği; k, p ve q sırasıyla SM lepton, uyarılmış spin-1/2 nötrino ve ayar bozonunun dörtlü momentumudur. c_{iV} ve c_{iA} yeni serbest bağlaşım parametreleridir.

J_1 ve J_2 akımları dikkate alındığında, uyarılmış spin-3/2 nötrinoların $\nu^* \rightarrow \nu\gamma$ bozunma modu için bozunum genişliğini veren ifadeler aşağıdaki gibidir:

$$\Gamma_1(\nu^{*(3/2)} \rightarrow \nu\gamma) = \frac{\alpha}{4} (c_{1V}^2 + c_{1A}^2) m^* \quad (2.5)$$

$$\Gamma_2(\nu^{*(3/2)} \rightarrow \nu\gamma) = \frac{\alpha}{24} (c_{2V}^2 + c_{2A}^2) m^* \left(\frac{m^*}{\Lambda} \right)^2 \quad (2.6)$$

Yükü ($\nu^* \rightarrow eW$) ve yüksüz ($\nu^* \rightarrow \nu Z$) zayıf bozunum modları için bozunum genişlikleri de aşağıdaki gibidir:

$$\Gamma_1(\nu^{*(3/2)} \rightarrow lV) = \frac{\alpha}{48} (c_{1V}^2 + c_{1A}^2) m^* \frac{(1-\kappa)^2}{\kappa} (1 + 10\kappa + \kappa^2) \quad (2.7)$$

$$\Gamma_2(\nu^{*(3/2)} \rightarrow lV) = \frac{\alpha}{48} (c_{2V}^2 + c_{2A}^2) m^* \left(\frac{m^*}{\Lambda} \right)^2 \frac{(1-\kappa)^4}{\kappa} (1 + 2\kappa) \quad (2.8)$$

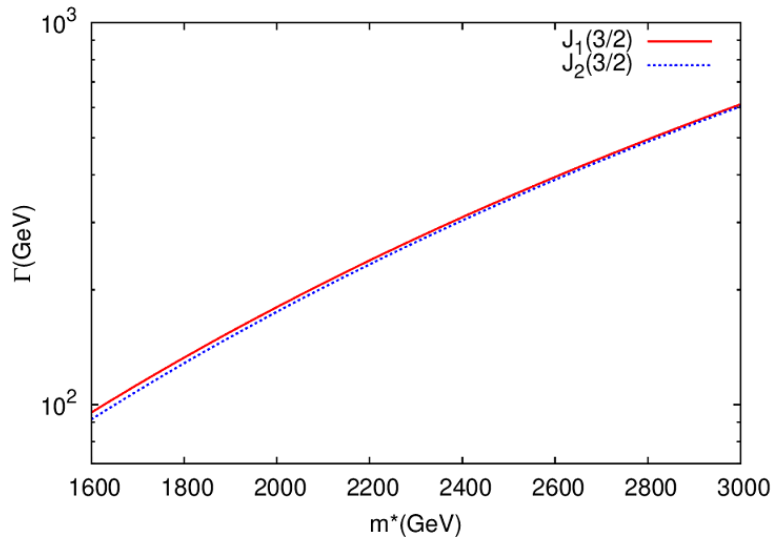
Burada $\kappa = (m_V/m^*)^2$, $V = Z, W$ ve $l = e, \nu$ şeklindedir.

Böylelikle J_1 akımı kullanılarak uyarılmış spin-3/2 nötrinoların her bir kütle değerine karşılık elde edilen dallanma oranları (BR) yüzde olarak Tablo 1’de verilmiştir. Parantez içindeki değerler J_2 akımı ile elde edilen sonuçları göstermektedir. Burada tüm serbest parametreler ($c_{iV}^Y, c_{iA}^Y, c_{iV}^W, c_{iA}^W, c_{iV}^Z, c_{iA}^Z; i = 1, 2$) 0,5 alınmıştır. Görüldüğü gibi uyarılmış nötrinonun en büyük geçiş modu We ’dir.

Tablo 1. Uyarılmış spin-3/2 nötrinoların kütlelerine göre J_1 (J_2) akımlarıyla elde edilmiş dallanma oranları (BR).

m^* (GeV)	%BR (W, e)	%BR (Z, ν_e)	%BR (γ, ν_e)
1600	55,20 (56,10)	43,10 (43,60)	1,64 (0,29)
1800	55,40 (56,20)	43,30 (43,60)	1,20 (0,23)
2000	55,60 (56,20)	43,40 (43,60)	1,00 (0,18)
2200	55,70 (56,20)	43,40 (43,60)	0,80 (0,15)
2200	55,80 (56,20)	43,50 (43,70)	0,70 (0,13)
2400	55,80 (56,20)	43,50 (43,70)	0,70 (0,13)
2600	55,90 (56,20)	43,50 (43,70)	0,60 (0,11)
2800	55,90 (56,20)	43,50 (43,70)	0,55 (0,09)
3000	56,0 (56,20)	43,60 (43,70)	0,40 (0,08)

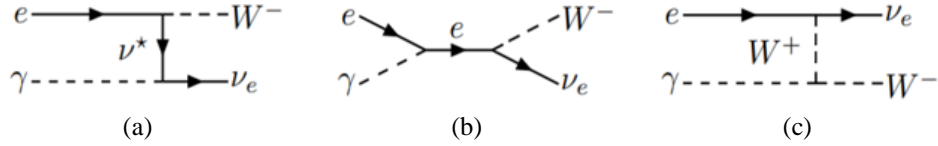
Bununla birlikte farklı iki fenomenolojik akım (J_1 ve J_2) için uyarılmış spin-3/2 nötrinoların kütlelerine bağlı olarak toplam bozunma genişliği Şekil 1’de gösterilmiştir. Burada $\Lambda = m^*$ ve tüm serbest bağlaşım parametreleri 0,5 alınmıştır. Beklendiği gibi kütle arttıkça bozunma genişliği değerleri de artmıştır. Ayrıca kütlelerin yüksek değerlerine doğru farklı iki akımdan kaynaklı eğriler birbirine yaklaşmaktadır.



Şekil 1. Uyarılmış spin-3/2 nötrinoların kütlelerine bağlı toplam bozunma genişlikleri.

II. UYARILMIŞ SPİN-3/2 NÖTRİNOLARIN DOĞRUDAN OLMAYAN ÜRETİMİ

Bu çalışmada, foton indüklü $e\gamma \rightarrow \nu_e W^-$ süreci e^-e^+ çarpışmasındaki bir alt süreci olarak ele alınmış ve t-kanalında ν^* değiş-tokuşu ile uyarılmış spin-3/2 nötrinonun doğrudan olmayan yolla üretimi incelenmiştir. Şekil 2 (a) bu sürecin Feynman diyagramını, (b) ve (c) ise SM ardalan diyagramlarını göstermektedir.



Şekil 2. $e\gamma \rightarrow \nu_e W^-$ sürecinin Feynman diyagramları. (a) sinyel, (b) ve (c) SM ardalan için.

Lineer çarpıştırıcıda enerjik foton demetlerini üretmek için Compton geri saçılan foton dağılımı kullanılmıştır. Compton geri saçılan fotonların spektrumu şu şekildedir [45, 46]:

$$f_y(x) = \frac{1}{g(y)} \left[1 - x + \frac{1}{1-x} - \frac{4}{y(1-x)} + \frac{4x^2}{y^2(1-x)^2} \right] \quad (3.1)$$

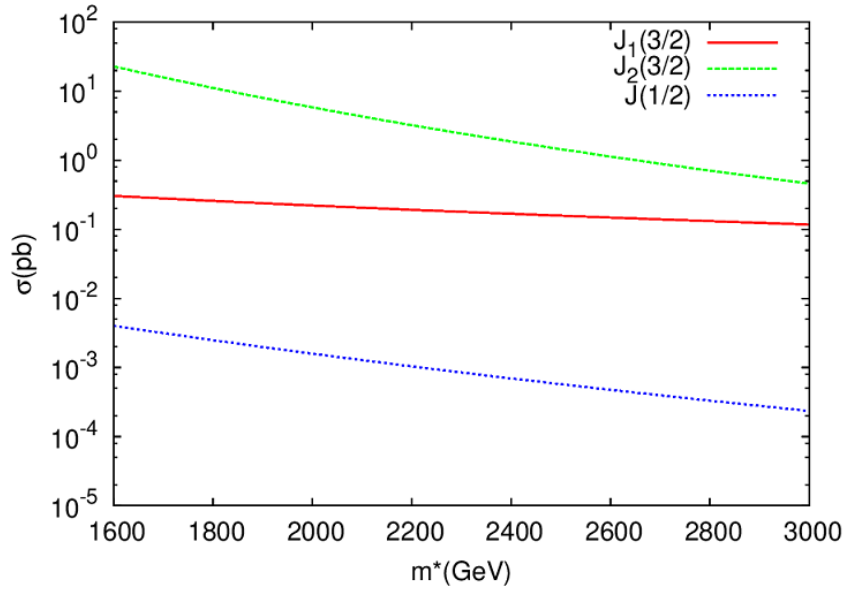
Burada $g(y)$, x , y ve x_{maks} sırasıyla aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$g(y) = \left(1 - \frac{4}{y} - \frac{8}{y^2} \right) \log(y+1) + \frac{1}{2} + \frac{8}{y} - \frac{1}{2(y+1)^2} \quad (3.2)$$

$$x = \frac{E_\gamma}{E_e}, \quad y = \frac{4E_0 E_e}{M_e^2}, \quad x_{maks} = \frac{y}{1+y} \quad (3.3)$$

Burada E_0 ve E_e sırasıyla, gelen lazer fotonunun enerjisi ve Compton geri saçılmasından önce elektron demetinin başlangıç enerjisidir. E_γ ise geri saçılan fotonun enerjisidir. $y=4,8$ olduğunda x 'in maksimum değeri yaklaşık olarak 0,83 olur. Buna göre gelen elektron ya da pozitron, enerjisinin %83'ünü fotona aktarmış olur. Böylece CLIC, e^-e^+ sisteminin kütle merkezi enerjisi $\sqrt{s} = 3000$ GeV, düşünülen $e\gamma$ sistemi için $\sqrt{s} = 2733$ GeV olacaktır. Çalışmadaki tüm hesaplamalarda CalcHEP yüksek enerji fiziği paket programı kullanılmıştır [47-49].

Tesir kesiti değerleri, $e\gamma \rightarrow \nu_e W^-$ süreci için $\sqrt{s} = 2733$ GeV alınarak hesaplanmıştır. Buna göre aynı son durumu veren SM ardalan için bu değer $\sigma_B = 49,7$ pb olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte, her bir ν^* kütle değeri (m^*) dikkate alınarak aynı kütle merkezi enerjisi için sinyel tesir kesitleri elde edilmiştir. Şekil 3, sinyel tesir kesiti değerlerinin uyarılmış nötrino kütlelerine göre grafiğini göstermektedir. Burada üç farklı akım ele alınmıştır; $J(1/2)$, $J_1(3/2)$ ve $J_2(3/2)$. Ayrıca uyarılmış spin-1/2 nötrino için $f = -f' = 1$, uyarılmış spin-3/2 nötrino için $c_{iV}^V = c_{iA}^V = c_{iV}^W = c_{iA}^W = 0,5$ ($i = 1, 2$) değerleri dikkate alınmıştır. Şekil 3'ten görüldüğü gibi, $J_2(3/2)$ akımı için tesir kesiti değerleri, diğer ikisine kıyasla daha yüksektir.



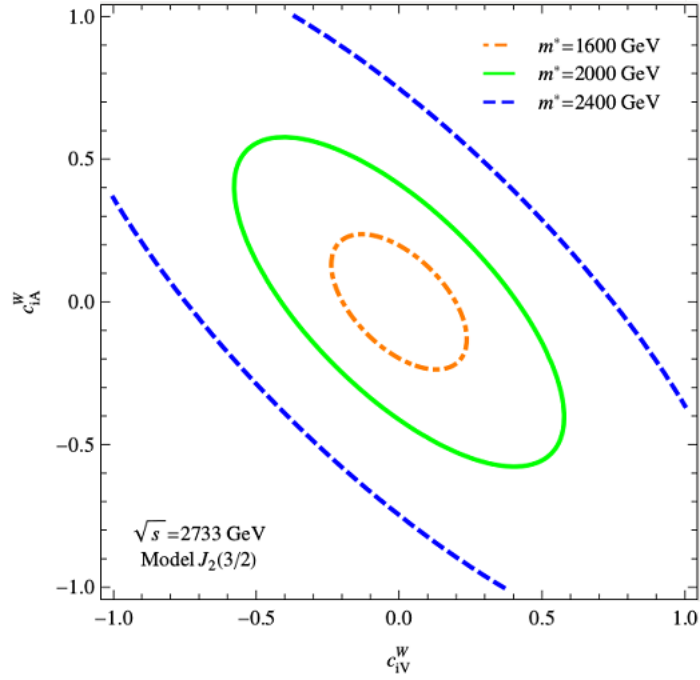
Şekil 3. Uyarılmış nötrino kütlelerine göre tesir kesiti grafiği.

Sinyal tesir kesiti değerleri SM ardalan değerinden sapmalar göstermiştir. Bu sapmalara sebep olan etki efektif lagranjiyendeki yeni etkileşme terimlerinden kaynaklanmıştır. Bu etkilerin deneysel gözlenebilirliğinin saptanması için istatistik analiz yöntemleri kullanılabilir. Bu çalışmada serbest bağlaşım parametrelerinin duyarlılık limitlerinin belirlenebilmesi için aşağıdaki gibi tanımlanan istatistik önem (SS, Statistical Significance) yöntemi kullanılmıştır.

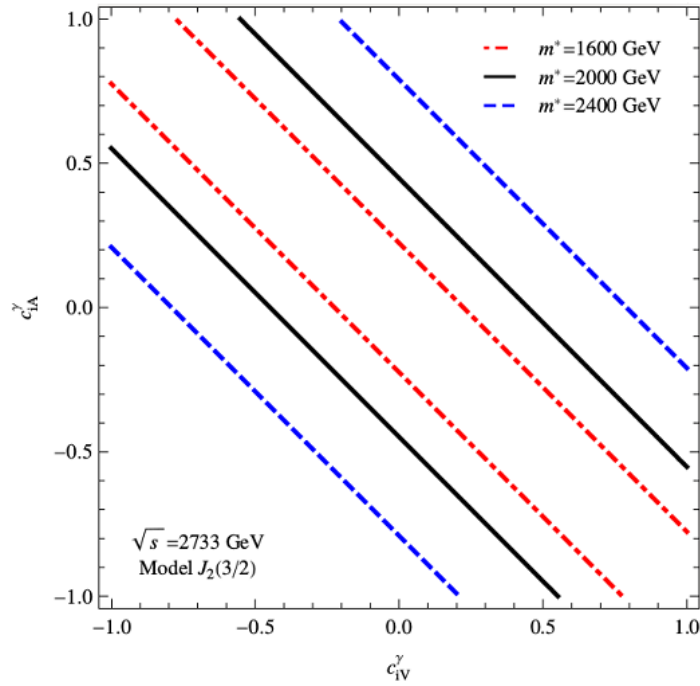
$$SS = \frac{N_S}{\sqrt{N_B}} ; \quad N_S = L_{int} \cdot \sigma_S \cdot BR \cdot \varepsilon, \quad N_B = L_{int} \cdot \sigma_B \cdot BR \cdot \varepsilon \quad (3.4)$$

Burada N_S ve N_B sırasıyla sinyal ve SM ardalan için olay sayıları; L_{int} , yıllık toplanmış (integre edilmiş) ışınlık; σ_S ve σ_B sırasıyla sinyal ve SM ardalan için tesir kesiti; BR , dallanma oranı ve ε , verimlilik olarak tanımlanır.

Serbest bağlaşım parametrelerinin ikili korelasyonu sonucu (-1 ve +1 arasında değişen çeşitli değerler) sinyal tesir kesiti değerleri tekrar elde edilmiş ve %95 güvenilirlik seviyesinde iki-boyutlu kontur grafikleri uyarılmış nötrininonun üç farklı kütle değeri için (1600, 2000 ve 2400 GeV) elde edilmiştir (Şekil 4 ve 5). Bunlar iki parametrenin de aynı anda sınırlandırıldığı durumlardır. Bu grafiklerde yalnızca $J_2(3/2)$ akımı ele alınmış ve $\Lambda = m^*$ eşitliği göz önünde bulundurulmuştur. Örneğin Şekil 4 elde edilirken c_{2V}^W ve c_{2A}^W , -1 ve +1 arasında değişen pek çok değer alınarak tarama yapılmış ve her an iki değere karşılık gelen tesir kesitleri elde edilmiştir. Bu hesaplama yapılırken $c_{2V}^Y = c_{2A}^Y = 0,05$ alınarak bu parametrelerin etkisi oldukça azaltılmıştır. Benzer biçimde, Şekil 5'te de parametreler için tam tersi durum gerçekleşmiştir. Ancak Şekil 5'te eğrilerin kapanmamasının nedeni olarak $c_{2V}^Y = -c_{2A}^Y$ eşitliği gösterilebilir. Bu iki parametre, her ikisinin de aynı, fakat zıt işaretli sayı değerini aldığı anda tesir kesiti değeri sıfır olmaktadır. Her iki grafikte de, beklendiği gibi, uyarılmış spin-3/2 nötrininonun artan kütle değeriyle tesir kesiti değerleri azaldığından duyarlılık limitleri de kötüleşmektedir; yani, limit değerleri büyümektedir. Ayrıca bu grafikler çizilirken iki parametreyi içeren fit fonksiyonları kullanılmıştır. Bununla birlikte, CLIC için $L_{int} = 5000 \text{ fb}^{-1}$, $BR = 0,68$ (W→hadronik) alınmış ve $\varepsilon = 1$ varsayılmıştır.



Şekil 4. İki boyutlu kontur grafiği ($c_{2V}^W - c_{2A}^W$).



Şekil 5. İki boyutlu kontur grafiği ($c_{2V}^Y - c_{2A}^Y$).

Ayrıca, $c_{iV}^Y = c_{iA}^Y = c_{iV}^W = c_{iA}^W = 0,5$ ($i = 1, 2$) sabit değerleri dikkate alınarak SS değerleri iki fenomenolojik akım için hesaplanmıştır (Tablo 2). Burada $\sqrt{s} = 2733$ GeV, $\Lambda = m^*$, $L_{int} = 5000$ fb⁻¹ ve $BR = 0,68$ alınmıştır. $SS \geq 3$ kriteri parçacığın %95 güvenilirlik seviyesinde gözleneceğini işaretler.

Tablo 2. J_1 ve J_2 akımı ve uyarılmış spin-3/2 nötrinoların kütlelerine göre SS değerleri.

m^* (GeV)	SS (J_1)	SS (J_2)
1600	79,9	5978,6
1700	73,2	4101,7
1800	67,4	2879,4
1900	62,3	2055,6
2000	57,7	1493,7
2100	53,7	1102,9
2200	50,1	825,8
2300	46,8	626,5
2400	43,8	481,1
2500	41,1	372,9
2600	38,7	292,2
2700	36,4	231,1
2800	34,4	184,4
2900	32,6	148,2
3000	30,8	120,2

III.SONUÇLAR

Bu çalışmada, $e\gamma$ çarpışmasındaki $\nu_e W$ üretiminde uyarılmış spin-3/2 nötrino sinyalinin t-kanalında doğrudan olmayan üretimi araştırılmıştır. Bunun için Compton geri saçılan foton dağılımı kullanılmıştır. Dolayısıyla tüm hesaplamalarda 2733 GeV kütle merkezi enerjisi ve 5000 fb^{-1} yıllık ışınlık değeri dikkate alınmıştır. Bunun yanında elde edilen tüm sonuçlar için yeni fizik enerji ölçeği, uyarılmış nötrino kütlelerine eşit alınmıştır. Bu hesaplamalarda iki farklı fenomenolojik akım ($J_1(3/2)$ ve $J_2(3/2)$) kullanılmıştır. Uyarılmış nötrinoların değişken kütlelerine karşın serbest bağlaşım parametreleri çalışmanın büyük bir bölümünde sabit ve 0,5 değerinde alınmıştır. Çünkü bu parametrelerin teorik bir öngörüsü yoktur; efektif akımlar bu parametre değerlerini tahmin edememektedir. Çalışma boyunca bu akımlar arasında olabilecek girişimler de göz önünde bulundurulmamıştır. $SS \geq 3$ kriteri dikkate alındığında, 3000 GeV kütle değeri de dâhil, uyarılmış nötrinoların bu kütle değerlerine kadar %95 güvenilirlik seviyesinde doğrudan olmayan üretimi her iki akım için de gözlenebilir. Bunun yanında, bu çalışmada 1600, 2000 ve 2400 GeV uyarılmış nötrino kütle değerleri için serbest bağlaşım parametrelerinin aynı anda sınırlandırıldığı iki-boyutlu kontur grafikleri J_2 akımı için elde edilmiştir. Buna göre, daha küçük kütle değerinde daha çok bölgenin sınırlandırıldığı gözlenmiştir.

Proton-proton çarpışmalarında, çarpışma sonrası protonlar partonlarına ayrışır. Bunun sonucunda çarpışmanın ardalanı büyük ölçüde parton kalıntılarından oluşur. Böylece bu çarpışmalar temiz bir çevresel ortam sağlayamazlar. Genel olarak lepton çarpıştırıcıları, hadron çarpıştırıcılarına nazaran daha temiz bir çevresel ortama; yani, daha temiz çarpışma ardalanına sahiptir. Bu yönüyle de bu çarpışmalar yeni bir parçacığın araştırılmasında son derece önemlidir. Böylece CLIC gibi yüksek ışınlık ve yüksek kütle merkezi enerjisine sahip gelecek nesil lepton çarpıştırıcısı projeleri bu tür araştırmaları yapmak için iyi bir fırsat sunar. Lepton çarpıştırıcılarında normal çalışma modunun yanı sıra foton indüklü reaksiyonlar kendiliğinden ortaya çıkacaktır. Gerek duyulan donanımların kullanılması, bu reaksiyonların, çarpıştırıcının ana modundan ayırt edilebilmesini sağlar. Çalışma sonuçları, CLIC $e\gamma$ modunun uyarılmış spin-3/2 nötrino sinyalini araştırma potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Terazawa, H., Chikashige, Y., & Akama, K. (1977). Unified Model of the Nambu-Jona-Lasinio Type for All Elementary-Particle Forces. *Physical Review D*, 15 (2), 480–487.
- [2] Ne'eman, Y. (1979). Primitive Particle Model. *Physics Letters B*, 82 (1), 69–70.
- [3] Terazawa, H., Yasu'e, M., Akama, K., & Hayashi, M. (1982). Observable Effects of the Possible Sub-structure of Leptons and Quarks. *Physics Letters B*, 112 (4-5), 387–392.
- [4] Renard, F. M. (1983). Excited Quarks and New Hadronic States. *Il Nuovo Cimento A*, 77 (1), 1–20.

- [5] Eichten, E. J., Lane, K. D., & Peskin, M. E. (1983). New Tests for Quark and Lepton Substructure. *Physical Review Letters*, 50 (11), 811–814.
- [6] de Rújula, A., Maiani, L., & Petronzio, R. (1984). Search for Excited Quarks. *Physics Letters B*, 140 (3-4), 253–258.
- [7] Kühn, J., & Zerwas, P.M. (1984). Excited Quarks and Leptons. *Physics Letters B*, 147 (1–3), 189–196.
- [8] Çakır, O., & Ozansoy, A. (2009). Single Production of Excited Spin-3/2 Neutrinos at Linear Colliders. *Physical Review D*, 79 (5).
- [9] Hagiwara, K., Komamiya, S., & Zeppenfeld, D. (1985). Excited Lepton Production at LEP and HERA. *Zeitschrift für Physik C Particles and Fields*, 29 (1), 115–122.
- [10] Belyaev, A., Boos, E., & Pukhov, A. (1992). Study of Excited Neutrino Production in e^+e^- , γe and $\gamma\gamma$ Collisions at TeV Energies. *Physics Letters B*, 296 (3-4), 452 – 457.
- [11] Ginzburg, I. F., & Ivanov, D. Y. (1992). Excited Leptons and Quarks at $\gamma\gamma/\gamma e$ Colliders. *Physics Letters B*, 276 (1-2), 214 – 218.
- [12] Boudjema, F., Djouadi, A., & Kneur, J. L. (1993). Excited Fermions at e^+e^- and ep Colliders. *Zeitschrift für Physik C Particles and Fields*, 57 (3), 425–449.
- [13] boli, O. J. P., Gregores, E.M., Montero, J. C., Novaes, S. F., & Spehler, D. (1996). Excited Leptonic States in Polarized $e-\gamma$ and $e+e-$ Collisions. *Physical Review D*, 53 (3), 1253 – 1263.
- [14] boli, O. J., Lietti, S. M., & Mathews, P. (2002). Excited Leptons at The CERN Large Hadron Collider. *Physical Review D*, 65 (7).
- [15] Boos, E., Vologdin, A., Toback, D. & Gaspard, J. (2002). Prospects of Searching for Excited Leptons During Run II of the Fermilab Tevatron. *Physical Review D*, 66 (1).
- [16] Kirca, Z., Cakir, O., & Aydin, Z. Z. (2003). Production of Excited Electrons at TESLA and CLIC Based e Gamma Colliders. *Acta Physica Polonica B*, 34 (8).
- [17] Cakir, O., Leroy, C., Mehdiyev, R., & Belyaev, A. (2004). Production and Decay of Excited Electrons at the LHC. *The European Physical Journal C*, 32 (supplement 2), 1–17.
- [18] Cakir, O., Yılmaz, A., & Sultansoy, S. (2004). Single Production of Excited Electrons at Future e^+e^- , ep and pp Colliders. *Physical Review D*, 70 (7).
- [19] Cakir, O., Türk Cakir, İ., & Kirca, Z. (2004). Single Production of Excited Neutrinos at Future e^+e^- , ep and pp Colliders. *Physical Review D*, 70 (7).
- [20] Belyaev, A., Leroy, C., & Mehdiyev, R. (2005). Production of Excited Neutrinos at the LHC. *The European Physical Journal C*, 41 (supplement 2), 1–10.
- [21] Acosta, D., Adelman, J., Affolder T. et al. (2005). Search for Excited and Exotic Electrons in the $e\gamma$ Decay Channel in pp Collisions at $\sqrt{s} = 1.96$ TeV. *Physical Review Letters*, 94 (ID 101802).
- [22] Abazo, W. M., Bloom, K., & Snow, G. R. (2008). Search for Excited Electrons in pp Collisions at $\sqrt{s} = 1.96$ TeV. *Physical Review D*, 77 (9).
- [23] Inan, S. C. (2010). Exclusive Excited Leptons Search in Two Lepton Final States at the CERN LHC. *Physical Review D*, 81 (11).

- [24] Ozansoy A. & Billur, A. A. (2012). Search for Excited Electrons Through $\gamma\gamma$ Scattering. *Physical Review D*, 86 (5).
- [25] Köksal, M. (2014). Analysis of Excited Neutrinos at the CLIC. *International Journal of Modern Physics A*, 29 (24).
- [26] Caliskan, A., Kara, S. O., & Ozansoy, A. (2017). Excited Muon Searches at the FCC-Based Muon-Hadron Colliders. *Advances in High Energy Physics*, 2017 (1540243).
- [27] Caliskan, A., (2017). Excited Neutrino Search Potential of the FCC-Based Electron-Hadron Colliders. *Advances in High Energy Physics*, 2017 (4726050).
- [28] Caliskan, A., & Kara, S. O. (2018). Single Production of the Excited Electrons in the Future FCC-Based Lepton-Hadron Colliders. *International Journal of Modern Physics A*, 33 (24).
- [29] Caliskan, A., (2019). Search for Excited Muons at the Future SPPC-based Muon-Proton Colliders. *Acta Physica Polonica B*, 50, 1409-1422.
- [30] Choudhury, S. R., Ellis, R. G., & Joshi, G. C. (1985). Limits on Excited Spin-3/2 Leptons. *Physical Review D*, 31 (9), 2390-2392.
- [31] Spehler, D., 'Eboli, O. J., Marques, G. C., Novaes, S. F. & Natale, A. A. (1987). Looking for Spin-3/2 Leptons in Hadronic Collisions. *Physical Review D*, 36 (5), 1358 - 1362.
- [32] Almeida, F., Martins Simoes, J., & Ramalho, A. (1993). Lepton Production at HERA. *Nuclear Physics B*, 397 (3), 502-514.
- [33] Almeida Jr., F. M. L., Lopes, J. H. Martins Simoes, J. A. & Ramalho, A. J. (1996). Production and Decay of Single Heavy Spin-3/2 Leptons in High Energy Electron-Positron Collisions. *Physical Review D*, 53 (7), 3555 - 3558.
- [34] Cakir, O., & Ozansoy, A. (2008). Search for Excited Spin-3/2 and Spin-1/2 Leptons at Linear Colliders. *Physical Review D*, 77 (3).
- [35] Ozansoy, A., Ari, V., & Cetinkaya, V. (2016). Search for Excited Spin-3/2 Neutrinos at LHeC," *Advances in High Energy Physics*, 2016, (ID 1739027).
- [36] Achard, P., Adriani, O., Aguilar-Benitez, M. et al. (2003). Search for Excited Leptons at LEP. *Physics Letters B*, 568 (1-2), 23 - 34.
- [37] Aaron, F. D. et al. (2008). A Search for Excited Neutrinos in e^+p Collisions at HERA. *Physics Letters B*, 663 (5), 382-389.
- [38] Aad, G., Abbott, B., Abdallah, J. et al. (2015). Search for New Phenomena in Events with Three or More Charged Leptons in pp Collisions at $\sqrt{s} = 8\text{TeV}$ with the ATLAS Detector. *Journal of High Energy Physics*, 2015 (138).
- [39] Accomando, E. et al. (2004). Physics at the CLIC Multi-TeV Linear Collider. *arXiv: hep-ph/0412251 (hep-ph)*, CERN-2004-005.
- [40] Dannheim, D., Lebrun, P., Linssen, L., Schulte, D., Simon, F., Stapnes, S., Toge, N., Weerts, H., & Wells, J. (2012). CLIC e^+e^- Linear Collider Studies. *arXiv: 1208.1402 (hep-ex)*.
- [41] Abramowicz, H, vd. (2013). Physics at the CLIC e^+e^- Linear Collider -- Input to the Snow Mass Process 2013. *arXiv:1307.5288 (hep-ex)*.

- [42] CLIC and CLICdp Collaborations. (2018). The Compact Linear Collider (CLIC) - 2018 Summary Report, *CERN Yellow Rep. Monogr.* 1802, 1-98.
- [43] de Blas, J. et al. (2019). The CLIC Potential for New Physics *arXiv:1812.02093v2 (hep-ph)*.
- [44] Rarita, W., & Schwinger, J. S. (1941). On a Theory of Particles with Half Integral Spin. *Physical Review*, 60 (1).
- [45] Ginzburg, I. F., et al. (1984). Colliding γe and $\gamma\gamma$ Beams Based on Single-Pass e^+e^- Accelerators II. Polarization Effects, Monochromatization Improvement. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 219 (5).
- [46] Telnov, V. I. (1990). Problems in Obtaining $\gamma\gamma$ and γe Colliding Beams at Linear Colliders. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 294 (72) (Sect. A).
- [47] Pukhov, A., Boos, E., Dubinin, M., et al., (2000). CompHEP-a Package for Evaluation of Feynman Diagrams and Integration over Multi-Particle Phase Space. User's Manual for Version 33. <https://arxiv.org/abs/hep-ph/9908288v2>, 08.11.2019
- [48] Pukhov, A. (2009). CalcHEP 2.3: MSSM, Structure Functions, Event Generation, Batches, and Generation of Matrix Elements for Other Packages. <https://arxiv.org/abs/hep-ph/0412191v2>, 08.11.2019
- [49] Belyaev, A., Christensen, N. D., & Pukhov, A. (2013). CalcHEP 3.4 for Collider Physics Within and Beyond the Standard Model," *Computer Physics Communications*, 184 (7), 1729 – 1769.

Araştırma Makalesi - Research Article

Kaldırma Düzeninde Kafes Uygulaması

Mehmet Cemil KALE^{1*}

Geliş / Received: 12/06/2019

Revize / Revised: 10/09/2019

Kabul / Accepted: 02/10/2019

ÖZ

Filtre bankalarında altbant, kaldırma ve altbantın bir parçası olarak kafes düzenleri kullanılmaktadır. Bunların içinden kaldırma düzeni, işareti alt örnekleme için daha önce yaparak aritmetik işlem sayısını yarı yarıya indirdiği için daha avantajlıdır. Ancak, kafes tekniği kaldırma düzeninde kullanılmamaktadır. Bu makalede anlatılan araştırmada, filtre bankaları için kaldırma düzeninde kafes uygulaması geliştirilmiştir. Mükemmel geri oluşturulma için tüm koşullar ele alınmış ve detaylıca açıklanmıştır. Geliştirilen düzen 4 test resmi üzerinde denenmiş ve geleneksel kafes düzenine göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler- Kafes Düzeni, Kaldırma Düzeni, Filtre Bankaları

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: mckalemail.com(<https://orcid.org/0000-0003-4932-1713>)
Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Eskişehir Meslek Yüksekokulu, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Lattice Application on the Lifting Scheme

ABSTRACT

In the filter banks, subband scheme, lifting scheme and as a part of the subband scheme, the lattice scheme are used. Among these, lifting scheme has the advantage of decreasing the arithmetic operations by half, because it downsamples the signal first. However, lattice is not used in the lifting scheme. In the research described in this article, lattice application for filter banks on the lifting scheme has been developed. Also, the constraints for the perfect reconstruction are given in detail. The performance of the new scheme is tested on 4 test images and better results are obtained compared to the traditional lattice scheme.

Keywords- Lattice Scheme, Lifting Scheme, Filter Banks

I. GİRİŞ

İşaret işleme uygulamalarında en yaygın filtre bankası tekniklerinden birisi dörtlü ayna filtre (DAF) tekniğidir. Bu teknikte, analiz kısmında işaretler filtreleme ve alt örnekleme işlemleri sonrası iki ayrı parçaya ayrılır ve sentez kısmında bu parçalar filtreleme ve üst örnekleme işlemlerinden geçirilerek işaret yeniden oluşturulur. Mükemmel geri oluşturma, DAF bankaları alanının en önemli şartıdır. DAF bankaları, geleneksel altbant düzeni, kaldırma düzeni ve altbant düzeninin bir parçası olan kafes düzenleri gibi teknikleri içermektedir.

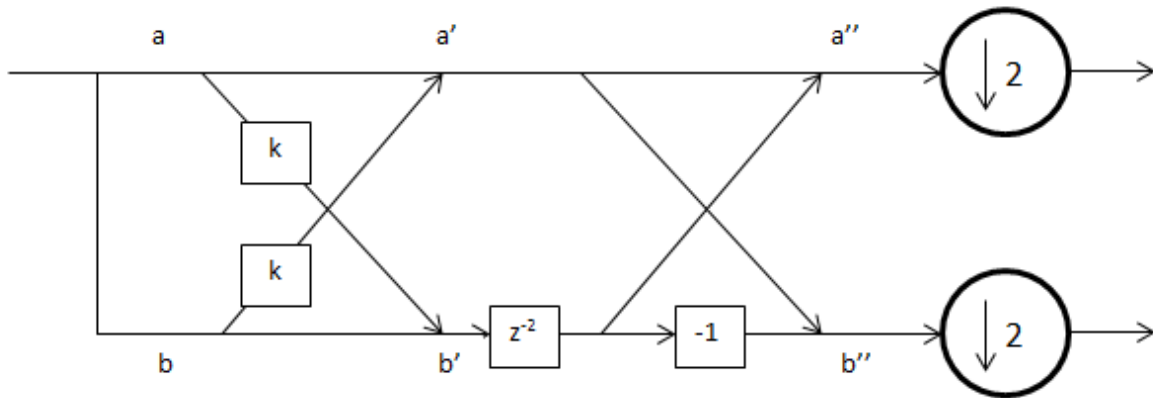
DAF tekniği, bir örtüşme engelleme metodu olarak Nussbaumer tarafından ortaya atılmış ve çeşitli araştırmacılar tarafından geliştirilmiştir [1-5]. Bu araştırmaları, M kanallı filtre bankalarının genel teorisiyle ilgili çalışmalar takip etmiştir [6-14]. Filtre bankalarının yaygın kullanım alanlarından birisi de dikgen ve çift dikgen dalgacık dönüşüm teknikleridir.

Kaldırma düzeni etkin olarak çift dikgen dalgacık dönüşümlerinde kullanılmaktadır [15-23]. Öte yandan, geleneksel kafes yapısı, 2 kanallı DAF bankalarında uygulanmaktadır ve bir altbant filtre bankası uygulamasıdır [24-25]. Kafes yapısının avantajı sade işlemlerden oluşmasıdır. Geleneksel kafes yapısı altbant düzeninde uygulanırken, kaldırma düzeninde uygulanmamaktadır. Bu araştırmada yeni bir çalışma olarak kafes yapısı, kaldırma düzenine uyarlanmaktadır. Bu araştırmadan önce kaldırma düzeninde kafes yapısı uygulanmamıştır. Bu yeni düzende kafes yapısı kaldırma düzenine uyarlanırken, mükemmel geri oluşturma koşulları göz önüne alınacaktır. Ancak belirtilmelidir ki, bu makalede öne sürülen yeni yapı, bir dalgacık dönüşümü değil, bir filtre bankasıdır.

Makale, Bölüm 2' de geleneksel kafes yapısı anlatılarak devam edecektir. Geleneksel kafes yapısının ardından, ilk defa bu araştırmada tasarlanmış kaldırılmalı kafes yapısı Bölüm 3' te tanıtılacaktır. Bölüm 4' te ise bu çalışmada geliştirilmiş olan kaldırılmalı kafes düzeninin yapısı ve çalışma koşulları irdelenecektir. Son olarak da sonuç kısmında deneysel sonuçlar verilerek çalışmanın katkıları tartışılacaktır.

II. GELENEKSEL KAFES YAPISI

Geleneksel kafes yapısı dörtlü ayna filtreler için tasarlanmıştır [24-25]. Bu yapının analiz kısmı Şekil 1' de gösterilmektedir [24-25].

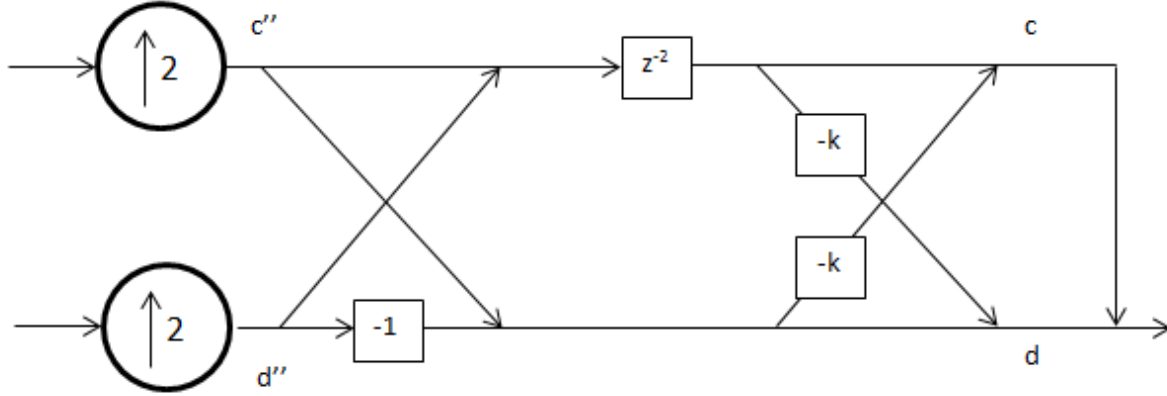


Şekil 1. Geleneksel kafes yapısının analiz kısmı

Yukarıdaki Şekil 1' de, a , a' , a'' , b , b' ve b'' düğüm noktalarını belirlemek için kullanılan değişkenlerdir. Öte yandan k ise bir skalar çarpım elemanıdır. Şekilde görüldüğü üzere, işaret önce $[a, b]$ ve $[a'', b'']$ düğümleri arasında bir filtreleme işleminden geçerken, $[a''', b''']$ düğümü sonrasında filtrelenmiş işaretlerin alt örnekleme yapılmaktadır. Kafes yapısının avantajı, şekilde görüldüğü üzere, basit skalar

çarpımlardan (k ya da -1) ve geciktirmelerden (z^{-2}) oluşmasıdır. Bu nedenle kafes yapısının gerçekleştirilmesi son derece kolaydır.

Geleneksel kafes yapısının sentez kısmı ise Şekil 2' de gösterilmektedir [23-24].



Şekil 2. Geleneksel kafes yapısının sentez kısmı

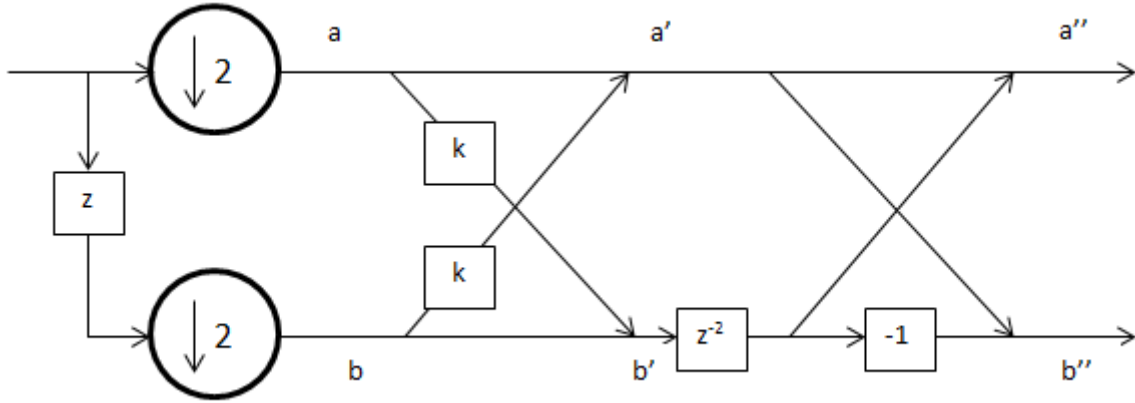
Yine, bu şekilde c , c'' , d ve d'' düğüm noktaları iken k skalar çarpım elemanıdır. İşaretlere [c'' , d''] düğümünden hemen önce üst örnekleme yapılmasının ardından, işaretler [c'' , d''] ve [c , d] düğümleri arasındaki filtrelerden geçirilerek toplanmakta ve mükemmel geri oluşum tamamlanmaktadır [24-25].

Şekil 1 ve 2 göstermektedir ki, kafes yapısı aslında altbant filtreleri ile işaretin ayrıldığı bir altbant uygulamasıdır. Bu araştırma, kafes yapısını, filtrelemelerin önce yapıldığı bir altbant modeli olarak değil de, alt örneklemenin önce yapıldığı bir kaldırma modeli olarak tasarlamayı amaçlamaktadır.

III. KALDIRMALI KAFES YAPISI

Kaldırma düzeni bir dalgacık tasarım tekniği olmasının yanı sıra bir dalgacık dönüşüm tekniğidir. Kaldırma düzeninde bir işaret, iki parçaya ayrılarak (işaret ve aynı işaretin 1 birim geciktirilmiş halinin alt örnekleme yapılarak) filtreleme işlemlerinden geçirilir. Bu düzende işlemler genelde basit kaydırma ve toplama işlemleridir. Kaldırma düzeninin tercih edilmesinin ana nedeni, alt örneklemenin önce yapılması sebebiyle aritmetik işlemlerin yarıya azalmasıdır [15-17].

Kaldırılmalı kafes yapısının analiz kısmı Şekil 3' te gösterilmektedir. Bu modelde, alt örnekleme önce yapılarak, işaret bir fermuar gibi ikiye ayrılmaktadır.



Şekil 3. Kaldırmalı kafes yapısının analiz kısmı

Şekil 3' e dikkatli bakıldığında, filtreleme işlemlerinden önce, işarete, yukarıdaki branşta alt örnekleme uygulandı ve işaretin çift elemanlarının ($n=0, 2, 4, \dots$) alındığı görülecektir (Düğüm a). Yine aynı şekilde, bir kaydırmanın (z) ardından, işarete alt branşta alt örnekleme uygulanmış ve bu sefer de işaretin tek elemanları ($n=1, 3, 5, \dots$) alınmıştır (Düğüm b). Artık işlenen işaretler çift ve tek olarak ayrılmıştır. İşaretlerin boyutu yarı yarıya düşmüştür ve bu da aritmetik işlemleri yarı yarıya düşürecek [15-17].

Eşitlikler 1 ve 2 yardımıyla analiz kısmının çok fazlı matrisi bulunabilir.

$$\begin{bmatrix} a' \\ b' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & k \\ k & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$\begin{bmatrix} a'' \\ b'' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & z^{-2} \\ 1 & -z^{-2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a' \\ b' \end{bmatrix} \quad (2)$$

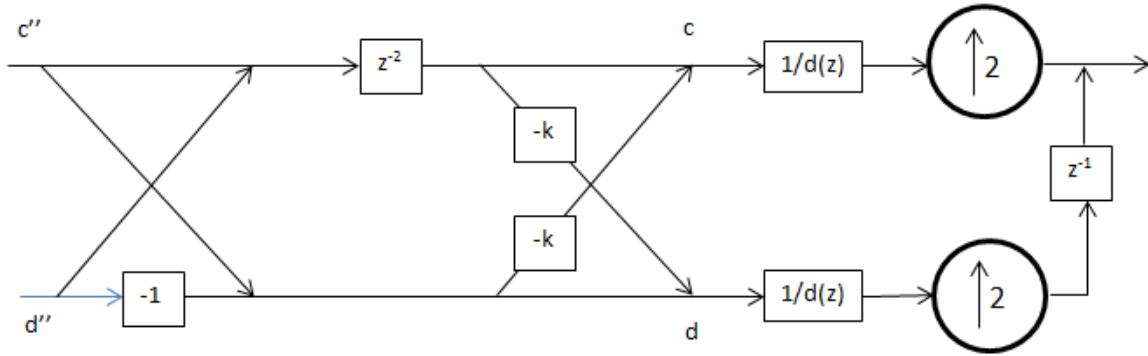
Eşitlikler 1 ve 2 birleştirilerek kaldırmalı kafes yapısının analiz safhası çok fazlı matrisi aşağıda Eşitlik 3' te gösterilmektedir.

$$\begin{bmatrix} a'' \\ b'' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 + kz^{-2} & k + z^{-2} \\ 1 - kz^{-2} & k - z^{-2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \quad (3)$$

Mükemmel geri yapılandırma için işler bir sentez oluşturmak gerekmektedir. Sentez kısmının çok fazlı matrisi, analiz safhasının çok fazlı matrisinin tersidir [15-17]. Sentez çok fazlı matrisinin, analiz çok fazlı matrisinin tersi olması, mükemmel geri yapılandırma için yeterli bir koşuldur [15-17]. Bu nedenle, sentez elde edebilmek için analiz safhasının çok fazlı matrisinin tersinin alınabilmesi gerekmektedir. Çok fazlı analiz matrisinin tersinin alınabilmesi için, bu matrisin determinantının 0 ' dan farklı olması gerekmektedir. Bu matrisin determinantı Eşitlik 4' te gösterilmektedir.

$$\det \left(\begin{bmatrix} 1 + kz^{-2} & k + z^{-2} \\ 1 - kz^{-2} & k - z^{-2} \end{bmatrix} \right) = 2(k^2 - 1)z^{-2} \quad (4)$$

Yukarıdaki eşitliklerden yola çıkarak sentez safhasının yapısı Şekil 4' te sergilenmekte ve sentez safhasının çok fazlı matrisi ise Eşitlik 5' te gösterilmektedir.



Şekil 4. Kaldırmalı kafes yapısının sentez kısmı

$$\begin{bmatrix} c \\ d \end{bmatrix} = \frac{1}{2(k^2-1)z^{-2}} \begin{bmatrix} k - z^{-2} & -k - z^{-2} \\ -1 + kz^{-2} & 1 + kz^{-2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c'' \\ d'' \end{bmatrix} \quad (5)$$

Şekil 4' te $d(z)$, analiz çok fazlı matrisinin determinantından gelen etkidir. Burada, $d(z) = 2(k^2 - 1)z^{-2}$ olarak tanımlanmaktadır. Her koşulda $1/d(z)$ filtresinin kutupları $|z|=1$ dairesinin içerisinde kalacağından bu sistem kararlıdır.

IV. KAFES YAPISI TASARIM KOŞULLARI

Kafes yapısının genel bir çerçevede tasarım kuralları iyi belirlenmelidir. Her zaman z^{-2} ' lik bir geciktirici kullanılmayabilir. Şekiller 1-4' te bulunan z^{-2} geciktiricisi yerine bir sonlu dürtü tepkisi filtresi olarak $N(z)$ kullanılabilir. Şekil 3-4' teki z^{-2} , $N(z)$ ile değiştirildiğinde ve Eşitlikler 6 ve 7 kullanıldığında,

$$\begin{bmatrix} a' \\ b' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & k \\ k & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$\begin{bmatrix} a'' \\ b'' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & N(z) \\ 1 & -N(z) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a' \\ b' \end{bmatrix} \quad (7)$$

tasarlanan bu genel kafes yapısının çok fazlı analiz matrisi aşağıda, Eşitlik 8' de gösterilmektedir.

$$\begin{bmatrix} a'' \\ b'' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 + kN(z) & k + N(z) \\ 1 - kN(z) & k - N(z) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \quad (8)$$

Mükemmel yeniden yapılandırma için, yani analiz safhası çok fazlı matrisin tersinin alınabilmesi için, analiz çok fazlı matrisinin determinantının 0' dan farklı olması gerekmektedir. Bu determinant aşağıda Eşitlik 9' da gösterilmektedir.

$$\det \begin{bmatrix} 1 + kN(z) & k + N(z) \\ 1 - kN(z) & k - N(z) \end{bmatrix} = 2(k^2 - 1)N(z) \quad (9)$$

Analiz çok fazlı matrisinin tersi olan sentez kısmının çok fazlı matrisi ise aşağıda, Eşitlik 10' da gösterilmektedir.

$$\begin{bmatrix} c \\ d \end{bmatrix} = \frac{1}{2(k^2-1)N(z)} \begin{bmatrix} k - N(z) & -k - N(z) \\ -1 + kN(z) & 1 + kN(z) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c'' \\ d'' \end{bmatrix} \quad (10)$$

Bu sentez modelinin gerçekleştirilebilmesi, başka bir dille sistemin kararlı olabilmesi için $N(z)$ filtresinin sıfırlarının $|z|=1$ dairesinin içerisinde kalması gerekmektedir. Sistemin kararsız olması durumunda, işaret yeniden yapılandırma aşamasında istenmeyen noktalara gidebileceğinden (örneğin işaretin sonsuza doğru

yükselmesi gibi), sistemin kararlı olması yüksek önem gerektirmektedir. Özetle kararsız sistemlerde mükemmel yeniden yapılanma sağlanamaz.

V.SONUÇ

Filtre bankalarında istenen, alt branşta yani yüksek bantta çıkan işaretin varyansının düşük olmasıdır. Çeşitli test resimleri için yüksek bant (alt branş) ve düşük bant (üst branş) varyansları Tablo 1 ve 2' de gösterilmektedir. Bu deneylerde, filtre bankası, resimlerin satırlarına uygulanmıştır.

Tablo 1. Düşük bant işaretlerin varyansları

	Kafes Düzeni (k=1)	Kaldırılmalı Kafes Düzeni (k=0.2)
Barbara	42336	15387
Biberler	45700	16027
Elaine	34121	11979
Lenna	43004	14995

Tablo 2. Yüksek bant işaretlerin varyansları

	Kafes Düzeni (k=1)	Kaldırılmalı Kafes Düzeni (k=0.2)
Barbara	2473	1421
Biberler	1188	977
Elaine	831	853
Lenna	1559	1276

Tablo 2' de görüldüğü üzere k sabiti %80 azaltılarak yüksek bant parçada daha iyi sonuçlar (daha düşük varyans) elde edilmektedir. Bu modelde $N(z) = z^{-2}$ kullanılmıştır. Kaldırma yapısının bir diğer önemli avantajı ise, bu düzende filtre bankası işleminden önce, işaret bir fermuar gibi iki ayrı parçaya bölünmektedir [15-17]. Bunun sonucu olarak da işlem adedi yarı yarıya azaltılmaktadır. Bu nedenle bu metodun geleneksel kafes yapısından daha hızlı bir teknik olduğu da belirtilebilir.

Bu çalışmada, altbant düzeninde kullanılan kafes yapısının, aritmetik işlemleri yarı yarıya indiren kaldırma yapısında kullanılması anlatılmıştır. Kaldırma düzeninde, çok fazlı analiz matrisiyle dönüşüm yapmak öne çıkmaktadır. Bu düzende, analiz çok fazlı matrisinin tersi ise sentez safhasının çok fazlı matrisidir. Bu nedenle, matrislerin tersinin alınabilmesi gerekmektedir. Matrislerin tersinin alınabilmesi de tüm sorunları çözmektedir. Bu matrislerin determinantları, matrislerin tersinde payda etkisi göstermektedir. Bu yüzden analiz çok fazlı matrisinin determinantının sıfırlarının (veya sentez safhası çok fazlı matrisinin kutuplarının) $|z|=1$ dairesinin içerisinde kalması ve sistemin daima kararlı olması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Nussbaumer, H. J. (1981). Pseudo QMF filter bank., *IBM Tech. Disclosure Bulletin.*, 24, 3081-3087.
- [2] Rothweiler, J. H. (1983). Polyphase Quadrature Filters, a New Subband Coding Technique. Proceedings of the IEEE International Conference on ASSP, 1983, Boston MA, 1980-1983.
- [3] Chu, P.L. (1985). Quadrature Mirror Filter Design for an Arbitrary Number of Equal Bandwidth Channels. *IEEE Transactions on Acoustics, Speech and Signal Processing.*, vol. ASSP-33, 203-218.

- [4] Masson, J. & Picel, Z. (1985). Flexible Design of Computationally Efficient Nearly Perfect QMF Filter Banks. Proceedings of the IEEE International Conference on ASSP, 1985, Tampa FL, 14.7.1-14.7.4.
- [5] Cox, R. V. (1986). The Design of Uniformly and Nonuniformly Spaced Pseudo QMF. *IEEE Transactions on Acoustics, Speech and Signal Processing*, vol. ASSP-34, 1090-1096.
- [6] Ramstadt, T. A. (1984). Analysis/Synthesis Filter Banks with Critical Sampling. International Conference on Digital Signal Processing. 1984. Florence.
- [7] Smith, M. J. T. & Barnwell, III, T. P. (1985). A Unifying Framework for Analysis/Synthesis Systems Based on Maximally Decimated Filter Banks, Proceedings of the IEEE International Conference on ASSP, Tampa FL, 521-524
- [8] Vetterli, M. (1985). Splitting a Signal into Subsampled Channels Allowing Perfect Reconstruction, Proc. IASTED Conf. Appl. Signal Proc., 1985, Paris.
- [9] Princen, J. P. & Bradley, A. P. (1986). Analysis/Synthesis Filter Bank Design Based on Time Domain Aliasing Cancellation, *IEEE Transactions on Acoustics, Speech and Signal Processing*, vol. ASSP-34, 1153-1161.
- [10] Wackershruther, G. (1986). Some New Aspects of Filters for Filter Banks. *IEEE Transactions on Acoustics, Speech and Signal Processing*, vol. ASSP-34, 1182-1200.
- [11] Vaidyanathan P. P. (1987). Theory and Design of M-Channel Maximally Decimated Quadrature Mirror with Arbitrary M, Having Perfect Reconstruction Property. *IEEE Transactions on Acoustics, Speech and Signal Processing*, Vol. ASSP-35, 476-492.
- [12] Vaidyanathan P. P. (1987). Quadrature Mirror Filter Banks, M-Band Extensions and Perfect Reconstruction Techniques. *IEEE ASSP magazine*, vol 4, 4-20.
- [13] Nguyen T. Q. & Vaidyanathan P. P. (1988). Two Channel Perfect Reconstruction FIR QMF Structures which Yield Linear Phase FIR Analysis and Synthesis Filters. *IEEE Transactions on Acoustics, Speech and Signal Processing*, vol. ASSP-38, 676-690.
- [14] Viscito & Allebach (1988). The Design of Tree Structured M-channel filter banks using Perfect Reconstruction Filter Blocks. Proceedings of the IEEE International Conference on ASSP, New York, 1475-1478.
- [15] Sweldens, W. (1996) The Lifting Scheme: A Custom-Design Construction of Biorthogonal Wavelets. *Applied and Computational Harmonic Analysis*, 3(2), 186-200.
- [16] Sweldens, W. (1997). The lifting scheme: A construction of second generation wavelets. *SIAM J. Math. Anal.*, 29(2), 511-546.
- [17] Daubechies I. & Sweldens W. (1998). Factoring wavelet transforms into lifting steps, *Journal of Fourier Analysis and Applications*, 4(3), 247-269.
- [18] Gerek, Ö. N. & Cetin, A. E. (2000). Adaptive polyphase subband decomposition structures for image compression. *IEEE Transactions on Image Processing*, 9(10), 1649-1660.
- [19] Gerek, Ö. N. & Cetin, A. E. (2006). A 2-D orientation- adaptive prediction filter in lifting structures for image coding. *IEEE Transactions on Image Processing*, 15(1), 106-111.
- [20] Habiboglu Y. H., Kose K., & Cetin A. E. (2011) Fractional wavelet transform using an unbalanced lifting structure, Proc. SPIE 8058, Independent Component Analyses, Wavelets, Neural Networks, Biosystems, and Nanoengineering IX, 805805.

- [21] Keskin F. & A. E. Cetin A. E. (2011). Directionally selective fractional wavelet transform using a 2-D non-separable unbalanced lifting structure. In: E. Salerno, A. E. Cetin, O. Salvetti (eds) Computational Intelligence for Multimedia Understanding. MUSCLE 2011. Lecture Notes in Computer Science, vol 7252. Springer, Berlin, Heidelberg
- [22] Kale, M. C., Atac, G., & Gerek, Ö. N. (2016), A Biorthogonal Wavelet Design Technique using Karhunen-Loeve Transform Approximation, *Digital Signal Processing*, 51(4), 202-222.
- [23] Kale M. C. (2016). A general biorthogonal wavelet based on Karhunen-Loeve transform approximation, *Signal, Image and Video Processing*, 10(4), 791-794.
- [24] Tran T. D., de Queiroz R. L. & Nguyen T. Q. (2000). Linear-phase perfect reconstruction filter bank: lattice structure, design, and application in image coding, *IEEE Transactions on Signal Processing*, 48(1), 133-147.
- [25] Vaidyanathan P. P. (1993). Multirate Systems and Filter Banks, Prentice Hall.

Araştırma Makalesi - Research Article

Jaynes-Cummings Modelinde Çiftlenim Sabitinin Kuantum Tahmini

Durgun DURAN^{1*}

Geliş / Received: 14/10/2019

Revize / Revised: 25/11/2019

Kabul / Accepted: 06/12/2019

ÖZ

Vazgeçilmez avantajlarıyla birlikte, kuantum Fisher bilişimi (QFI), bilinmeyen bir parametrenin değerini belirlemek ve çözünlük hassasiyetini geliştirmek için anahtar özkaynaklardır. Bu çalışmada, biri Jaynes-Cummings kovuğunda diğeri ise tamamen izole edilmiş, uzaysal olarak ayrılmış iki atomun çiftlenim sabitine ilişkin olarak QFI dinamikleri incelenecek ve QFI'nın, en uygun tahmin için kuantum Cramér-Rao sınırı doyurulacak şekilde parametreler ayarlanarak maksimize edilebileceği gösterilecektir..

Anahtar Kelimeler- Kuantum Parametre Tahmini, Kuantum Fisher Bilişimi, Jaynes-Cummings Modeli

^{1*} Corresponding author: durgun.duran@bozok.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-9458-3715>)
Physics Department, Yozgat Bozok University, Atatürk Avenue, 7. Km, 66100, Yozgat, Turkey

Quantum estimation of coupling constant in Jaynes-Cummings model

ABSTRACT

With its indispensable advantages, quantum Fisher information (QFI) is the key resources to determine the value of an unknown parameter and to enhance the precision of resolution. In the present paper, the QFI dynamics with respect to coupling constant of two spatial-separated atoms, one of them in Jaynes-Cummings cavity and the other isolated completely are investigated and it will be shown that the QFI is maximized by adjusting parameters so that quantum Cramér-Rao bound is saturated for the optimal estimation.

Keywords- Quantum Parameter Estimation, Quantum Fisher Information, Jaynes-Cummings Model

I. INTRODUCTION

Quantum mechanics is a probabilistic theory and the intrinsically stochastic nature of measurements ultimately limits the achievable precision. When considering classical probes independently sensing a physical parameter, such as phase or frequency, the maximum attainable precision follows the standard limit (SL), say $1/\sqrt{N}$, where N is the number of probes [1-3]. In turn, it was shown that quantum entanglement allows one to achieve the Heisenberg limit in precision ($1/N$) which gives a quadratic improvement compared to classical approaches. These precision limits apply to both single-shot protocols as well as protocols utilizing many repetitions. Still, it remains unclear to what extent such an improvement can be harnessed in practice under non-idealized conditions.

Characterization of the important features of quantum systems and many tasks that cannot be accomplished in a classical way are the aim of quantum information theory. It is necessary to determine the value of quantities that cannot be reached directly due to experimental impediments. This also applies to related quantities such as entanglement measure, phase, the coupling constants of interactions, temperature, which cannot correspond to any quantum observable.

Parameter estimation plays a crucial role in quantum information theory [1-3]. In this field, determining the value of an unknown parameter that encoded the quantum system is the main task and enhancing the resolution accuracy is the main goal. In this present study, we interest in the problem of estimating the coupling constant of the Jaynes-Cummings (JC) Hamiltonian which cannot classically accessible [4] and investigate the behavior of the quantum Fisher information (QFI) [5-8] of a system consisting of a two-qubit in which one of them interacts with a single-mode quantized radiation field. In particular, this system is suitable for the achievement of some quantum communication tasks since it includes a stationary qubit whose dimension is two and a qudit that quantifies a d -dimensional system [9-11]. In this context, the characterization and dynamics of the parameter estimation are provided by the Fisher information (FI) which represents an infinitesimal distance between different probability distributions and it gives the ultimate precision accessible by a quantum estimator called as unbiased via the Cramér-Rao bound (CRB) [5, 12-16]. Its quantum counterpart, QFI is a measure of the degree of distinguishability of a quantum state from its neighbors and it gives an ultimate bound to the precision on the estimation that is allowed by the laws of quantum mechanics. Particularly, QFI provides a good boundary to distinguish each member of the family of different probability distributions. In the quantum estimation theory, the optimal measurement can be found for problems in which the interested quantity is not directly accessible using the quantum mechanical tools in case of the quantum systems and then the quantum Cramér-Rao bound (QCRB) can be established to attain the lower bound imposed by QFI [14-15].

We first construct the probe state prepared in a Fock state or number state that defines any state of the Fock space with a well-defined number of particles in each state and a generic pure state with two 2-qubit states which are in a maximally entangled. We address the overall estimation properties by evaluating the QFI for the whole system undergone the JC evolution. We also focus on the two-qubit subsystem obtained as the partial trace over the cavity and evaluate the QFI of the corresponding reduced density matrix to identify how much quantum information about the parameter to be estimated is contained in the subsystem. Finally, we investigate the dynamics of QFI between each atom and the field.

II. QUANTUM FISHER INFORMATION

An essential goal of the quantum parameter estimation is to archive the best observable. For example, to estimate the true value of parameter θ if the quantum system is in one state of the family $\{\rho_\theta\}$, an observable $\tilde{\theta}$ is called to be the unbiased estimator. Therefore, the expectation value of the estimator should satisfy $Tr(\tilde{\theta}\rho_\theta) = \theta$ and the unbiased estimator $\tilde{\theta}$ is not unique in general. We can quantify how a quantum state can accurately measure an unknown parameter with the QFI associated with the QCRB. QFI is defined as [6, 14, 15]

$$F(\rho_\theta) = Tr(\rho_\theta L^2) \quad (1)$$

where ρ_θ is the density matrix of the system encoded by parameter θ , θ is the parameter to be estimated and L is the symmetric logarithmic derivation given by [14-17]

$$\partial_{\theta}\rho_{\theta} = \frac{\rho_{\theta}L + L\rho_{\theta}}{2} \quad (2)$$

The QCRB has been formulated in which the bound is asymptotically archived by the maximum likelihood estimator as well as the classical theory [14, 15]

$$\Delta^2\theta \geq \frac{1}{NF(\rho_{\theta})} \quad (3)$$

where $\Delta^2\theta$ is the variance or error in the parameter θ and N is the number of independent measurements which repeated. The inequality (3) describes the principally smallest possible uncertainty in the estimation of value of parameter. Given the spectral decomposition of the density operator which is dependent on the parameter θ

$$\rho_{\theta} = \sum_{i=1}^s \lambda_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad (4)$$

where λ_i and $|\psi_i\rangle$ are respectively the parameter-dependent eigenvalues and eigenstates of ρ_{θ} and s is the dimension of the support set of ρ_{θ} , i.e. $s = \dim[\text{supp}(\rho_{\theta})]$, QFI for density matrices with arbitrary ranks can be expressed by [18-22]

$$F(\rho_{\theta}) = \sum_{i=1}^s \frac{(\partial_{\theta}\lambda_i)^2}{\lambda_i} + \sum_{i=1}^s 4\lambda_i \langle\partial_{\theta}\psi_i|\partial_{\theta}\psi_i\rangle - \sum_{i \neq j=1}^s \frac{8\lambda_i\lambda_j}{\lambda_i + \lambda_j} |\langle\psi_i|\partial_{\theta}\psi_j\rangle|^2 \quad (5)$$

with $\lambda_i + \lambda_j \neq 0$. The first term in the right-hand side of Eq. (5) is the classical contribution of QFI whereas the second and third terms can be regarded as the pure quantum contribution because factor $|\langle\psi_i|\partial_{\theta}\psi_j\rangle|$ illustrates the quantum coherence between the eigenvectors of ρ_{θ} .

For a unitary parametrization process, the final state ρ_{θ} is expressed as $\rho_{\theta} = U_{\theta}\rho U_{\theta}^{\dagger}$ where ρ is the input state and independent of the parameter θ , $U = e^{-i\theta H}$ is unitary operator and H is some Hamiltonian. In this situation, the first term in the right-hand side of Eq. (5) vanishes since the spectrum of density matrix is unchanged. Moreover, it is zero for pure states. In the meantime, with some transformation, Eq. (5) can be rewritten as [22-25]

$$F(\rho_{\theta}) = \sum_{i=1}^s 4\lambda_i \langle\Delta^2\mathcal{H}\rangle_{\psi_i} - \sum_{i \neq j=1}^s \frac{8\lambda_i\lambda_j}{\lambda_i + \lambda_j} |\langle\psi_i|\mathcal{H}|\psi_j\rangle|^2 \quad (6)$$

where $\mathcal{H} := i(\partial_{\theta}U^{\dagger})U$ (denote $U = U_{\theta}$ for simplicity) is a Hermitian operator since $(\partial_{\theta}U^{\dagger})U = -U^{\dagger}(\partial_{\theta}U)$. Besides

$$\langle\Delta^2\mathcal{H}\rangle_{\psi_i} = \langle\psi_i|\mathcal{H}^2|\psi_i\rangle - |\langle\psi_i|\mathcal{H}|\psi_i\rangle|^2 \quad (7)$$

is the variance of \mathcal{H} on the i th eigenstate of ρ .

III. MODEL AND DYNAMICS

The Jaynes-Cummings model (JCM) describes the interaction of a two-level atom with a single-mode quantized radiation field. The Hamiltonian of a quantum system which considered here can be written as ($\hbar=1$) [9-11]

$$H = H_{AB} + H_F + H_I \quad (8)$$

with

$$H_{AB} = \frac{1}{2} \omega_0 (\sigma_z^A \otimes \mathbb{I}^{BC} + \mathbb{I}^A \otimes \sigma_z^B \otimes \mathbb{I}^C), \quad (9a)$$

$$H_F = \mathbb{I}^{AB} \otimes \omega a^\dagger a, \quad (9b)$$

$$H_I = g (\sigma_-^A \otimes \mathbb{I}^B \otimes a^\dagger + \sigma_+^A \otimes \mathbb{I}^B \otimes a), \quad (9c)$$

where ω_0 and ω are respectively the frequencies of atoms and field, g represents the coupling constant of interaction between the cavity and first atom A, σ_z^j ($j = A, B$) is the atomic inversion or Pauli z-operator of j th atom, σ_\pm are the atomic raising and lowering operators and a^\dagger (a) is the creation (annihilation) operator of the cavity field. Atom B interacts neither with atom A nor with cavity C. The eigenstates of this Hamiltonian can be constructed as products of the state of second atom B and the dressed quantum state of the well-known JC system.

We start by assuming that in time $t = 0$ the probe state is prepared in an entangled pure state and no initial correlations between the two-qubit and the bosonic field in the Fock state $|n\rangle$ whose action is defined as $|n\rangle = (1/\sqrt{n!})(a^\dagger)^n|0\rangle$. The initial probe state of the total system constructed with tensor product of states of two atoms and field can be written as

$$|\Psi_0\rangle = (\cos \phi |eg\rangle + \sin \phi |ge\rangle) \otimes |n\rangle \quad (10)$$

where $|e\rangle(|g\rangle)$ denotes the excited (ground) state of atom A and B. There are possibly $n - 1$, n or $n + 1$ photons in the cavity. Then, the solution of the model in terms of the standard basis $\{|gg\rangle, |ge\rangle, |eg\rangle, |ee\rangle\}$ in time t can be written as follows

$$|\Psi(t)\rangle = U|\Psi_0\rangle = x_1(t)|egn\rangle + x_2(t)|gen\rangle + x_3(t)|gg(n+1)\rangle + x_4(t)|ee(n-1)\rangle. \quad (11)$$

Solving the Schrödinger equation the coefficients follow the equations

$$i\dot{x}_1(t) = x_3(t)g\sqrt{n+1} + x_1(t)n\omega, \quad (12a)$$

$$i\dot{x}_2(t) = x_4(t)g\sqrt{n} + x_2(t)n\omega, \quad (12b)$$

$$i\dot{x}_3(t) = x_1(t)g\sqrt{n+1} + x_3(t)[(n+1)\omega - \omega_0], \quad (12c)$$

$$i\dot{x}_4(t) = x_2(t)g\sqrt{n} + x_4(t)[(n-1)\omega + \omega_0], \quad (12d)$$

where the coefficients stand for the following time-dependent formulae in case of zero detuning or resonance $\Delta = \omega - \omega_0 = 0$;

$$x_1(t) = e^{-in\omega_0 t} \cos(\sqrt{n+1}gt) \cos \phi, \quad (13a)$$

$$x_2(t) = e^{-in\omega_0 t} \cos(\sqrt{n}gt) \sin \phi, \quad (13b)$$

$$x_3(t) = -ie^{-in\omega_0 t} \sin(\sqrt{n+1}gt) \cos \phi, \quad (13c)$$

$$x_4(t) = -ie^{-in\omega_0 t} \sin(\sqrt{n}gt) \sin \phi. \quad (13d)$$

A. The QFI Between Two Atoms

Information about two atoms is contained in the reduced density matrix ρ^{AB} for the two atoms which can be obtained from Eq. (11) by tracing out the cavity of the total state, $\rho^{AB} = Tr_C(\rho^{ABC})$ where $\rho^{ABC} = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|$. The explicit 4×4 matrix written on the basis $\{|gg\rangle, |ge\rangle, |eg\rangle, |ee\rangle\}$ is given by

$$\rho^{AB} = \begin{pmatrix} |x_4(t)|^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & |x_1(t)|^2 & x_1(t)x_2^*(t) & 0 \\ 0 & x_2(t)x_1^*(t) & |x_2(t)|^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & |x_3(t)|^2 \end{pmatrix}. \quad (14)$$

The spectrum and corresponding unnormalized eigenvectors of ρ^{AB} are evaluated as for abbreviation $x_i(t) = x_i$,

$$\text{spec}(\rho^{AB}) = \{0, 1 - |x_2|^2 - |x_3|^2, |x_2|^2, |x_3|^2\}, \quad (15)$$

$$\{|\Phi_i\rangle\}_{i=1}^4 = \left\{ \left(0, -\frac{x_2}{x_1}, 1, 0\right)^T, \left(0, \frac{x_1}{x_2}, 1, 0\right)^T, (1, 0, 0, 0)^T, (0, 0, 0, 1)^T \right\}, \quad (16)$$

where T denotes the transposition operation. The parameter $\theta = gt$ is the estimated parameter, encoded with a unitary adjoint action $ad_U(\cdot) = U(\cdot)U^\dagger$ to the initial probe state and we will focus on its estimation properties by evaluating the QFI. Hereafter, we denote the output density matrix ρ^{AB} as ρ_θ^{AB} .

Now, we can calculate the QFI by the help of Eq. (6) as follows

$$F(\rho_\theta^{AB}) = 4 \cot^2 \phi \sec^2(\sqrt{n}\theta) [1 + \sin^2 \phi \cos(2\sqrt{n}\theta) + \cos^2 \phi \cos(2\sqrt{n+1}\theta)] \\ \times [\sqrt{n+1} \sin^2(\sqrt{n+1}\theta) - \sqrt{n} \cos^2(\sqrt{n+1}\theta) \tan^2(\sqrt{n}\theta)]^2. \quad (17)$$

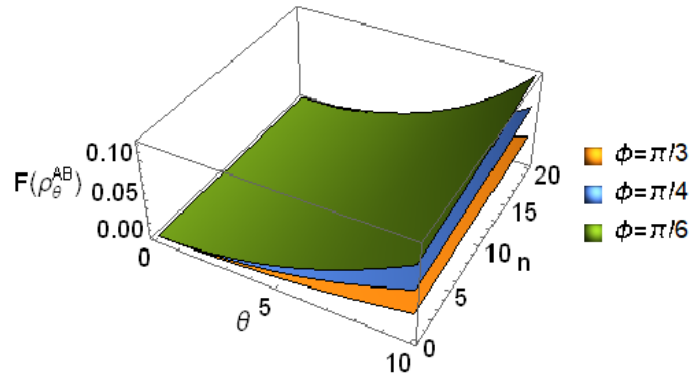


Figure 1. Plot of QFI given by Eq. (17) for the output ρ_θ^{AB} concerning to parameters θ and n .

The behavior of the QFI of the output state ρ_θ^{AB} under the action of Jaynes-Cummings Hamiltonian given by Eq. (8) to input state $\rho_0 = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|$ is plotted in Figure 1. It is clear that QFI increases with the increasing values of parameter to be estimated θ and photon number n . On the other hand, it takes place its maximum value for small values of the initial parameter ϕ except for $\phi = 0$. Evidently, the QFI is maximized by adjusting parameters θ, n and ϕ so that Eq. (3) is saturated for the optimal estimation.

B. The QFI Between Atoms and Cavity

The reduced density matrices between atom A (B) and cavity C become 6×6 matrix that defines a qubit-qutrit system for $n \neq 0$ and $\rho_\theta^{AC}(\rho_\theta^{BC})$ are explicitly written as a 6×6 matrix in the basis $\{|e(n+1)\rangle, |en\rangle, |e(n-1)\rangle, |g(n+1)\rangle, |gn\rangle, |g(n-1)\rangle\}$

$$\rho_{\theta}^{AC} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & |x_1(t)|^2 & 0 & x_1(t)x_3^*(t) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & |x_4(t)|^2 & 0 & x_4(t)x_2^*(t) & 0 \\ 0x_3(t)x_1^*(t) & 0 & |x_3(t)|^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x_2(t)x_4^*(t) & 0 & |x_2(t)|^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (18)$$

$$\rho_{\theta}^{BC} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & |x_2(t)|^2 & 0 & x_2(t)x_3^*(t) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & |x_4(t)|^2 & 0 & x_4(t)x_1^*(t) & 0 \\ 0x_3(t)x_2^*(t) & 0 & |x_3(t)|^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x_1(t)x_4^*(t) & 0 & |x_1(t)|^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (19)$$

Similar to the previous case, the spectra and corresponding eigenvectors of the atom-cavity output states ρ_{θ}^{AC} and ρ_{θ}^{BC} can be calculated and are not reported here. Now, QFI between atom A and cavity C whose output state is given by Eq. (18) can be obtained according to Eq. (6) as follows

$$F(\rho_{\theta}^{AC}) = 4(n + \cos^2 \phi). \quad (20)$$

We note that the Eq. (20) is independent of the parameter θ and contribution to QFI comes from only quantum part, since the eigenvalues of the output (18) is independent of the parameter θ . On the other hand, QFI between atom B and cavity C has more complicated form since some eigenvalues of the output (19) are dependent to the parameter θ . QFI for the output given by Eq. (19) can be explicitly written as follows

$$F(\rho_{\theta}^{BC}) = \sin^2 2\phi \left\{ \frac{[\sqrt{1+n}\cos(\sqrt{n}\theta)\cot(\sqrt{1+n}\theta) + \sqrt{n}\sin(\sqrt{n}\theta)]^2}{\cos^2 \phi + \sin^2 \phi \cos^2(\sqrt{n}\theta) \csc^2(\sqrt{1+n}\theta)} + \frac{[\sqrt{1+n}\sin(\sqrt{n}\theta)\tan(\sqrt{1+n}\theta) + \sqrt{n}\cos(\sqrt{n}\theta)]^2}{\cos^2 \phi + \sin^2 \phi \sin^2(\sqrt{n}\theta) \sec^2(\sqrt{1+n}\theta)} \right\}. \quad (21)$$

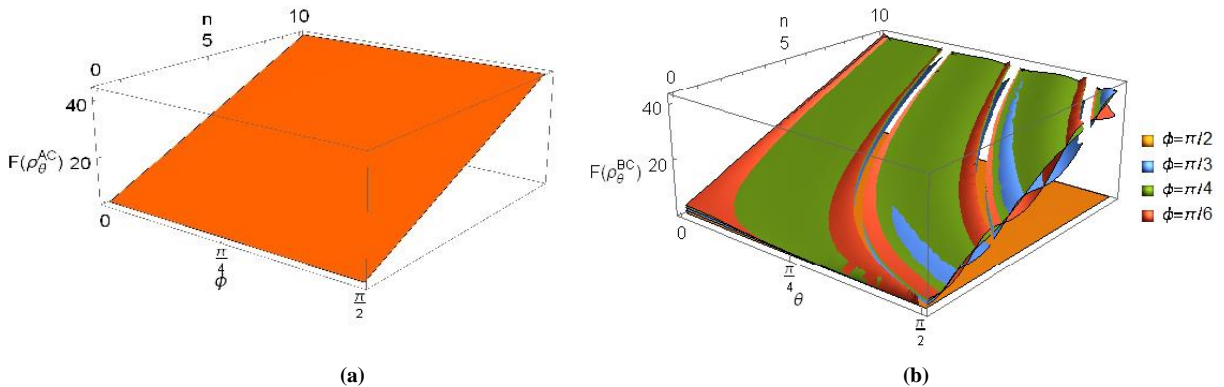


Figure 2. The evolution of QFIs given by (a) Eq. (20) with respect to parameters ϕ and n , (b) Eq. (21) with respect to parameters n and $\theta = gt$ for different values of ϕ .

Figure 2 displays an interesting behavior of the QFI. It has the same behavior for both output states denoted by ρ_{θ}^{AC} and ρ_{θ}^{BC} . We can see that QFI between atom A and cavity C monotonically increases with the increasing value of the photon number n for all ϕ from Fig. 2 (a). Since it is independent of the parameter to be estimated θ we can say that when the atom is in the cavity its information content is lost or the cavity destroys the information content of the atom about the parameter θ . Evidently, quantum information flows from the system to the environment. On the other hand, from Fig. 2 (b) similar to the Fig. 2 (a) QFI increases with increasing values of n for all values of the estimated parameter θ . Moreover, QFI is strictly dependent on the choice of initial state

parameter ϕ that characterize the entanglement contents of the initial state of the atom A and B. It is clearly said that from Eq. (21) and Fig. (2) QFI vanishes for the values of $\phi = 0$ and $\phi = k\pi/2$, ($k = 0,1,2, \dots$) that correspond to initial separable atom state, namely, product state. Generally, it attains its maximum value for $\phi = \pi/4$ where the initial atomic state is in the maximally entangled state.

IV. CONCLUDING REMARKS

In this present paper, we have studied the behavior of QFI quantify the information content of a quantum state under the Jaynes-Cummings model consisting of a two 2-level atom in which one of them interacts with a single-mode quantized radiation field. Our results clearly show that the actions of different input states have different effects on the QFI. Although there is an inevitable loss of information for the JC model, we have relatively observed enhancements of QFI choosing a large number of photon n for two-qubit entangled input states. Evidently, we should note that further improvements in QFI are possible with the choice of the parameters. This is all to say, it has great importance to choose the convenient parameters to increase the accuracy of quantum parameter estimation. Besides all this, it can be worth to study the behavior of the QFI for the different physical models such as spin-boson interaction, Heisenberg spin system and so on, and it may be interesting to investigate the multiparameter estimation under the actions of these models.

REFERENCES

- [1] Giovannetti, V., Lloyd, S., Maccone, L. (2004). Quantum-Enhanced Measurements: Beating the Standard Quantum Limit. *Science*, 306, 1330-1336.
- [2] Giovannetti, V., Lloyd, S., Maccone, L. (2006). Quantum Metrology. *Phys. Rev. Lett.*, 96, 010401.
- [3] Giovannetti, V., Lloyd, S., Maccone, L. (2011). Advances in quantum metrology. *Nature Photon.*, 5, 222-229.
- [4] Jaynes, E. T., Cummings, F. W. (1963). Comparison of quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser. *Proc. IEEE*, 51(1), 89-109.
- [5] Fisher, R. A. (1925). Theory of Statistical Estimation. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 22(5), 700-725.
- [6] Paris, M. G. A. (2009). Quantum estimation for quantum technology. *Int. J. Quantum Inform.*, 07, 125-137.
- [7] Petz, D., Ghinea, C. (2011). *Introduction to quantum Fisher information. QP-PQ: Quantum Probability and White Noise Analysis 27*, World Scientific, Chile, 261-281.
- [8] Tóth, G., Apellaniz, I. (2014). Quantum metrology from a quantum information science perspective. *J. Phys. A: Math. Theor.* 47, 424006.
- [9] Yönaç, M., Yu, T., Eberly, J. H. (2006). Sudden death of entanglement of two Jaynes-Cummings atoms. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 39, S621-S625.
- [10] Yu, T., Eberly, J. H. (2006). Sudden death of entanglement: classical noise effects. *Opt. Commun.*, 264(2), 393-397.
- [11] Li, Zhi-Jian., Li, Jun-Qi., Jin, Yan-Hong., Nie, Yi-Hang. (2007). Time evolution and transfer of entanglement between an isolated atom and a Jaynes-Cummings atom. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 40, 3401-3411.
- [12] Cramér, H. (1946). *Mathematical Methods of Statistics*, Princeton University Press, Princeton, 575.
- [13] Rao, C. R. (1945). Information and the Accuracy Attainable in the Estimation of Statistical Parameters. *Bulletin of the Calcutta Mathematical Society*, 37, 81-89.
- [14] Helstrom, C.W. (1976). *Quantum Detection and Estimation Theory*, Academic Press, INC., New York, 309.
- [15] Holevo, A.S. (1982). *Probabilistic and Statistical Aspects of Quantum Theory*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 312.

- [16] Ragy, S., Jarzyna, M., Demkowicz-Dobrzanski, R. (2016). Compatibility in multiparameter quantum metrology. *Phys. Rev. A*, 94, 052108.
- [17] Braunstein, S. L., Caves, C. M. (1994). Statistical distance and the geometry of quantum states. *Phys. Rev. Lett.*, 72, 3439.
- [18] Liu, J., Jing, X. X., Wang, X. (2013). Phase-matching condition for enhancement of phase sensitivity in quantum metrology. *Phys. Rev. A*, 88, 042316.
- [19] Zhang, Y. M., Li, X. W., Yang, W., Jin, G. R. (2013). Quantum Fisher information of entangled coherent states in the presence of photon loss. *Phys. Rev. A*, 88, 043832.
- [20] Liu, J., Jing, X. X., Zhong, W., Wang, X. G. (2014). Quantum Fisher Information for Density Matrices with Arbitrary Ranks. *Commun. Theor. Phys.*, 61, 45-50.
- [21] Jing, X. X., Liu, J., Zhong, W., Wang, X. (2014). Quantum Fisher Information of Entangled Coherent States in a Lossy Mach-Zehnder Interferometer. *Commun. Theor. Phys.*, 61, 115-120.
- [22] Liu, J., Yuan, H., Lu, X. M., Wang, X. G. Quantum Fisher information matrix and multiparameter estimation. *arXiv:1907.08037*.
- [23] Boixo, S., Flammia, S. T., Caves, C. M., Geremia, J. M. (2007). Generalized Limits for Single-Parameter Quantum Estimation. *Phys. Rev. Lett.*, 98, 090401.
- [24] Liu, J., Jing, X. X., Wang, X. G. (2015). Quantum metrology with unitary parametrization processes. *Sci. Rep.*, 5, 8565.
- [25] Taddei, M. M., Escher, B. M., Davidovich, L. de Matos Filho, R. L. (2013). Quantum Speed Limit for Physical Processes. *Phys. Rev. Lett.*, 110, 050402.

Derleme Makalesi - Review Article

Dikey Eksenli Rüzgâr Türbinleri-Küçük Ölçekli Uygulamalar

Sema KELEŞ ÇETİN^{1*}, Mustafa Serdar GENÇ², Ferhat DALDABAN³

Geliş / Received: 06/11/2019

Revize / Revised: 10/12/2019

Kabul / Accepted: 11/12/2019

ÖZ

Günümüzde rüzgar enerjisinden daha fazla faydalanabilmek için, dikey eksenli türbinlerin yaygınlaşması gerekmekte ve kırsal veya şehiriçi her türlü alanda kullanılması gerekmektedir. Dikey eksenli türbin uygulamaları için Savonius ve Darrieus tipi türbinler yoğun bir şekilde kullanılmakta olup, performanslarını arttırmak için Savonius-Darrieus rüzgar türbinleri birlikte kullanım örnekleri görülmektedir. Bu sebeple yapılan çalışmalara göre tek başına kullanılan Savonius veya Darrieus rüzgar türbinlerine kıyasla birlikte kullanımının daha etkili performans sonucunu verdiği araştırmalarda görülmüştür. Dikey eksenli türbinlerin şehiriçi uygulamaları için uygulanabilirliği düşünüldüğünde bu türbinler üzerine daha fazla çalışma yapılması gerekmekte olup ayrıca yeni tasarım araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmalıdır.

Anahtar Kelimeler- *Savonius, Darrieus, H-Darrieus Rüzgar Türbini*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: skelescetin@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0003-4704-0176>)

Fen Bilimleri Enstitüsü, Elektrik-Elektronik Mühendisliği, Erciyes Üniversitesi KAYSERİ

²İletişim: musgenc@erciyes.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-6540-620X>)

Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Mühendisliği, Erciyes Üniversitesi KAYSERİ

³ İletişim: daldaban@erciyes.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-8157-2152>)

Fen Bilimleri Enstitüsü, Elektrik-Elektronik Mühendisliği, Erciyes Üniversitesi KAYSERİ

Vertical Axes Wind Turbines-Small Scale Applications

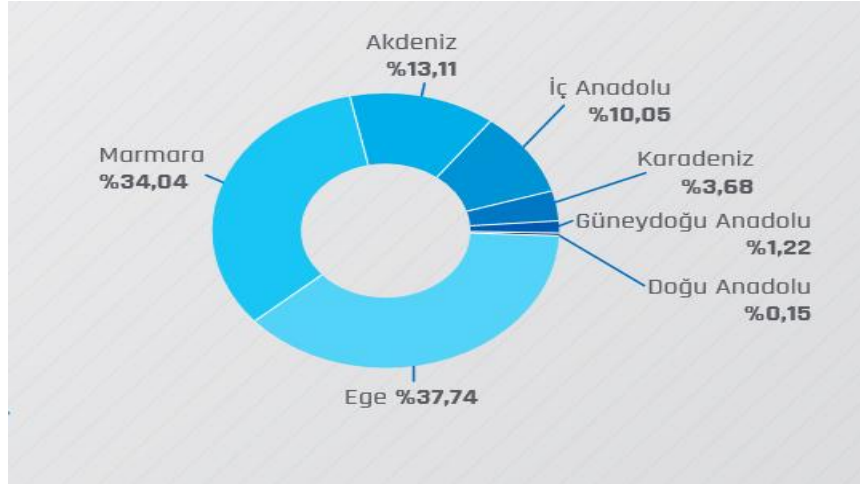
ABSTRACT

Nowadays, in order to make more use of wind energy, vertical axis turbines need to become widespread and need to be used in all kinds of rural or urban areas. Savonius and Darrieus turbines are used extensively for vertical axis turbine applications and Savonius-Darrieus wind turbines are used together to improve their performance. For this reason, studies have shown that the combined use of Savonius or Darrieus wind turbines instead of alone use results in more effective performance. Considering the applicability of vertical axis turbines for urban applications, further studies are required on these turbines and new design research and development studies should be carried out.

Keywords- *Savonius, Darrieus, H-Darrieus Wind Turbine*

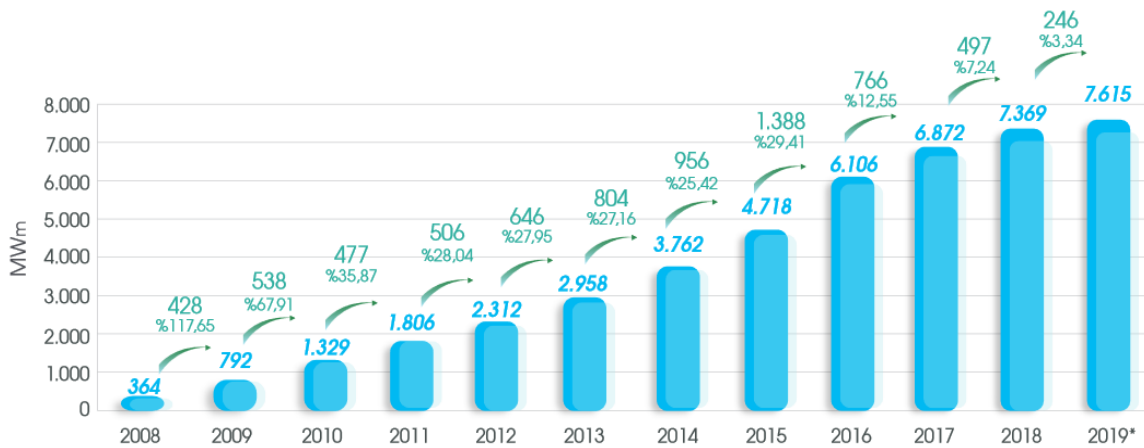
I.GİRİŞ

2019 yılı temmuz ayı itibari ile Türkiye’de toplam kurulu rüzgar gücü 7.615 MWm olup işletmedeki rüzgar elektrik santral sayısı 183 olmakla birlikte bölgelere göre dağılımı Şekil.1’de verilmektedir [1]. Bu santrallerde kurulu türbin sayısı 3.155 tanedir. Bunun yanı sıra inşa halindeki rüzgar elektrik santral sayısı ise 17’dir. Hali hazırda bulunan kurulu rüzgar enerji santrallerinden üretilen elektrik, toplam elektrik ihtiyacımızın %7,40’ını karşılamaktadır [1].



Şekil 1. Türkiye’de bölgelere göre rüzgar enerjisi kurulu gücün yüzdelik oranları [1]

2008 yılı itibariyle rüzgar enerji santrallerinde ki kurulum miktarındaki artış Şekil 2’de verilmektedir. 2008 yılında 364 MWm üretirken 2019 yılında 7.615 MWm üretmekte olduğumuz görülmektedir [1]. Fakat Tablo 1’den görüldüğü üzere Türkiye toplam rüzgar enerjisinden gelen enerji kapasitesinin yaklaşık olarak %16’sını kullanmaktadır [2]. Bu sebeple Türkiye’nin rüzgar enerjisinden faydalanma konusunda henüz yolun başında olduğu görülmektedir.



Şekil 2. Yıllara göre kurulu güç artışı [1]

Ekonomik rüzgar enerji santrali yatırımı için minimum rüzgar hızı 7 m/s ve minimum %35 kapasite faktörü gerekmektedir [2]. Tablo.1’de görüldüğü gibi Türkiye’ de rüzgar enerji potansiyeli yapılan hesaplamalar

sonucunda oldukça yüksek olup ilerde rüzgar enerji santral kurulumunun daha çok artacağı ve enerji ihtiyacımızı daha fazla karşılayabileceği öngörülmektedir [2].

Tablo 1. Türkiye'nin Rüzgar Enerji Potansiyeli [2]

Yıllık ortalama Rüzgar Hızı – 50 m (m/s)	Güç Yoğunluğu – 50 m (W/m ²)	Kapasite (MW)
7.0 – 7.5	400-500	29.259,36
7.5 – 8.0	500-600	12.994,32
8.0 – 9.0	600-800	5.399,92
> 9.0	> 800	195,84
	Toplam	47.849

Dünyada rüzgar enerjisi ile elektrik üretimi yapan ülkelere bakıldığında Çin, Amerika Birleşik Devletleri ve Almanya'nın uzun zamandır ilk üç sırada yerlerini korumaktadırlar. Rüzgar enerjisinden elektrik enerjisi üreten 100'den fazla ülke vardır. Tablo.2'de gösterildiği gibi Türkiye, rüzgar enerji santrali kurulumunda Dünyada 11'inci sırada bulunmaktadır [4].

Tablo 2. Dünya ülkeleri içinde Türkiye'nin sıralaması [3]

S.	ÜLKE	GÜNCELLEME	KURULU GÜÇ (MW)
1	Çin	Aralık 2017	187.730
2	Amerika Birleşik Devletleri	Aralık 2017	88.927
3	Almanya	Kasım 2018	59.240
4	Hindistan	Aralık 2017	32.879
5	İspanya	Aralık 2017	23.026
6	Birleşik Krallık	Aralık 2017	17.852
7	Fransa	Aralık 2017	13.760
8	Brezilya	Aralık 2017	12.763
9	Kanada	Aralık 2017	12.239
10	İtalya	Aralık 2017	9.700
11	Türkiye	Ocak 2019	7.010

Günümüzde dünyada rüzgardan elektrik üretimi konusunda yapılan uygulamalara baktığımızda ticari olarak kullanılan türbinlerin büyük bir kısmı yatay eksenli rüzgar türbinleridir. Rüzgar hızı yerden yükseldikçe arttığından ve daha kararlı hale geldiğinden dolayı bu türbinlerin verimleri dikey eksenli türbinlerin verimlerinden yüksektir. Fakat yerden yüksek olması bakım onarım konusunda zorluk yaşatmaktadır. Aynı zamanda yükseklik acil durumlarda müdahaleyi zorlaştırmaktadır. Bununla birlikte, rüzgar elektrik santrallerinin alan ihtiyacı gibi zorlukları da bünyesinde bulundurmaktadır.

Bu bahsedilen zorluklar yanında, temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı olan rüzgar enerjisinden daha fazla faydalanmak ve artan enerji ihtiyacı ile birlikte rüzgardan gelen enerjiyi daha fazla kullanabilmek için geniş arazilerde rüzgar santralleri şeklinde uygulamalar yanında şehir içinde de rüzgar türbini uygulamaları olmalıdır. Bunun için kurulabilecek dikey eksenli ve küçük ölçekli rüzgar türbinlerinin yaygınlaşması rüzgardan daha fazla faydalanılmasını sağlayacaktır. Tablo 3'de büyük RT (rüzgar türbini) yatay eksenli rüzgar türbinlerini, küçük RT ise dikey eksenli rüzgar türbinlerini ifade etmektedir. Bu tablodan görüldüğü gibi yatay eksenli türbinlerin gücü 50kW-2MW arasında değişirken, dikey eksenli rüzgar türbinlerinin gücü 50W-20kW arasında değişebilmektedir. Türbin gücü olarak yatay eksenli rüzgar türbinlerinin gücü dikey eksenli rüzgar türbinlerinin gücünden oldukça fazla olabilmektedir. Fakat dikey eksenli rüzgar türbinlerinin bakım masrafının olmaması ve bunun yanı sıra kurulum masrafının düşük olması gibi avantajlarından dolayı şehir içi uygulamalarda kullanılabilmesi öngörülmelidir [4].

Tablo 3. Rüzgar Türbinlerinin Çeşitleri ve Birbirleriyle Karşılaştırılması [4]

	<i>Kullanım alanı</i>	<i>Bir Tek Türbin Gücü</i>	<i>Üretilen Enerjinin Verildiği Yer</i>	<i>Akü İhtiyacı</i>	<i>Bakım Masrafı</i>	<i>Kurulum Masrafı</i>
Büyük RT'ler	Endüstriyel	50kW-2MW	Şebeke	Yok	Var	Yüksek
Küçük RT'ler	Kişisel	50W-20kW	Çiftlik evleri, Telekomünikasyon alıcısı, Radyo Kulesi, Seralar, Acil Telefonları vb.	Var	Yok	Düşük

Rüzgar türbinleri için bilinen ve daha çok uygulanan elektrik üretiminin şehir dışı alanlarda yüksek güçlerde olup iletim ve dağıtım hatlarıyla şehirlerdeki kullanıcılara aktarılmasıdır. Rüzgar enerjisinden elektrik enerjisi üretiminin başka bir yolu ise şehirlerdeki binaların çatısına küçük ölçekli rüzgar türbinlerinin kullanılmasıdır. Bu tür çatı uygulamaları ile şehir içindeki rüzgar enerjisinden faydalanılabilmek ve rüzgar türbinlerinin yaygınlaşmasını sağlamak mümkündür. Ayrıca üretimin şehirlerde yaygın olarak yapılabilmesi ile bu iletim ve dağıtım hatlarının yapımından ve hatlarda oluşan kayıplardan tasarruf edilebilmekte ve üretim tüketimin olduğu yerde yapılabilmektedir. Böylelikle şehir dışında yüksek güçlü rüzgar türbini kurulumu için gerekli koşullar en aza indirgenebilmektedir. Rüzgar türbinlerinin çatılara ve özellikle yüksek yapıların çatılarına uygulanması ile rüzgar hızından da oldukça yüksek verim alınabilir ve böylelikle rüzgar türbini için gerekli kule masrafından kısılabilmekte ve bu bakımdan da tasarruf edilebilmektedir.

Tüm bu avantajlarının yanında bu sistemlerin dezavantajları da mevcuttur; çatıya ilave ağırlık, gürültü, türbülanslı rüzgar dolayısıyla titreşim, ..gibi. Alınacak önlemler ise, mevcut yapıların çatılarına konulacak rüzgar türbinlerinin ağırlığı hesaplanılarak binanın dayanmasına dikkat edilmesi inşaat mühendisliğinin belirlemiş olduğu koşullar altında irdelenmelidir. Rüzgar türbinlerinin oluşturacağı gürültü, sessiz çalışan türbin tasarımı yapılarak giderilmelidir. Tüm bunların yanında rüzgar türbini seçimi şehir şartlarına ve şehirdeki rüzgar türbülansına uygun olmalıdır. Sistemde, şehir şartlarındaki rüzgar türbülansına dayanıklı türbinler tasarlanmalıdır. Şehir içi çatı uygulamalarında kullanılabilecek dikey eksenli rüzgar türbinleri için yeni tasarımlar günümüzün araştırma konuları olup, belirtilen bu sistemlerin ve problemlerinin iyi bilinmesi ile problemlere çözüm arayışı için araştırma geliştirme çalışmaları yapılmalıdır.

II. DİKEY EKSENLİ TÜRBİNLER

Dikey eksenli rüzgar türbin sistemlerinin dönüş eksenli rüzgarın yönüne diktir. Böylece bu türbinler rüzgarı her yönden alabilme ve buna göre dönüş hareketi yaparak elektrik üretebilmektedir. Bu sebepten dolayı yatay eksenli rüzgar türbinlerine kıyasla bir üstünlüğü bulunur. Verim olarak yatay eksenli türbinlerle kıyaslandığında daha düşük verimlidir, rüzgarı sürükleyerek kaldıran bu türbinlerin verimi ise yaklaşık olarak %35'dir. Bu türbinler herhangi bir kuleye ihtiyaç duymadan düşük rüzgar hızlarında da çalışabilmektedir.

A. Savonius Rüzgar Türbinleri

Savonius rüzgar türbini Finlandiya'lı mühendis Sigurd J. Savonius tarafından 1925 yılında keşfedilmiştir. Bu türbin, merkezleri simetrik olarak kaydırılmış kanatlar iki yarım silindirden oluşmakta olup iki yatay disk arasına yerleştirilmiştir. Herhangi bir yönde gelen rüzgarın etkisiyle, silindirin iç kısmında pozitif bir moment oluştururken dış kısmında negatif bir moment oluşturmaktadır. Oluşan bu momentlerden pozitif moment negatif momentten daha yüksek olduğundan dönme sağlanır ve bu dönme hareketi pozitif moment yönünde oluşmaktadır. Savonius rüzgar türbini, yapısının basit olması ve kolay inşa edilmesi ile birlikte başlangıç torklarının yüksek olması gibi önemli özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedir. Bunun sebebi, aerodinamik yapıları gereği herhangi bir yönde esen rüzgarı alabilme özelliğinden kaynaklanmaktadır. Savonius rüzgar türbinlerinin bakımı ve işletmesi oldukça basittir [5].



Şekil 3. Savonius Türbin [6]

Savonius tipi rüzgar türbinleri diğer dikey eksenli rüzgar türbinlerine kıyasla hem düşük rüzgar hızlarında iyi başlangıç karakteristiklerine sahip olması hem de herhangi bir yönde esen rüzgarı alabilmesinden dolayı ve bunun yanı sıra yapımının kolay ve ucuz olması, rüzgarın yönünden bağımsız olarak başlangıç torkunun yüksek olması gibi birçok avantaja sahiptir. Fakat aerodinamik performansı düşük olan Savonius RT'lerinin, ilk uygulama alanları; havalandırma, su pompalama gibi alanlarla kısıtlı kalmıştır. Savonius RT'nin birçok avantajı bünyesinde bulundurmasına rağmen, aerodinamik performanslarının düşüklüğünden dolayı rüzgar enerjisi alanında son yıllara kadar kullanılmamıştır. Günümüze gelindiğinde Savonius rüzgar türbinini üzerinde yapılan çalışmalar aerodinamik performansın iyileştirilmesi ile birlikte rüzgar enerjisinde kullanılması hız kazanmaya başlamıştır.[7,8]

Yapılan çalışmalara bakıldığında ilk olarak Savonius rüzgar türbininin performansını değerlendirmek ve geliştirmek için Aldoss ve Najjar'ın yapmış oldukları çalışmada hem rüzgarın gerisinde hem de rüzgara doğru, çark kanatlarının bir optimum açı ile geriye doğru salınmasına müsaade ederek geliştirmişlerdir.[7] Bu çalışmanın yanı sıra Savonius rüzgar türbininin çalışma etkinliğini artırmak için Reupke ve Probert ise türbin kanatlarının kavisli kısımlarının yerine bir sıra menteşelenmiş kanatçıklar yerleştirmiştir. Yerleştirdikleri bu kanatçıklar rüzgara doğru ilerlerken, rüzgar basıncının etkisinde otomatik olarak açılmış ve daha az akış direnci elde edilmiştir. Kanatçıkların ilk konuma gelirken, tekrar otomatik olarak kapandığını tespit edip, çok düşük uç hız oranlarında, düzeltilmiş parçalı kanatlı çarklardan, klasik Savonius türbinlerine oranla daha yüksek momentler elde edildiğini gözlemlemişlerdir [9]. Rüzgâr türbinlerinin performans eğrileri hesaplanırken hız katsayısı ve güç katsayısına bakılmaktadır ve ona göre değerlendirme yapılmaktadır. Bu bağlamda savonius rüzgâr türbinlerinin performans eğrisi üzerinde Mahmoud'un yapmış olduğu deneysel çalışmalarında türbinin en boy oranı üzerine de incelemeler yapmıştır ve bu çalışmada en-boy oranının yükselmesiyle güç katsayısında bir artış olduğu sonucuna varmıştır. Bu sonuca dayanarak performansta artış gözlemlenmiştir. [10].



Şekil 4. Savonius Türbin [11]

B. Darrieus Rüzgar Türbinleri

Fransız mühendis George J.M. Darrieus tarafından 1931 yılında icat edilmiştir. Darrieus rüzgar türbininin yüksek performansa sahip olmasındaki en büyük etken kanatlarının düzgün bir aerodinamik yapıya sahip olmasıdır. Darrieus rüzgar türbininin kanatları üzerindeki çekme gerilimi hafif bir eğime sahiptir ve bu sebeple kanatlardaki çekme gerilimleri minimuma inmektedir. Bununla birlikte kanatları geometrik formu aerodinamik profile sahip olduğundan yüksek performanslıdır. Bu türbin yüksek hızlarda çalışabilir ve türbin; 2 veya 3 kanatlı olur Fakat ilk hareket için bir tahrik motoru gereklidir.

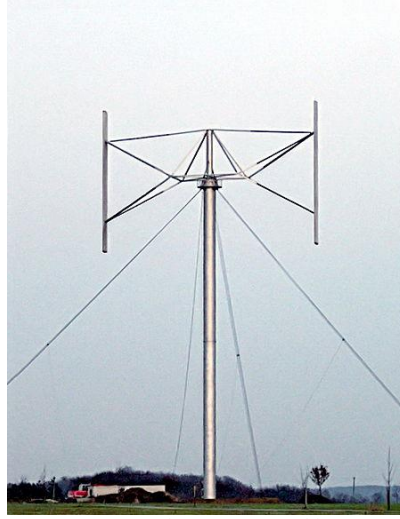
Düşey eksenli Darrieus tipi rüzgâr türbininde, iki kanat düşey şekilde yerleştirilmiş ve bu kanatlar yaklaşık olarak türbin mili uzun eksenli olan bir elips oluşturacak biçimde yerleştirilmiştir. Kanatların içbükey ve dışbükey yüzeyleri arasındaki çekme kuvveti farkı nedeniyle dönme hareketi oluşur. Yapısı gereği Darrieus tipi rüzgâr türbinlerinde, devir başına iki kere en yüksek tork elde edilir.



Şekil 5. Darrieus rüzgâr türbini [12]

C. H-Darrieus Rüzgar Türbinleri

Dikey eksenli Darrieus rüzgar türbininin geliştirilmesiyle meydana gelen daha bu türbin temel olarak Darrieus rüzgar türbinindeki kavisli rotor bıçaklarının yerini düz bıçakların almasıyla meydana gelen H-Darrieus modelinde rüzgar türbinin en önemli iki farkı aerodinamik profilinin düzgün olması ve kanatlara pitch kontrol uygulanmasıdır.



Şekil 6. H-Darrieus Rüzgar Türbini [13]

Yapılan çalışmalara bakıldığında Darrieus rüzgar türbininin kanatlarının kaldırma kuvveti ile dönmesi nedeniyle güç artış potansiyellerinin saptanması bu tip rüzgar türbinini ilgi çekici hale getirdiği görülmektedir. İlk defa Darrieus rüzgar türbinin güç üretimine etkisinin doğrulanmış hesaplamalı akışkanlar mekaniği (HAD) analizleri vasıtasıyla inceleyen Kline-Fogleman çalışmasında analizleri karşılaştırarak olumlu ve olumsuz etkilerinin olduğunu belirlemiştir. Bunun sonucunda Darrieus türbinleri rüzgarı her yönden alabilme kabiliyeti ve türbinin alt kısmına jeneratörün konulabilmesi gibi avantajları ve bunun yanı sıra kurulumunda ki maliyet düşüklüğü ile birlikte kullanım alanının genişletilmesi üzerinde çalışmalar devam etmektedir [14-15]. Özellikle küçük ölçekli güç üretiminde Darrieus tipi rüzgar türbinlerinin performansı Sandria'nın hazırladığı raporlar sayılmazsa son yıllara kadar detaylı bir şekilde incelenmemiştir [16,17]. Günümüze gelindiğinde bu konu üzerinde birçok araştırma yapıldığı görülmektedir. Tescione ve ark. [18], H-tipi bir Darrieus türbininin art-izini parçacık görüntülemeli hız ölçümü (PGHÖ/PIV) tekniğiyle detaylı inceleyerek bu konunun öncülerinden biri olmuştur. Çalışmanın ana bulguları şunlardır: 1) türbin art-izinin asimetric olması, 2) yüksek türbülans sayesinde yayılımın artmasıyla art-izinin YERT'lere kıyasla daha erken toparlanması ve 3) ters yönde dönen girdapların etkileşim içine girmesiyle üç çap ark mesafeden sonra tekil girdap yapılarının ve kanat art-izlerinin ortadan kaybolması, sadece kenarlarda ters yönde dönen girdap yapılarının kalması. Lam ve Peng [19], Tescione ve arkadaşlarının incelemiş olduğu aynı problemi sayısal analiz kullanarak iki ve üç boyutlu hesaplamalı akışkanlar dinamiği (HAD) yardımıyla incelemişlerdir ve yapmış oldukları deneylerle kullandıkları sayısal analiz programı HAD arasında uyum gözlemlemişlerdir. Bu sayede, ileriki çalışmaların HAD yardımıyla belli bir güven aralığı içerisinde yapılabilmesinin önü açılmıştır. Li ve ark. [20], yaptıkları deneysel çalışmada, NACA 0021 kanat kullanan iki kanatlı H-tipi Darrieus türbininin güç ve art-izi karakteristiklerini, ilk defa uç hızı oranına bağlı olarak, incelemişlerdir. DERT'ler için çeşitli başarımla iyileştirme çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Bunlar, genellikle rotor dışına stator yada muhafaza yerleştirilmesi ve böylece akışın istenen şekilde yönlendirilmesi şeklindedir [21]. Ayrıca, art-izinin DERT'lerde daha çabuk azalması sebebiyle tarla diziliminde yeni fırsatlar ortaya çıkmaktadır. Buna göre DERT'ler YERT'lere göre daha yakın yerleştirilebilir ve hatta etkileşim sayesinde tekli DERT'lere kıyasla güç artışı gözlemlenebilir [22, 23]. Performansını arttırmak için H tipi Darrieus rotorunun etrafına veya üstüne ilave cihazlar yerleştirmek için bazı araştırmalar yapıldı. Bu cihazlar rüzgar toplama cihazı (WGD) olarak adlandırılır. Rüzgar toplama cihazlarının eklenmesi ile ilgili araştırmalar için, araştırmacıların çoğu, rotorun etrafında rüzgar yönü ile birlikte farklı türde kanatlar kurmuşlardır [24]. Başka bir yol, ise rüzgar toplama cihazını rotorun altına ve üstüne ayarlamaktır. Bu tip bir rüzgar toplama cihazı, NEAU Çin'den Prof. Li tarafından önerilmiştir [25].

Performans arttırmak için kanat üzerine yapılan çalışmalara bakacak olursak; Koca ve ark. [26] ile Genç ve ark. [27] NACA 4412 rüzgar türbini kanat profili üzerinde oluşan akış yapılarını gözlemleyebilmek için farklı Reynolds sayılarında ve hücum açılarında çeşitli deneyler yapmışlardır. Deneyler, kanat profili üzerinde oluşan laminer ayrılma kabarcığının Reynolds sayısının ve hücum açısının değişimine bağlı olarak konumunun ve boyutun değiştiğini göstermiştir. Çok düşük hücum açılarında frekansları yüksek girdap dökülmesine sahip kısa

kabarcık görülürken hücum açısının artmasına bağlı olarak frekansı düşük girdap dökülmelerine sahip uzun kabarcık oluşumları meydana gelmiştir. Aynı aerodinamik araştırmacılar [28, 29] NACA 4412 kanat profili üzerindeki akış durumlarını belirledikten sonra laminer ayrılma kabarcığı ve akış ayrılmalarını önlemek için seçilen kanat profili üzerine pasif kontrol elemanı olacak şekilde zımpara kağıdı yerleştirmişlerdir. Zımpara kağıdı yerleştirilmiş NACA 4412 kanat profili için değişik hücum açıları ve Reynolds sayılarında deneysel inceleme yapılmıştır. Deneysel sonuçları şu durumları göstermiştir: (i) kanat profiline zımpara kağıdı kullanıldığında akış ayrılmasının ana kaynağı olan ters basınç gradyenlerine karşı konulmuş ve akış ayrılması önlenmiştir, (ii) laminer ayrılma kabarcığı oluşumu olumlu yönde etkilenmiş (ya konumu değiştirilmiş ya da boyutu küçültülmüş) ve bu durumun da kuvvet katsayısı grafiğinde gösterilen kaldırma katsayısının (C_L) artmasını sağlamıştır.

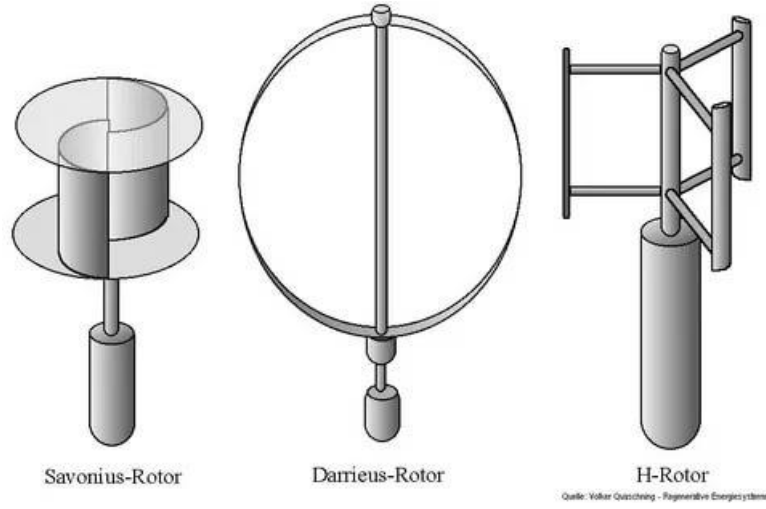
Rotorun yukarısında ve aşağısında kesilmiş bir koni biçimli yapı olarak tasarlanan bu cihazın temel avantajı, rüzgar hızını tüm rüzgar yönlerinden artırabilmesidir. Rüzgâr yönü boyunca yer kaplaması gerekmeyecek, böylece tüm rotor yapısı, büyük itme ve çekme kuvvetinden etkilenmeyecektir. Ek olarak rüzgar toplama cihazı rotor bıçaklarında yağmur, kar ve buz önlemede belli bir rol oynamaktadır. Sayısal simülasyon ve rüzgar tüneli testlerinin sonuçlarına göre, bu cihaz ile rotorun güç katsayıları, cihaz olmayan rotordan çok daha yüksektir.

D. Savonius Darrieus ve H-Darrieus Rüzgar Türbinleri

Rüzgar türbinlerinde yaygın olarak kullanılan iki tip rotor vardır. Savonius rotorları başlangıç için düşük bir tork gerektirir, ancak verimleri düşüktür. Darrieus rotorlarının verimliliği yüksektir, ancak çalıştırılmaları zordur. Düşük başlangıç şartına sahip, yüksek aerodinamik performans hedefleyen bir Darrieus-Savonius kombine rotor, birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Darrieus ve Savonius rüzgar türbinlerinin bütünleşik tasarımına ihtiyaç duyulmasında ki ana sebep Darrieus rüzgar türbininin ilk hareket için bir tahrik motoruna ihtiyaç duymasıdır. Darrieus rüzgar türbini Savonius rüzgar türbinini bir tahrik motoru olarak kullanır. Bu sebeple Darrieus ve Savonius rüzgar türbinlerinin bütünleşik kullanımı performansı arttırmayı hedeflemektedir. Yapılan bütünleşik tasarımlarda başlangıç performansı iyileştirilmiştir fakat diğer bir taraftan sisteme Savonius rotor eklendiğinde yüksek dönme hızındaki güç performansı büyük ölçüde etkilenir. Bunun nedeni esas olarak Savonius rotorunun uç hız oranı üniteden büyük olduğunda yüke dönmesidir. Bu nedenle, kombinasyon faktörleri, rotor çapı, birleştirme açısı, en boy oranı vb. gibi nicelikler derinlemesine araştırılmalıdır.

Yapılan çalışmalara bakıldığında maksimum güç katsayısının etkili bir sonucuna ulaşmak adına Tetsuya ve ark. çalışmalarında iki tip hibrit konfigürasyon tasarlayarak hangisinde daha etkili sonuç gözlemlediklerini sunmuşlardır. Bu çalışmada tek başına rüzgar türbini jeneratörü sistemleri için Darrieus lift tipi ve Savonius drag tipi rotorların uygun hibrid konfigürasyonu dinamik simülasyon modeli kullanılarak tartışılmıştır. A Tipi konfigürasyonunda Savonius rotoru Darrieus rotorunun içine, B Tipi konfigürasyonunda Savonius rotoru Darrieus rotorunun dışına yerleştirilmiştir. Çıkış özelliklerinin hesaplanan sonuçları ve maksimum güç katsayısı noktalarında çalıştırılan sistemin dinamik davranışı, rüzgar hızına göre hassas çalışma davranışına sahip olan ve daha kısa bir dönme eksenine nedeniyle kompakt olarak tasarlanabilen A tipi konfigürasyonun daha etkili olduğu gözlemlenmiştir [32].

Diğer bir çalışmada Savonius rotorun yanı sıra Savonius-Darrieus makinesinin performansını incelemek için deneysel araştırmalar yapan R. Gupta ve ark. biri Savonius rotoru, diğeri Savonius-Darrieus makinesi olmak üzere iki tip model tasarlayıp üretimini gerçekleştirdiler. Savonius rotoru, 8 cm kepçe çapına ve 20 cm yüksekliğe sahip, örtüşme varyasyonu sağlayan iki kanatlı bir sistem olarak tasarlandı. Savonius-Darrieus makinesi için, üst kısımda, kepçe çapı 8 cm ve yüksekliği 10 cm olan iki kanatlı bir Savonius rotoru olup ve alt kısımda, 10 cm yüksekliğinde ve 4 cm yarıçaplı üç kavisli bıçağa sahip Darrieus makinesi yerleştirildi. Üst üste binme varyasyonu üst kısımda yapıldı. Bunlar bir rüzgar tüneline test edilerek aynı test koşulları altında sadece Savonius rotoruna kıyasla Savonius-Darrieus makinesi için güç etkinliğinde bir gelişme olduğu gözlemlenmiştir. [33].



Şekil 7. Türbin Modelleri [30]



Şekil 8. Savonius ve Darrieus bütünleşik tasarımı [31]

Düşük başlangıç şartına sahip, yüksek aerodinamik performans hedefleyen bir Darrieus-Savonius kombine rotor tasarımı için rotorlar arasındaki yarıçap oranı ve bağlantı açısı önemli faktörlerdir. Xiaoting Liang ve ark. bu iki parametrenin verimlilik ve başlangıç performansı üzerindeki etkileri hesaplamalı akışkanlar dinamiği yaklaşımı ile incelenmişlerdir. Statik torku elde etmek için Reynolds ortalamalı Navier-Stokes denklemlerini gerçekleştirilebilir k- ϵ türbülans modeliyle çözen sürekli simülasyonlar yapılmıştır. Kombine rotorun güç katsayısını farklı uç-hız oranlarında hesaplamak için simülasyonlar yapıldı. Bir dizi konfigürasyon test edilerek ve birleştirilmiş rotor için optimum bağlantı açısı ve yarıçap oranı, 0.363'lük bir maksimum güç katsayısı ve 2 m/s'lik bir rüzgar hızında 0.1 Nm'nin altındaki başlangıç torku elde edilmiştir [34].

Darrieus rüzgar türbinleri, düşey eksenli rüzgar türbinlerinin içinde aerodinamik açıdan en verimli olarak kabul edilir ancak bu türbinler zayıf başlangıç torkuna sahip olduğundan ve bu nedenle zayıf rüzgar hızlarında kendiliğinden çalışmaya başlamadıklarından, Ali Shan Siddiqui ve ark. çalışmalarında kombine Savonius Darrieus rüzgar türbinleri, türbin tork karakteristiklerini iyileştirmek ve kendi kendine çalışmaya başlamalarını sağlamak için çözüm olarak belirleyip Darrieus ve Savonius rüzgar türbininin üç olası

düzenlemesini test etmek için deneyler yapmışlardır. Bu deneylerde her bir modelin performansını değerlendirmek için benzer çalışma koşullarında model 1, 2 ve 3 olarak adlandırdıkları tasarımları test etmişlerdir. Model 1; Savonius rotorunun Darrieus rüzgar türbininin ortasına yerleştirilmiş olup model 2 ve 3'te ise; Darrieus rotorunun tepesine bağlanan Savonius rotoru ve Darrieus türbininin altına bağlanan Savonius rotoru arasındaki modellemeler arasında model 1'in en yüksek performansa sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır [35].

Yapılan çalışmalara bakıldığında küçük ölçekli rüzgar türbinleri ve özellikle dikey eksenli türbinler üzerine çalışma az sayıdadır. Dikey eksenli türbinlerin şehir içi uygulamaları için uygulanabilirliği düşünüldüğünde bu türbinler üzerine daha fazla çalışma yapılması gerekmekte olup ayrıca yeni tasarım araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmalıdır.

III. SONUÇ

Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde olan rüzgar enerjisi, artan çevre kirliliği ile beraber son yıllarda önem kazanmaya başlamıştır. Özellikle 1973 yılında yaşanan petrol krizi ile beraber yeni enerji kaynakları arayışı ile yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması daha fazla artış göstermiştir [36]. Rüzgar, güneş enerjisinin dünyayı ısıtmasıyla atmosferde soğuk hava kütesine sahip yüksek basınç alanları ve sıcak hava kütesine sahip alçak basınç alanları oluşmaktadır. Atmosferde hava kütleleri yüksek basınç alanından alçak basınç alanlarına doğru hareket ederler. Hava kütleleri arasındaki ısı ve basınç farklılıklarından oluşan hava akışı rüzgar olarak adlandırılır.

Rüzgar türbinlerinden elektrik enerjisi elde edilmesi, rüzgarda bulunan kinetik enerji pervaneler vasıtasıyla rotorda mekanik enerjiye çevrilir. Daha sonra dişli kutusu yardımıyla bu enerji jeneratörlere aktarılır ve jeneratörden elektrik enerjisi elde edilmiş olur. Rüzgar türbinlerinin işletme ve bakım maliyetleri yapılan çalışmalarla günden güne düşüş göstermektedir. Yatay eksenli rüzgar türbinleri için gerekenler; kurulum için gerekli olan geniş alan, alınması gereken izinler, uygun alan belirlenmesi, yüksek kurulum maliyeti ve yüksek rüzgar hızının gerekliliğinden dolayı artış oranı beklenen tahminlerin altında kalmıştır [37].

Günümüzde rüzgardan gelen enerjiyi daha fazla kullanabilmek adına düşey eksenli rüzgar türbinlerinin ön plana çıktığı görülmektedir. Bunun sebebi küçük ölçekli rüzgar türbinlerinin yaygınlaşmasının insanların enerji ihtiyacını karşılamakta önemli rol oynamasının yanı sıra maliyet düşüklüğü, kurulum için geniş alan ihtiyacı ve alınacak izinler gibi sıkıntılarının bulunmaması bu konuyu araştırmacılar tarafından cazip hale getirmiştir. Düşey eksenli rüzgar türbinlerinin yapılan çalışmalarda performansını arttırmak için Savonius-Darrieus rüzgar türbini bütünlüklü tasarımıyla faydalandıkları görülmektedir. Bu sebeple yapılan çalışmalara göre tek başına kullanılan Savonius veya Darrieus rüzgar türbinlerine kıyasla bütünlüklü kullanımının daha etkili performans sonucunu verdiği araştırmalarla kanıtlanmıştır. Dikey eksenli türbinlerin şehiriçi uygulamaları için uygulanabilirliği düşünüldüğünde bu türbinler üzerine daha fazla çalışma yapılması gerekmekte olup ayrıca yeni tasarım araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Türkiye İstatistik Rüzgar Enerjisi İstatistik Raporu (2019). http://www.tureb.com.tr/files/bilgi_bankasi/turkiye_res_durumu/istatistik_raporu_temmuz_2019.pdf
- [2] Mustafa Çalışkan, Türkiye Rüzgar Enerjisi Potansiyeli Raporu 2010. https://www.mgm.gov.tr/files/haberler/2010/rets-seminer/2_mustafa_caliskan_ritm.pdf
- [3] Koç, E., & Şenel, M. C. (2013). Dünyada ve Türkiye'de enerji durumu-genel değerlendirme. *Mühendis ve Makina*, 54(639), 32-44.
- [4] Nurbay, N., & Çınar, A. (2005). Rüzgar türbinlerinin çeşitleri ve birbirleriyle karşılaştırılması. *III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, 19-21.
- [5] Mojola, O. O. (1985). On the aerodynamic design of the Savonius windmill rotor. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 21(2), 223-231.
- [6] Ricci, R., Vitali, D., & Montelpare, S. (2014). An innovative wind-solar hybrid street light: development and early testing of a prototype. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 10(4), 420-429.

- [7] NEWMAN, B. (1974). Measurements on Savonius Rotor with Variable Gap, Proceedings of the University of Sherbrooke Conference on Wind Energy. *Sherbrooke, Quebec, 116s, Canada*.
- [8] Modi, V. J., & Fernando, M. S. U. K. (1989). On the performance of the Savonius wind turbine, *J. Sol. Energy Eng.*, 111(1): 71-81.
- [9] Reupke, P., & Probert, S. D. (1991). Slatted-blade Savonius wind-rotors. *Applied Energy*, 40(1), 65-75.
- [10] Mahmoud, N. H., El-Haroun, A. A., Wahba, E., & Nasef, M. H. (2012). An experimental study on improvement of Savonius rotor performance. *Alexandria Engineering Journal*, 51(1), 19-25.
- [11] Svetlana Marmutova, M. (2016). The improved Savonius wind turbine captures wind in the cities: University of Vaasa, Doktora Tezi.
- [12] ELİBÜYÜK, U., & ÜÇGÜL, İ. (2014). Rüzgâr Türbinleri, Çeşitleri Ve Rüzgâr Enerjisi Depolama Yöntemleri. *SDÜ Yekarum e-Dergi*, 2(3).
- [13] Giromill-Darrieus Rüzgâr Türbinleri (2018). <http://www.reuk.co.uk/Giromill-Darrieus-Wind-Turbines.html>
- [14] Howell, R., Qin, N., Edwards, J., & Durrani, N. (2010). Wind tunnel and numerical study of a small vertical axis wind turbine. *Renewable Energy*, 35(2), 412-422.
- [15] Goude, A.2012. Fluid Mechanics of Vertical Axis Turbines: Simulations and Model Development. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 998, Uppsala University.
- [16] Banas J F, Sullivan W N.Sandia. 1976. Vertical-Axis Wind Turbine Program Technical Quarterly Report. Sandia Laboratuvarları
- [17] Sheldalh R E, Klimas P C, Feltz L V. 1980. Aerodynamic Performance of a 5-Metre-Diameter Darrieus Turbine With Extruded Aluminum NACA-0015 Blades. Sandia Laboratuvarları.
- [18] Tescione, G., Ragni, D., He, C., Ferreira, C. S., & Van Bussel, G. J. W. (2014). Near wake flow analysis of a vertical axis wind turbine by stereoscopic particle image velocimetry. *Renewable Energy*, 70, 47-61.
- [19] Lam, H. F., & Peng, H. Y. (2016). Study of wake characteristics of a vertical axis wind turbine by two- and three-dimensional computational fluid dynamics simulations. *Renewable Energy*, 90, 386-398.
- [20] Li, Q. A., Maeda, T., Kamada, Y., Murata, J., Yamamoto, M., Ogasawara, T., ... & Kogaki, T. (2016). Study on power performance for straight-bladed vertical axis wind turbine by field and wind tunnel test. *Renewable Energy*, 90, 291-300.
- [21] Shigemitsu, T., Fukutomi, J., & Toyohara, M. (2016). Performance and flow condition of cross-flow wind turbine with a symmetrical casing having side boards. *International Journal of Fluid Machinery and Systems*, 9(2), 169-174.
- [22] Araya, D. B., Craig, A. E., Kinzel, M., & Dabiri, J. O. (2014). Low-order modeling of wind farm aerodynamics using leaky Rankine bodies. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 6(6), 063118.
- [23] Dabiri, J. O., Greer, J. R., Koseff, J. R., Moin, P., & Peng, J. (2015, March). A new approach to wind energy: opportunities and challenges. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1652, No. 1, pp. 51-57). AIP.
- [24] Chong, W. T., Fazlizan, A., Poh, S. C., Pan, K. C., Hew, W. P., & Hsiao, F. B. (2013). The design, simulation and testing of an urban vertical axis wind turbine with the omni-direction-guide-vane. *Applied Energy*, 112, 601-609.

- [25] Li, Y., Zhao, S., Tagawa, K., & Feng, F. (2018). Starting performance effect of a truncated-cone-shaped wind gathering device on small-scale straight-bladed vertical axis wind turbine. *Energy Conversion and Management*, 167, 70-80.
- [26] Koca, K., Genç, M. S., Açıklık, H. H., Çağdaş, M., & Bodur, T. M. (2018). Identification of flow phenomena over NACA 4412 wind turbine airfoil at low Reynolds numbers and role of laminar separation bubble on flow evolution. *Energy*, 144, 750-764.
- [27] Genç, M. S., Koca, K., Açıklık, H. H., Özkan, G., Kırış, M. S., & Yıldız, R. (2016). Flow characteristics over NACA4412 airfoil at low Reynolds number. *EPJ Web of Conferences*, 114, 02029 (2016).
- [28] Genç, M. S., Koca, K., & Acikel, H. H. (2019). Investigation of pre-stall flow control on wind turbine blade airfoil using roughness element. *Energy*, 176, 320-334.
- [29] Koca, K., Genç, M. S., & Açıklık, H. H. Rüzgar Türbini Kanadı Üzerindeki Yüzey Pürüzlülüğü Etkisinin Deneysel İncelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 31(ÖS2), 127-134.
- [30] Volker Quaschnig: Regenerative Energiesysteme. (2007). Hanser Verlag, München.
- [31] Combined Darrieus-Savonius generator used in Taiwan Jul 18, 2016 12:14 AM. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Savonius_wind_turbine
- [32] Wakui, T., Tanzawa, Y., Hashizume, T., & Nagao, T. (2005). Hybrid configuration of Darrieus and Savonius rotors for stand-alone wind turbine-generator systems. *Electrical Engineering in Japan*, 150(4), 13-22.
- [33] R. Gupta, R. Das & K.K. (2006). Sharma: Proceedings of the International Conference on Renewable Energy for Developing Countries.
- [34] Liang, X., Fu, S., Ou, B., Wu, C., Chao, C. Y., & Pi, K. (2017). A computational study of the effects of the radius ratio and attachment angle on the performance of a Darrieus-Savonius combined wind turbine. *Renewable energy*, 113, 329-334.
- [35] Ali Shan Siddiqui , Syet Nadeem Mian, Muhammad Alam, Muhammad Saleem ul Haq, Abdul Hameed Memon, Muhammad Shahzad Jamil Energy Nov. 2018. Experimental Study to Assess the Performance of Combined Savonius Darrieus Vertical Axis Wind Turbine at Different Arrangements. Publisher: IEEE DOI: 10.1109/INMIC.2018.8595538.
- [36] Oğulata, R. T. (2003). Energy sector and wind energy potential in Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 7(6), 469-484.
- [37] Tabatabaeikia, S., Ghazali, N. N. B. N., Chong, W. T., Shahizare, B., Izadyar, N., Esmaeilzadeh, A., & Fazlizan, A. (2016). Computational and experimental optimization of the exhaust air energy recovery wind turbine generator. *Energy Conversion and Management*, 126, 862-874.

Araştırma Makalesi - Research Article

Cu Katkılı NaPO₃ Camlarının Sentez ve Karakterizasyonu

Serhat KESER^{1*}, Tankut ATEŞ², Ömer KAYĞILI²

Geliş / Received: 26/07/2019

Revize / Revised: 04/11/2019

Kabul / Accepted: 05/11/2019

ÖZ

Sunulan çalışma, NaPO₃ (sodyum metafosfat ya da sodyum fosfat) camlarının yapısal ve morfolojik özellikleri üzerinde, Cu katkısının etkilerinin incelenmesini amaçlamaktadır. Farklı oranlarda Cu katkısı içeren NaPO₃ camları 700 °C'de sentezlendi. Sentezlenen camların karakterizasyon işlemi Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR), X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile gerçekleştirildi. Üretilen numunelerin sahip oldukları tek fazın ortorombik kristal yapıdaki NaPO₃ olduğu belirlendi. Ayrıca, Cu katkısının üretilen sodyum fosfat camlarının kristalleşme miktarı, kristalit büyüklüğü ve örgü parametrelerinde önemli değişimlere sebep olduğu gözlemlendi. Üretilen sodyum fosfat camlarının morfolojisinin Cu katkılanmasıyla etkilendiği belirlendi.

Anahtar Kelimeler- X-Işını Kırınımı (Xrd), Ftir, Morfoloji, Cu Katkılama

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: serhatkeser@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-9678-1053>)

Kimya Bölümü, Fen Fakültesi, Fırat Üniversitesi 23119 Elazığ

²İletişim: tankut_ates@hotmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-4519-2953>)

Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Fırat Üniversitesi 23119 Elazığ

²İletişim: okaygili@firat.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-2321-1455>)

Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Fırat Üniversitesi 23119 Elazığ

Synthesis and Characterization of Cu-Doped NaPO₃ Glasses

ABSTRACT

The presented work has been aimed to investigate the effects of Cu-doping on the structural and morphologic properties of NaPO₃ (sodium metaphosphate or sodium phosphate) glasses. Cu-containing NaPO₃ glasses at different ratios were synthesized at 700 °C. The characterization process of the as-synthesized glasses was performed using Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). It was determined that the single phase of the as-produced samples was the NaPO₃ with the orthorhombic crystal structure. Furthermore, it was observed that the Cu-addition caused significant variations in the amount of crystallinity, crystallite size and lattice parameters of the as-produced sodium phosphate glasses. It was determined that the morphology of the as-produced sodium phosphate glasses was affected by Cu-doping.

Keywords- X-Ray Diffraction (Xrd), Ftir, Morphology, Cu-Doping

I.GİRİŞ

Cam, inorganik malzemelerden yüksek sıcaklıklarda üretilen bir seramik çeşididir. Ancak bazı özellikleriyle seramik malzemelerden farklılık gösterirler. Örneğin seramikler üretim aşamasında eriyene kadar ısıtılırlar, sert ve bükülmez duruma kadar soğutulurlar ve kristal yapıdadırlar. Camlar ise kristal yapıya sahip olmayan, düzensiz ve erimiş inorganik yapıdadırlar. Kristal katılarda moleküller düzenli bir yapıda sıralanırken, camın yapısındaki moleküller katı olmalarında rağmen rastgele yönelimlere sahiptirler [1]. Cam çeşitleri; oksit camlar, oksit olmayan camlar ve metalik camlar olmak üzere üç ana başlık altında incelenmektedir. Fosfat camları, oksit camlar sınıfında yer almaktadırlar [1].

Fosfat camların yapısı tetrahedral (dörtüzlü) birimlerden oluşmaktadır. Fosfor (P), beş değerlikli bir atomdur ve bu nedenle dört oksijen (O) atomu P atomuyla köprü bağları yaparak dörtüzlü bir yapı oluşturur. Böylece oluşan birimin net yükü +1 olur. Bu tetrahedral yapının yük dengesi ancak O atomlarından birinin P atomuyla çift bağ yapmasıyla sağlanabilir [2].

Fosfat camları elde etmek için kullanılan fosfor pentaoksit (P_2O_5) kristal durumda üç farklı polimorfik yapıda oluşabilir: Tetragonal, heksagonal ve ortorombik. Bu kristal yapıların hepsi P/O tetrahedral yapılara sahiptir, ancak yapıdaki halkalar farklı miktarlarda dörtüzlü içermektedir [2].

Fosfat camları teknolojik bakımdan önemli malzemeler arasında yer almaktadırlar. Çünkü bu camlar düşük cam geçiş sıcaklığına, düşük optik dağılım özelliğine ve nispeten yüksek termal genleşme katsayılarına sahiptirler [3]. Yapılan araştırmalar sonucunda fosfat camlarının hava geçirmez contaların üretilmesinde ve bazı tıbbi uygulamalarda yüksek biyo-uyumlulukları nedeniyle kullanıldıkları belirlenmiştir [2].

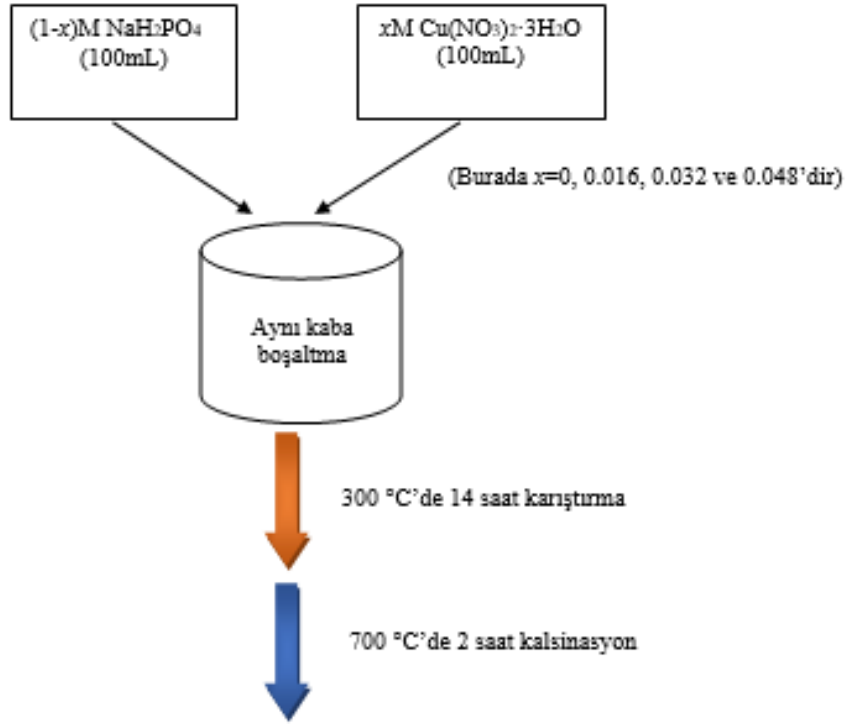
Ni, As, Sb, Sn ve Pb gibi çeşitli geçiş metalleri farklı oranlarda katılanmasının sodyum fosfat (sodyum metafosfat) camlarının karakteristik özellikleri üzerine etkilerinin araştırıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur. Ayrıca geçiş metali oksitleri, sodyum fosfat (sodyum metafosfat) camlarını renklendirmek için de sıklıkla kullanılmaktadırlar [4-6]. Bunlara ilave olarak; Li_2O katkısının sodyum fosfat camlarının yapısal ve termal özellikleri üzerine etkisi Jha ve diğerleri [7] tarafından araştırılmıştır. Te katkılı sodyum fosfat camının optik özellikleri, Sharma ve diğerleri [8] tarafından incelenmiştir. Amir [9], Pr_2O_3 , Nd_2O_3 ve Er_2O_3 katkılı sodyum fosfat camlarının üretimi ve karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Önceki çalışmamızda Ag katkısının sodyum fosfat camının yapısal özellikleri üzerine etkisinin araştırılması üzerinde durulmuştur [10].

Sunulan çalışmadaki temel amaç, farklı miktarlarda Cu katkılanmış sodyum fosfat camlarının üretilmesi ve yapılan katkıların bu camların yapısal ve morfolojik özelliklerini nasıl etkilediğini belirlemektir.

II.MATERYAL VE YÖNTEM

Numunelerin sentezlenmesinde, Sigma-Aldrich firmasından temin edilen sodyum fosfat monobazik dihidrat (NaH_2PO_4) ve bakır (II) nitrat trihidrat ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) kullanıldı. Cu katkısı 0, 1.6, 3.2 ve 4.8 at.% olacak biçimde yeterli miktarda alınan NaH_2PO_4 ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ kimyasalları saf suda çözündürüldü. Numuneler artan Cu miktarına göre sırasıyla C1, C2, C3 ve C4 olarak kodlandı. Toplam çözelti hacmi 200 mL olarak ayarlandı ve hazırlanan çözelti bir manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 300 °C sıcaklıkta 14 saat karıştırıldı. Buna müteakip bir kül fırını içerisinde 700 °C'de 2 saat kalsine edildi (Şekil 1).

Bruker D8 Advance cihazı yardımıyla numunelerin X-ışını kırınımı (XRD) desenleri kaydedildi. Perkin Elmer Spectrum One model spektrofotometre cihazı kullanılmak suretiyle her bir numuneye ait Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumu verisi, 4000–450 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kayda alındı. Morfolojik incelemelerin gerçekleştirilmesinde Oxford Inca Energy 350 model enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizörü ile bütünleşik çalışan JEOL JSM 7001F taramalı elektron mikroskobu kullanıldı.



Şekil 1. Sodyum fosfat camlarının sentez aşamaları

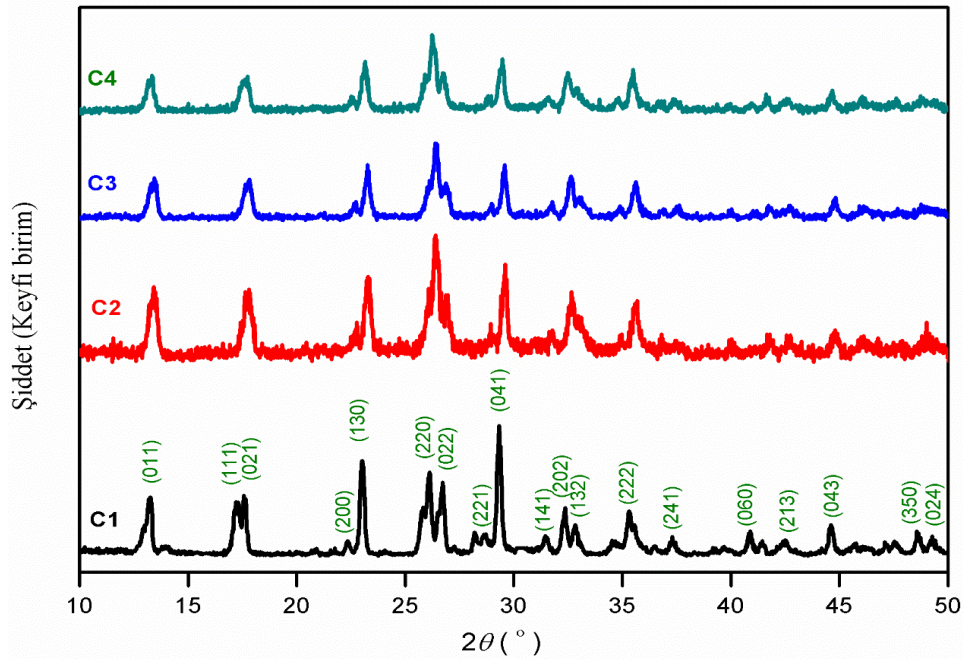
III.BULGULAR VE TARTIŞMA

A. X-Işını Kırınımı (XRD) Sonuçları

Üretilen sodyum fosfat camlarına ait X-ışını kırınımı (XRD) desenleri Şekil 2'de verilmiştir. Tüm numuneler için gözlemlenen piklerin tamamı ortorombik kristal yapıdaki sodyum fosfat (NaPO₃, JCPDS PDF No: 11-0648) fazına ait standart desenle mükemmel biçimde uyuşmaktadır. Numunelerin kristal yapıya sahip olmaları durumu uygulanan ısıl işlemin bir sonucudur. Zira iyi bilindiği üzere amorf yapıya sahip olan camların üretilmesinde en önemli parametre, eriyik haline getirilen camın kristalleşmesine mani olan ani soğutma işlemidir [11]. Üretilen numunelerin hiçbirinde de ani soğutma işlemi uygulanmaması, numunelerin kristalleşmesine imkân vermiştir. Cu ilaveli numunelerin hepsinde pik şiddetleri, katkısız numunelere nazaran oldukça düşüktür. Tablo 1 incelendiğinde Cu ilavesiyle bazı kristal düzlemlerin gözden kaybolduğu (özellikle (111) düzleminin) ve pik konumlarında kaymalar meydana geldiği açıkça görülmektedir. Ayrıca, her bir numunenin XRD deseninin tek bir fazdan müteşekkil olduğu ve numunelerin hiçbirinde herhangi bir ikincil faza rastlanmadığı görülmektedir ki bu da Cu'nun sodyum fosfat yapı içerisine nüfuz ettiğinin bir diğer göstergesi kabul edilebilir.

Tablo 1. Üretilen her bir numuneye ait d ve 2θ değerlerinin standart ile karşılaştırılması

JCPDS		C1		C2		C3		C4		
11-0648										
(hkl)	d (nm)	2θ (°)	d (nm)	2θ (°)	d (nm)	2θ (°)	d (nm)	2θ (°)	d (nm)	2θ (°)
(011)	0.6662	13.28	0.6677	13.25	0.6593	13.42	0.6583	13.44	0.6632	13.34
(111)	0.5101	17.37	0.5116	17.32	-	-	-	-	-	-
(021)	0.5021	17.65	0.5044	17.57	0.5024	17.64	0.4973	17.82	0.5018	17.66
(200)	0.3961	22.43	0.3980	22.32	0.3987	22.28	0.3923	22.65	0.3931	22.60
(130)	0.3860	23.02	0.3859	23.03	0.3818	23.28	0.3821	23.26	0.3837	23.16
(220)	0.3400	26.19	0.3410	26.11	0.3376	26.38	0.3371	26.42	0.3391	26.26
(022)	0.3330	26.75	0.3332	26.73	0.3312	26.90	0.3315	26.87	0.3325	26.79
(221)	0.3110	28.68	0.3112	28.66	0.3080	28.97	0.3078	28.99	0.3091	28.86
(041)	0.3041	29.35	0.3043	29.33	0.3016	29.60	0.3018	29.58	0.3032	29.44
(141)	0.2838	31.50	0.2840	31.47	0.2812	31.80	0.2813	31.78	0.2833	31.56
(202)	0.2764	32.37	0.2764	32.37	0.2736	32.70	0.2741	32.64	0.2754	32.48
(132)	0.2723	32.86	0.2726	32.83	0.2714	32.98	0.2709	33.04	0.2719	32.92
(222)	0.2548	35.19	0.2538	35.33	0.2516	35.66	0.2518	35.62	0.2542	35.28
(241)	0.2411	37.26	0.2408	37.31	-	-	0.2395	37.52	0.2406	37.34
(060)	0.2204	40.91	0.2205	40.89	0.2246	40.12	0.2250	40.04	0.2254	39.96
(213)	0.2128	42.44	0.2123	42.55	0.2122	42.58	0.2116	42.70	0.2118	42.66
(043)	0.2028	44.64	0.2030	44.61	0.2021	44.80	0.2021	44.82	0.2027	44.66
(350)	0.1870	48.65	0.1873	48.57	-	-	0.1866	48.76	0.1866	48.76
(024)	0.1849	49.24	0.1848	49.27	0.1857	49.02	-	-	0.1845	49.36



Şekil 2. Üretilen sodyum fosfat camlarının XRD desenleri

Ortorombik kristal yapıya ait örgü parametreleri (a , b ve c) ve birim hücre hacmi (V) değerleri sırasıyla aşağıdaki denklemler kullanılmak suretiyle elde edildi [12].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

$$V = abc \quad (2)$$

İlgili denklemlerdeki h , k ve l Miller indisleri ve d ise komşu iki düzlem arasındaki mesafeyi temsil eder. Tablo 2'den de açıkça görülebileceği üzere, Cu katkıyla beraber üç örgü parametresinde de belirgin değişimler meydana gelmektedir. Tüm Cu katkılı numunelere ait örgü parametresi değerleri (dolayısıyla birim hücre hacimleri de) katkısız numuneye kıyasla daha küçüktür. Bu değişimler, katkılamanın kristal yapı üzerinde etkili olduğunun bir göstergesi kabul edilebilir. Kristalit büyüklüğü (D) ise Scherrer denklemi kullanılarak hesaplandı [12].

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Burada λ numune üzerine gönderilen X-ışınlarının dalga boyu, β yarı maksimumdaki tam pik genişliği ve θ ise Bragg açısıdır. Numunelerin kristalit büyüklüklerinde de yapılan katkıya bağlı olarak değişimler mevcuttur (Tablo 2).

Kristal yapı ile alakalı diğer bir önemli parametre olan kristalleşme yüzdesi ($X_c\%$), Denklem (4) yardımıyla hesaplanmıştır [13].

$$X_c \% = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a} \times 100 \quad (4)$$

Burada $\sum A_c$ ve $\sum A_a$ terimleri sırasıyla, XRD deseninde gözlemlenen kristal ve amorf yapıları temsil eden pikler altında kalan toplam alanlardır. Tablo 2'deki sonuçlara bakılırsa, Cu katkılı numunelerin kristalleşmeleri birbirine yakındır fakat referans numuneye kıyasla çok düşüktür.

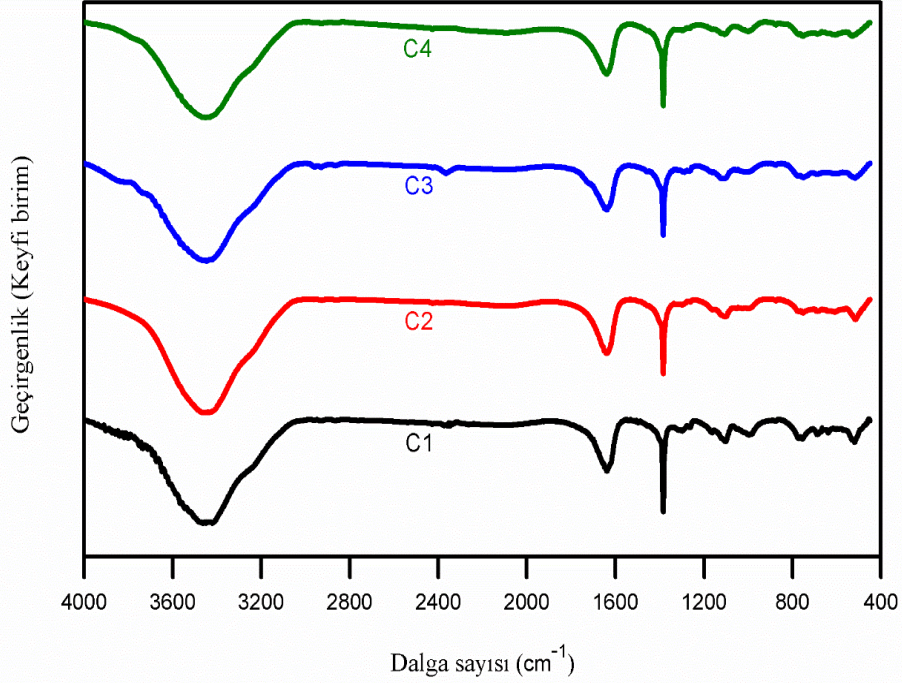
Tablo 2. Üretilen her bir numuneye ait kristal yapı parametrelerinin hesaplanan değerleri

Numune	a (nm)	b (nm)	c (nm)	V (nm ³)	D (nm)	X_c (%)
C1	0.7895	1.3370	0.7710	0.8138	22.64	97.66
C2	0.7754	1.3156	0.7684	0.7839	23.25	80.27
C3	0.7752	1.3174	0.7672	0.7835	23.45	83.84
C4	0.7795	1.3213	0.7700	0.7931	21.13	81.01

B. FTIR Sonuçları

Şekil 3'de verilen FTIR spektrumlarında saptanan bantlar ve ilgili fonksiyonel gruplar şunlardır: 3460 ve 1638 cm⁻¹'de tespit edilen bantlar, numune tarafından adsorbe edilen su ile bağlantılıdır [14]. 1384, 1103 ve

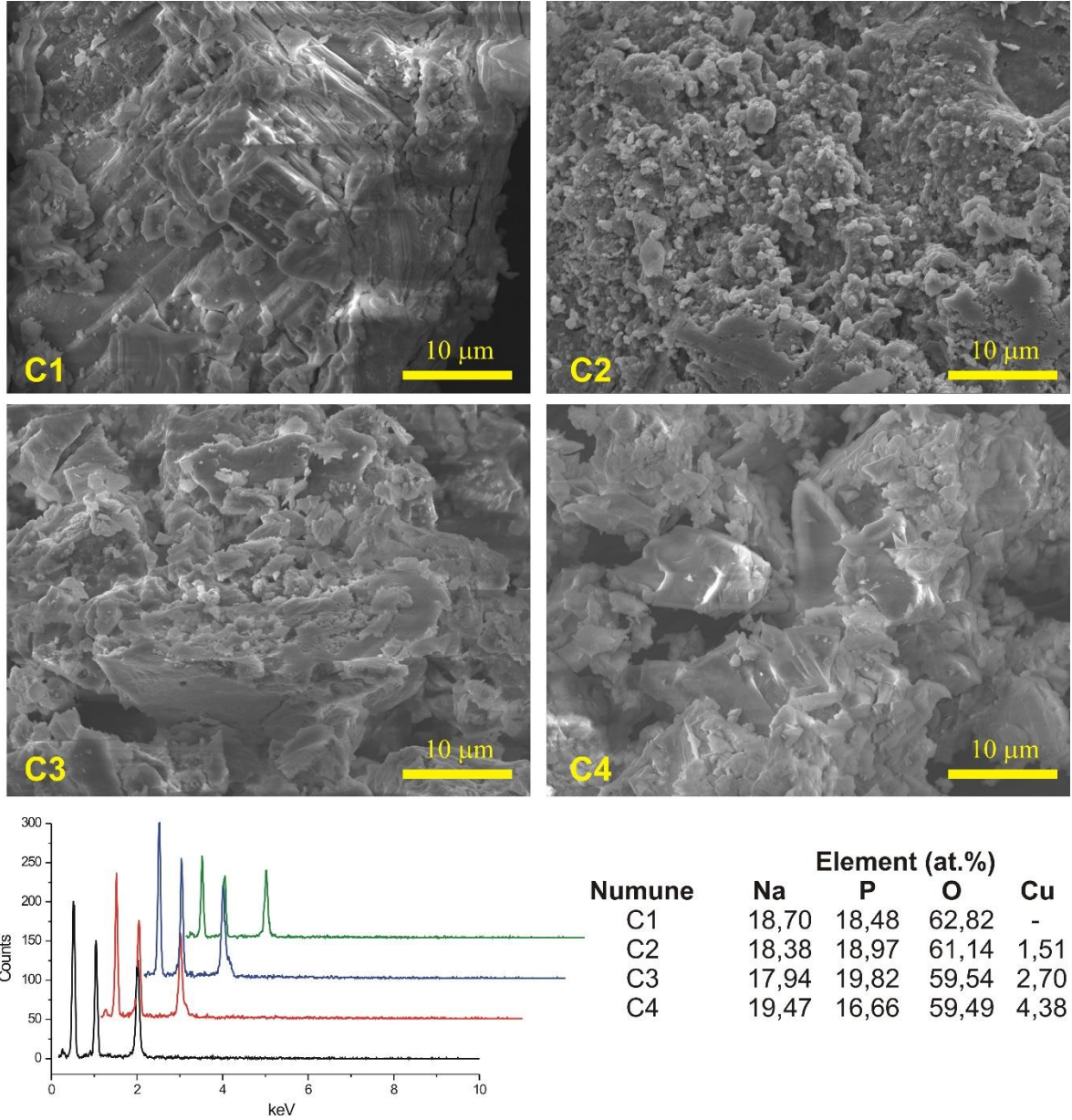
515 cm^{-1} 'de gözlemlenen bantlar ise fosfat grubuna ait simetrik gerilme titreşim modları ile ilişkilidir. Yine fosfat grubunun titreşim modları ile ilgili diğer bantlar 750 ve 997 cm^{-1} olarak gözlenmiştir [15-18]. FTIR sonuçları, tüm sentezlenen örnekler için fosfat yapısının oluşumunu destekler niteliktedir.



Şekil 3. Katkısız ve Cu-katkılı sodyum fosfat camlarına ait FTIR spektrumları

C. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Katkısız ve Cu-katkılı sodyum fosfat camlarının 2.500× büyütmede çekilen SEM fotoğrafları Şekil 4'de verilmiştir. Her bir numuneye ait SEM fotoğrafı birbirinden farklı olup, Cu katkısının morfoloji üzerinde etkili olduğunu açıkça göstermektedir. EDX analiz raporu, numunelerin içerisinde Na, P, O ve Cu (referans numune hariç) elementlerinin bulunduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca deneysel süreci destekler nitelikte, katkı miktarı arttıkça Cu miktarında bir artış da söz konusudur. Bahsi geçen elementler haricinde bir safsızlığa (veya kirliliğe) işaret eden herhangi elementin tespit edilememiş olması ise üretilen numunelerin %100 saf olduklarının önemli delilidir.



Şekil 4. Numunelerin SEM resimleri ve EDX sonuçları

IV. SONUÇ

Mevcut çalışmada, katkısız ve Cu-katkılı (1.6, 3.2 ve 4.8 at.%) NaPO_3 camları $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de üretilmiş olup, bunların karakterizasyonları XRD, FTIR, SEM ve EDX teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Cu-katkısının örgü parametreleri, kristalit büyüklüğü ve kristalleşme miktarı üzerine etkileri olduğu tespit edilmiştir. Şöyle ki, katkısız numuneye nazaran tüm Cu katkılı numunelere ait üç örgü parametresi değerlerinin daha küçük olduğu saptanmıştır ve kristalleşme miktarının ise yine referans numuneye kıyasla çok düşük olduğu gözlenmiştir. FTIR sonuçları, sodyum fosfat camlarının oluşumunu desteklemektedir. Numunelerin her birine ait morfolojinin bir diğerinden farklı olması katkılamanın morfoloji üzerinde etkili olduğuna bir işaret olarak kabul edilebilir. Elementel analiz raporları da her bir numunenin sentez sırasında belirlenen elementel bileşime sahip olduğunu ve Cu elementinin yapı içerisine beklendiği gibi artan miktarda nüfuz ettiğini doğrulamaktadır. İleriki çalışmalarda Cu-katkısının NaPO_3 camlarının elektriksel, termal ve optik özellikleri üzerine etkilerinin

incelenmesi de bu malzemelerin daha geniş ölçekte teknolojik olarak uygulanabilirliğinin doğrulanması açısından önemli olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Çetinkaya Çolak S. (2009). *Geçiş metal iyonları katkılı sodyum-fosfat camların elektrik, optik, yapısal, yüzeySEL ve termal özellikleri*. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [2] Yüce B. (2009). *Bor katkılı demir fosfat camlarının sentezi ve özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- [3] Hrajech, S. & Ferid, M. (2013). Synthesis, electrical and dielectric properties of $(\text{Na}_2\text{O})_{0.5}-(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.5}$ glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 577, 543-549.
- [4] Schlenz, H., Reinauer F., Glaum, R., Neufeind J., Brendebach, B. & Hormes, J. (2005). High-energy X-ray diffraction study of Ni-doped sodium metaphosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 1014-1019.
- [5] Moncke, D. & Ehrt D. (2004). Photoionization of As, Sb, Sn, and Pb in metaphosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 345&346, 319-322.
- [6] Zotov, N., Schlenz H., Brendebach B., Modrow H., Hormes, J., Reinauer, F., Glaum, R., Kirfel, A. & C. Paulmann, C. (2003). Effects of MnO-doping on the structure of sodium metaphosphate glasses. *Zeitschrift für Naturforschung*, 58a, 419-428.
- [7] Jha, P. K., Pandey, O. P. & Singh, K. (2015). Structure and crystallization kinetics of Li_2O modified sodium-phosphate glasses. *Journal of Molecular Structure*, 1094, 174-182.
- [8] Sharma S., De M. & Jana S. (2018). Terbium doped sodium phosphate glass: A strong green emitting glass. *Optik*, 154, 576-580.
- [9] Amir F. (2017). *Atomic-level structural studies of rare-earth doped sodium phosphate glasses using high energy X-ray diffraction and complementary techniques*, PhD Thesis, University of North Dakota, North Dakota.
- [10] Ateş T., Keser S. & Kaygılı Ö. (2019). Ag katkılı NaPO_3 camları: Sentez ve karakterizasyon. *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*. 8, 428-434.
- [11] Kaygılı Ö. (2005). *Radyasyonun cam-seramik maddelerin kristalleşme ve mekanik özellikleri üzerine etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [12] Cullity, B. D. (1978) *Elements of X-ray Diffraction*. 2nd Edition, Massachusetts, USA: Addison-Wesley Publishing Company, p. 102.
- [13] Kaygılı, O. (2014). Synthesis and characterization of $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ glass-ceramic. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 117, 223-227.
- [14] Abdelghanyi, A. M., El-Damrawi, G., Oraby, A. H. & Madshal, M. A. (2018). Optical and FTIR structural studies on CoO-doped strontium phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 499, 153-158.
- [15] Jha, P. K., Pandey, O. P. & Singh, K. (2016). Non-isothermal crystallization kinetics of K_2O modified sodium-phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 440, 76-84.
- [16] Basak, A., Ramrakhiani, L., Ghosh, S., Sen, R. & Mandal, A. K. (2018). Preparation of chromium doped phosphate glass adopting microwave irradiation and comparative analysis of properties with conventional glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 500, 11-17.

- [17] Stefanovsky, S. V., Stefanovsky, O. I., Kadyko, M. I. & Nikonov, B. S. (2018). Sodium aluminum-iron phosphate glass-ceramics for immobilization of lanthanide oxide wastes from pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials*. 500, 153-165.
- [18] Liu, J., Zhu, Y., Wang, F., Liao, Q., Zhu, H., Deng, Y. & Zhu, Y. (2018). Properties and structural features of iron sodium phosphate glasses containing neodymium oxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 500, 92-97.

Araştırma Makalesi - Research Article

Genelleştirilmiş Tetranacci Sayılarını İçeren Circulant Matrislerin Normu Üzerine

Fatma YEŞİL BARAN^{1*}, Tevfik YETİŞ²

Geliş / Received: 20/08/2019

Revize / Revised: 07/11/2019

Kabul / Accepted: 23/12/2019

ÖZ

Bu çalışmada başlangıç değerleri $\mathcal{T}_0 = a$, $\mathcal{T}_1 = b$, $\mathcal{T}_2 = c$, $\mathcal{T}_3 = d$ olan ve $n \geq 4$ için,

$$\mathcal{T}_n = p\mathcal{T}_{n-1} + q\mathcal{T}_{n-2} + r\mathcal{T}_{n-3} + s\mathcal{T}_{n-4}$$

rekürans bağıntısı ile tanımlanan $(\mathcal{T}_n)_{n \in \mathbb{N}}$ Genelleştirilmiş Tetranacci Dizisi için Binet formülü elde edilerek, bu dizinin ilk n teriminin toplamı formülize edilmiştir. Genelleştirilmiş Tetranacci sayı dizisi için üreteç fonksiyonuna ulaşılmıştır. Ayrıca elemanları genelleştirilmiş Tetranacci sayı dizisinin elemanlarından oluşan circulant matrisler için bazı matris normları hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler- *Circulant Matris, Tetranacci Dizisi, Matris Normu.*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: fatma.yesilbaran@amasya.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-8613-2706>)

Computer Engineering, Amasya University, Şeyhcuî Neighborhood, Kemal Nehrozoğlu Street, 05100 AMASYA.

²İletişim: mitimat01@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-7835-3178>)

Mathematics, Horasan Vocational And Technical Anatolian High School, Horasan/ERZURUM

On The Norm Of Circulant Matrices Via Generalized Tetranacci Numbers

ABSTRACT

In this study, the sum of first n terms of this series is formulated by obtaining the Binet formula for the generalized Tetranacci sequence $(\mathcal{T}_n)_{n \in \mathbb{N}}$, whose initial values are $\mathcal{T}_0 = a$, $\mathcal{T}_1 = b$, $\mathcal{T}_2 = c$, $\mathcal{T}_3 = d$ and defined by the

$$\mathcal{T}_n = p\mathcal{T}_{n-1} + q\mathcal{T}_{n-2} + r\mathcal{T}_{n-3} + s\mathcal{T}_{n-4}$$

recurrence relation for $n \geq 4$. The generating function is obtained for generalized Tetranacci number sequence. In addition, some matrix norms are calculated for the circulant matrices consisting of elements of the generalized Tetranacci number sequence.

Keywords- *Circulant Matrix, Tetranacci Sequence, Matrix Norm.*

I. INTRODUCTION

Fibonacci numbers have been one of research topics in mathematics in the past. In the studies on this subject and every new research, it has been seen that this number series have new features. The Tetranacci numbers sequence is a sequence of numbers that continues by summing up the four terms preceding each term. This series is called “Quadranacci” in Latin and “Tetranacci” in Greek. Firstly, Feinberg described the Tetranacci series in 1963 [1]. Also, Waddill studied the Tetranacci series more extensively in his work titled “The Tetranacci Sequence and Generalizations” in 1992 [2].

Nowadays, the relationship between mathematics and other sciences has become a stubborn fact. We see this relationship between engineering, science and mathematics. Circulant matrices, in particular, appear in many scientific and engineering applications to model combinatorial problems. Circulant matrices play a significant role in the solution of some differential equations, digital filters, communication, image processing, signaling and Toeplitz matrices. Lind defined the circulant matrices which its elements consisting of Fibonacci numbers and calculated the determinants of these matrices [3]. Davis, gave the properties of circulant matrices [4]. Öcal, Tuğlu and Altınışık examined the stability and continuity of generalized Fibonacci and Lucas numbers and obtained the Binet formula for these series [5]. Alptekin calculated eigenvalues of circulant matrices which elements of Pell, Pell-Lucas and Modified Pell numbers. Also she obtained the Euclidean norm of semicirculant matrices whose elements are these numbers [6]. Solak obtained the upper and lower bounds of Euclidean and spectral norms for circulant matrices which the elements of Fibonacci and Lucas numbers [7]. Alptekin, Mansour and Tuğlu calculated the spectral norms and eigenvalues of circulant matrices which elements consisting of Horadam numbers and also calculated the Euclidean norm of semicirculant matrices consisting of these numbers [8].

Shen and Cen obtained bounds for spectral norms of circulant matrices whose elements are Fibonacci and Lucas [9]. Bahşi and Solak calculated the spectral norms of circulant matrices with hyper-Fibonacci and hyper-Lucas numbers [10]. Tuğlu and Kızılateş examined the upper and lower boundary problems for the spectral norms of the geometric circulant matrix whose elements include generalized Horadam numbers, they obtained the bounds for the spectral norms and also calculated the norms of the r -circulant matrix whose elements are generalized with Horadam numbers [11 – 13]. Also they obtained some norms of special matrices which include harmonic Fibonacci number and Quadra Lucas-Jacobsthal number [14,15]. Polatlı calculated bounds for the spectral norms of r -circulant matrices with a type of Catalan triangle numbers [16].

Bahşi calculated the matrix norms of circulant matrices consisting of elements of the Tribonacci sequence by changing the initial conditions of the generalized Fibonacci and Lucas numbers [17].

Özkoç and Ardyok calculated the spectral and Euclidean norms of the circulant and negacyclic matrices consisting of Tetranacci sequence and its complement Tetranacci sequence [18]. Taşçı and Acar defined Gaussian Tetranacci numbers with their initial values being Gaussian integers [19].

The aim of this study is to generalize the recurrence relation for Tetranacci numbers which is defined as

$$M_n = M_{n-1} + M_{n-2} + M_{n-3} + M_{n-4}$$

for initial conditions which are $M_0 = M_1 = M_2 = 0$, $M_3 = 1$ and to form a new generalized Tetranacci sequence $(T_n)_{n \in \mathbb{N}}$ and obtain some properties of this sequence with using this generalization.

II. PRELIMINARIES

Definition: Let (a_k) be an array with real terms.

$$g(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k$$

is called the generating function of the sequence (a_k) .

Definition: Let $a, b, p, q \in \mathbb{Z}$ and $H_0 = a$, $H_1 = b$. Horadam sequence is defined as

$$H_{n+2} = pH_{n+1} + qH_n.$$

The elements of this sequence are called Horadam numbers [20].

Definition: The Toeplitz matrix is of the type $n \times n$, that satisfies the condition $t_{k,j} = t_{k-j}$ for

$T_n = [t_{k,j}; k, j = 0, 1, \dots, n-1]$. So ,

$$T_n = \begin{bmatrix} t_0 & t_{-1} & t_{-2} & \dots & t_{-(n-1)} \\ t_1 & t_0 & t_{-1} & \dots & \vdots \\ t_2 & t_1 & t_0 & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ t_{n-1} & \dots & \dots & \dots & t_0 \end{bmatrix}$$

expresses matrices in the form of Toeplitz matrices are used in the solution of differential and integral oscillation functions, mathematics, physics and statistics equations. The $C(c)$ circulant matrix is a special case of the Toeplitz matrix and its definition is as follows.

Definition: Let $c = (c_0, c_1, \dots, c_{n-1})^T$. The matrix $C(c)$ of type $n \times n$, which is $j - i \equiv k \pmod{n}$, is called the circulant matrix and is shown as

$$C(c) = \begin{bmatrix} c_0 & c_1 & c_2 & \dots & c_{n-1} \\ c_{n-1} & c_0 & c_1 & \dots & c_{n-2} \\ c_{n-2} & c_{n-1} & c_0 & \dots & c_{n-3} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_1 & c_2 & c_3 & \dots & c_0 \end{bmatrix}$$

[4]. Karner, Schneid and Ueberhuber have defined the right and left circulant matrices [21]. Pollock obtained the spectral decomposition of circulant matrices and defined symmetric circulant matrices and studied Fourier transforms of this matrix [22]. These matrices have many applications in numerical analysis, optimization, digital image processing, mathematical statistics and modern technology.

Definition: Let $c = (c_0, c_1, \dots, c_{n-1})^r$ for $i, j = 1, 2, \dots, n$ and

$$C_{ij} = \begin{cases} c_{j-i} & , j \geq i \\ r \cdot c_{n+j-i} & , j < i. \end{cases}$$

$C_r(c) = [C_{ij}]$ matrix is called r -circulant matrix and shown in the form as

$$C_r(c) = \begin{bmatrix} c_0 & c_1 & c_2 & \dots & c_{n-1} \\ rc_{n-1} & c_0 & c_1 & \dots & c_{n-2} \\ rc_{n-2} & rc_{n-1} & c_0 & \dots & c_{n-3} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ rc_1 & rc_2 & rc_3 & \dots & c_0 \end{bmatrix}$$

If $r = 1$ in r -circulant matrices, circulant matrices are obtained.

Definition: The sequence $(M_n)_{n \in \mathbb{N}}$ is called the Tetranacci sequence as

$$M_n = M_{n-1} + M_{n-2} + M_{n-3} + M_{n-4} \quad (n \geq 4)$$

where initial conditions for $M_0 = M_1 = M_2 = 0$, $M_3 = 1$. The elements of this sequence are called Tetranacci numbers [2].

Definition: Binet formula for the Tetranacci sequence is

$$M_n = \frac{\alpha^n}{(\alpha-\beta)(\alpha-\gamma)(\alpha-\delta)} + \frac{\beta^n}{(\beta-\alpha)(\beta-\gamma)(\beta-\delta)} + \frac{\gamma^n}{(\gamma-\alpha)(\gamma-\beta)(\gamma-\delta)} + \frac{\delta^n}{(\delta-\alpha)(\delta-\beta)(\delta-\gamma)}$$

[23]. Here $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ are the roots of the characteristic equation.

$$\alpha = \frac{1}{4} + \frac{1}{2}R + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{11}{4} - R^2 + \frac{13}{4}R^{-1}}$$

$$\beta = \frac{1}{4} + \frac{1}{2}R - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{11}{4} - R^2 + \frac{13}{4}R^{-1}}$$

$$\gamma = \frac{1}{4} - \frac{1}{2}R + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{11}{4} - R^2 - \frac{13}{4}R^{-1}}$$

$$\delta = \frac{1}{4} - \frac{1}{2}R - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{11}{4} - R^2 - \frac{13}{4}R^{-1}}$$

where

$$R = \sqrt{\frac{11}{12} + \left(-\frac{65}{54} + \sqrt{\frac{563}{108}}\right)^{\frac{1}{3}} + \left(-\frac{65}{54} - \sqrt{\frac{563}{108}}\right)^{\frac{1}{3}}}$$

Definition: The generating function for $(M_n)_{n \in \mathbb{N}}$ Tetranacci sequence is

$$M(x) = \sum_{n=0}^{\infty} M_n x^n = \frac{x^3}{1-x-x^2-x^3-x^4}$$

[4].

Definition: Let A be matrix of type $n \times n$. The maximum column and row total norm of matrix A is defined as respectively

- i. $\|A\|_1 = \max_{1 \leq j \leq n} \sum_{i=1}^n |a_{ij}|$
- ii. $\|A\|_{\infty} = \max_{1 \leq i \leq n} \sum_{j=1}^n |a_{ij}|$.

III. MAIN SECTION

Definition: The sequence $(\mathcal{T}_n)_{n \in \mathbb{N}}$ is defined as the Generalized Tetranacci sequence with recurrence relation as

$$\mathcal{T}_n = p\mathcal{T}_{n-1} + q\mathcal{T}_{n-2} + r\mathcal{T}_{n-3} + s\mathcal{T}_{n-4} \quad (n \geq 4) \quad (1)$$

where initial conditions for $\mathcal{T}_0 = a$, $\mathcal{T}_1 = b$, $\mathcal{T}_2 = c$, $\mathcal{T}_3 = d$ and $1 - p - q - r - s \neq 0$.

Theorem: The generating function for $(\mathcal{T}_n)_{n \in \mathbb{N}}$ generalized Tetranacci numbers is

$$\mathcal{T}(x) = \frac{a+x(b-ap)+x^2(c-bp-aq)+x^3(d-cp-bq-ar)}{1-px-qx^2-rx^3-sx^4}$$

Proof: Let the generating function of generalized Tetranacci numbers is

$$\mathcal{T}(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{T}_n x^n.$$

Then

$$\begin{aligned} (1 - px - qx^2 - rx^3 - sx^4) \sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{T}_n x^n &= \sum_{n \geq 0} \mathcal{T}_n x^n - p \sum_{n \geq 1} \mathcal{T}_{n-1} x^n - q \sum_{n \geq 2} \mathcal{T}_{n-2} x^n \\ &\quad - r \sum_{n \geq 3} \mathcal{T}_{n-3} x^n - s \sum_{n \geq 4} \mathcal{T}_{n-4} x^n \\ &= \mathcal{T}_0 + \mathcal{T}_1 x + \mathcal{T}_2 x^2 + \mathcal{T}_3 x^3 - p[\mathcal{T}_0 x + \mathcal{T}_1 x^2 + \mathcal{T}_2 x^3] \\ &\quad - q[\mathcal{T}_0 x^2 + \mathcal{T}_1 x^3] - r\mathcal{T}_0 x^3 \\ &\quad - \sum_{n \geq 4} \{\mathcal{T}_n - p\mathcal{T}_{n-1} - q\mathcal{T}_{n-2} - r\mathcal{T}_{n-3} - s\mathcal{T}_{n-4}\} x^n \end{aligned}$$

is obtained. From (1) and initial conditions,

$$(1 - px - qx^2 - rx^3 - sx^4) \sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{T}_n x^n = a + x(b - ap) + x^2(c - bp - aq) - x^3(d - cp - bq - ar)$$

is delivered. Then

$$\sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{T}_n x^n = \frac{a+x(b-ap)+x^2(c-bp-aq)+x^3(d-cp-bq-ar)}{1-px-qx^2-rx^3-sx^4}.$$

Therefore, the generating function for $(\mathcal{T}_n)_{n \in \mathbb{N}}$ is

$$\mathcal{T}(x) = \frac{a+x(b-ap)+x^2(c-bp-aq)+x^3(d-cp-bq-ar)}{1-px-qx^2-rx^3-sx^4}.$$

Following table is about of the obtained generating functions of series of numbers are given for some special values in for initial conditions and coefficients.

Table 1. Generating Functions of Number Sequences

a	b	c	d	p	q	r	s	Generating Function of Series
0	1	1	2	1	1	0	0	Fibonacci
0	1	1	2	1	1	0	0	Lucas
0	1	2	6	2	1	0	0	Pell
0	1	1	3	1	2	0	0	Jacobsthal
0	1	k	$k^2 + 1$	k	1	0	0	k -Fibonacci
0	0	0	1	1	1	1	1	Tetranacci

Theorem: Let α, β, γ and δ are roots of characteristic equation of $1 - px - qx^2 - rx^3 - sx^4 = 0$. Binet formula for $(\mathcal{T}_n)_{n \in \mathbb{N}}$ is obtained as

$$\mathcal{T}_n = \frac{A\alpha^n}{(\alpha-\beta)(\alpha-\gamma)(\alpha-\delta)} + \frac{B\beta^n}{(\beta-\alpha)(\beta-\gamma)(\beta-\delta)} + \frac{C\gamma^n}{(\gamma-\alpha)(\gamma-\beta)(\gamma-\delta)} + \frac{D\delta^n}{(\delta-\alpha)(\delta-\beta)(\delta-\gamma)}$$

where

$$D = d - cp - bq - ar$$

$$C = (\gamma - \delta)[c - bp - aq] + D$$

$$B = -\frac{(b-ap)(\gamma-\beta)(\gamma-\delta)(\delta-\beta)(\delta-\gamma)(\gamma-\delta)}{(\gamma-\delta)^2}$$

$$A = \frac{a(\alpha-\beta)(\alpha-\gamma)(\alpha-\delta)(\beta-\gamma)(\beta-\delta)(\gamma-\delta)+B(\alpha-\gamma)(\alpha-\delta)(\gamma-\delta)}{(\beta-\gamma)(\beta-\delta)(\gamma-\delta)} + \frac{-C(\alpha-\beta)(\alpha-\delta)(\beta-\delta)+D(\alpha-\beta)(\alpha-\gamma)(\beta-\gamma)}{(\beta-\gamma)(\beta-\delta)(\gamma-\delta)}$$

Proof:

Let α, β, γ and δ are roots of equation of $1 - px - qx^2 - rx^3 - sx^4 = 0$. Then, if simple fractionation method is applied

$$\mathcal{J}(x) = \frac{K}{(1-\alpha x)} + \frac{L}{(1-\beta x)} + \frac{M}{(1-\gamma x)} + \frac{N}{(1-\delta x)}$$

can be written.

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(x) &= \frac{a+x(b-ap)+x^2(c-bp-aq)+x^3(d-cp-bq-ar)}{1-px-qx^2-rx^3-sx^4} \\ &= \frac{K(1-\beta x)(1-\gamma x)(1-\delta x)+L(1-\alpha x)(1-\gamma x)(1-\delta x)}{(1-\alpha x)(1-\beta x)(1-\gamma x)(1-\delta x)} + \frac{M(1-\alpha x)(1-\beta x)(1-\delta x)+N(1-\alpha x)(1-\beta x)(1-\gamma x)}{(1-\alpha x)(1-\beta x)(1-\gamma x)(1-\delta x)} \end{aligned}$$

From above equality of terms of the same, we reach the system of linear equations as

$$\{K + L + M + N\} = a$$

$$\begin{cases} -K(\beta + \gamma + \delta) - L(\alpha + \gamma + \delta) \\ -M(\alpha + \beta + \delta) - N(\alpha + \beta + \gamma) \end{cases} = b - ap$$

$$\begin{cases} K(\beta\gamma + \gamma\delta + \beta\delta) + L(\alpha\gamma + \gamma\delta + \alpha\delta) \\ +M(\alpha\beta + \alpha\delta + \beta\delta) + N(\alpha\beta + \alpha\gamma + \beta\gamma) \end{cases} = c - bp - aq$$

$$\{-K\beta\gamma\delta - L\alpha\gamma\delta - M\alpha\beta\delta - N\alpha\beta\gamma\} = d - cp - bq - ar$$

Then we obtain

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ -(\beta + \gamma + \delta) & -(\alpha + \gamma + \delta) & -(\alpha + \beta + \delta) & -(\alpha + \beta + \gamma) \\ \beta\gamma + \gamma\delta + \beta\delta & \alpha\gamma + \gamma\delta + \alpha\delta & \alpha\beta + \alpha\delta + \beta\delta & \alpha\beta + \alpha\gamma + \beta\gamma \\ -\beta\gamma\delta & -\alpha\gamma\delta & -\alpha\beta\delta & -\alpha\beta\gamma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} K \\ L \\ M \\ N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \\ b - ap \\ c - bp - aq \\ d - cp - bq - ar \end{bmatrix}$$

This system is reduced to following system

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & \beta - \alpha & \gamma - \alpha & \delta - \alpha \\ 0 & 0 & \gamma^2 + \alpha\beta - \alpha\gamma - \beta\gamma & \delta^2 + \alpha\beta - \alpha\delta - \beta\delta \\ 0 & 0 & 0 & \delta^3 - \alpha\delta^2 - \beta\delta^2 - \alpha\beta\gamma + \alpha\beta\delta + \alpha\gamma\delta + \beta\gamma\delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} K \\ L \\ M \\ N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \\ b - ap \\ c - bp - aq \\ d - cp - bq - ar \end{bmatrix}$$

and from there

$$N = \frac{d - cp - bq - ar}{(\delta - \alpha)(\delta - \beta)(\delta - \gamma)}$$

is delivered. Let $D = d - cp - bq - ar$ and N can be rewritten as

$$N = \frac{D}{(\delta - \alpha)(\delta - \beta)(\delta - \gamma)}$$

Similarly, after necessary corrections using N value

$$M = \frac{(\gamma - \delta)[c - bp - aq] + D}{(\gamma - \alpha)(\gamma - \beta)(\gamma - \delta)}$$

is obtained. Using M and after similar regulations, L is obtained as

$$L = \frac{B}{(\beta - \alpha)(\beta - \gamma)(\beta - \delta)}$$

where

$$B = -\frac{(b - ap)(\gamma - \beta)(\gamma - \delta)(\delta - \beta)(\delta - \gamma)}{(\gamma - \delta)^2} - \frac{C(\delta - \beta)(\delta - \gamma) + D(\gamma - \beta)(\gamma - \delta)}{(\gamma - \delta)^2}$$

and

$$C = (\gamma - \delta)[c - bp - aq] + D$$

Because of $K = a - L - M - N$ and if L, M, N values are written and necessary corrections are made, K is obtained as

$$K = \frac{a(\alpha - \beta)(\alpha - \gamma)(\alpha - \delta)(\beta - \gamma)(\beta - \delta)(\gamma - \delta) + B(\alpha - \gamma)(\alpha - \delta)(\gamma - \delta)}{(\beta - \gamma)(\beta - \delta)(\gamma - \delta)(\alpha - \beta)(\alpha - \gamma)(\alpha - \delta)} + \frac{-C(\alpha - \beta)(\alpha - \delta)(\beta - \delta) + D(\alpha - \beta)(\alpha - \gamma)(\beta - \gamma)}{(\beta - \gamma)(\beta - \delta)(\gamma - \delta)(\alpha - \beta)(\alpha - \gamma)(\alpha - \delta)}$$

where

$$A = \frac{a(\alpha - \beta)(\alpha - \gamma)(\alpha - \delta)(\beta - \gamma)(\beta - \delta)(\gamma - \delta) + B(\alpha - \gamma)(\alpha - \delta)(\gamma - \delta)}{(\beta - \gamma)(\beta - \delta)(\gamma - \delta)} + \frac{-C(\alpha - \beta)(\alpha - \delta)(\beta - \delta) + D(\alpha - \beta)(\alpha - \gamma)(\beta - \gamma)}{(\beta - \gamma)(\beta - \delta)(\gamma - \delta)}$$

Then K is rewritten as

$$K = \frac{A}{(\alpha - \beta)(\alpha - \gamma)(\alpha - \delta)}$$

Therefore;

$$\mathcal{J}(x) = \frac{A}{(\alpha - \beta)(\alpha - \gamma)(\alpha - \delta)} \frac{1}{(1 - \alpha x)} + \frac{B}{(\beta - \alpha)(\beta - \gamma)(\beta - \delta)} \frac{1}{(1 - \beta x)} + \frac{C}{(\gamma - \alpha)(\gamma - \beta)(\gamma - \delta)} \frac{1}{(1 - \gamma x)} + \frac{D}{(\delta - \alpha)(\delta - \beta)(\delta - \gamma)} \frac{1}{(1 - \delta x)}$$

is delivered. So,

$$\mathcal{J}(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{A\alpha^n}{(\alpha - \beta)(\alpha - \gamma)(\alpha - \delta)} + \frac{B\beta^n}{(\beta - \alpha)(\beta - \gamma)(\beta - \delta)} + \frac{C\gamma^n}{(\gamma - \alpha)(\gamma - \beta)(\gamma - \delta)} + \frac{D\delta^n}{(\delta - \alpha)(\delta - \beta)(\delta - \gamma)} \right\} x^n$$

can be written. From equality of coefficients

$$\mathcal{J}_n = \frac{A\alpha^n}{(\alpha - \beta)(\alpha - \gamma)(\alpha - \delta)} + \frac{B\beta^n}{(\beta - \alpha)(\beta - \gamma)(\beta - \delta)} + \frac{C\gamma^n}{(\gamma - \alpha)(\gamma - \beta)(\gamma - \delta)} + \frac{D\delta^n}{(\delta - \alpha)(\delta - \beta)(\delta - \gamma)}$$

is obtained. This formula is the Binet Formula of the Generalized Tetranacci Sequence.

In the function \mathcal{T}_n in equation (1), if some specific values are selected for initial conditions and coefficients, the Binet formulas of the number sequences available in the literature are reached. Following table is about to these special values.

Table 2. Binet Formulas of Number Sequences

\mathcal{T}_0	\mathcal{T}_1	\mathcal{T}_2	\mathcal{T}_3	p	q	r	s	Recurrence Relation	Binet Formula
0	0	0	1	1	1	1	1	$M_n = M_{n-1} + M_{n-2} + M_{n-3} + M_{n-4}$	$M_n = \frac{\alpha^n}{(\alpha-\beta)(\alpha-\gamma)(\alpha-\delta)} + \frac{\beta^n}{(\beta-\alpha)(\beta-\gamma)(\beta-\delta)} + \frac{\gamma^n}{(\gamma-\alpha)(\gamma-\beta)(\gamma-\delta)} + \frac{\delta^n}{(\delta-\alpha)(\delta-\beta)(\delta-\gamma)}$ [18]
0	0	1		1	1	1	0	$T_n = T_{n-1} + T_{n-2} + T_{n-3}$	$T_n = \frac{\alpha^{n+1}}{(\alpha-\beta)(\alpha-\gamma)} + \frac{\beta^{n+1}}{(\beta-\alpha)(\beta-\gamma)} + \frac{\gamma^{n+1}}{(\gamma-\alpha)(\gamma-\beta)}$ [24].
0	1			1	1	0	0	$F_n = F_{n-1} + F_{n-2}$	$F_n = \frac{\alpha^n - \beta^n}{\alpha - \beta}$

Theorem: Let $\theta = p + q + r + s$ and $1 - \theta \neq 0$,

$$\sum_{i=4}^n \mathcal{T}_i = \frac{1}{1-\theta} \{-\theta \mathcal{T}_n - (\theta - p)\mathcal{T}_{n-1} - (r + s)\mathcal{T}_{n-2} - s\mathcal{T}_{n-3} + s\mathcal{T}_0 + (r + s)\mathcal{T}_1 + (\theta - p)\mathcal{T}_2 + \theta \mathcal{T}_3\} \quad (2)$$

Proof:

From (1),

$$\mathcal{T}_n - p \mathcal{T}_{n-1} = q\mathcal{T}_{n-2} + r\mathcal{T}_{n-3} + s\mathcal{T}_{n-4}$$

is obtained. After some operations and necessary regulations, following equation is delivered.

$$\mathcal{T}_4(1 - p - q - r - s) + \mathcal{T}_5(1 - p - q - r - s) + \dots + \mathcal{T}_{n-4}(1 - p - q - r - s) + \mathcal{T}_{n-3}(1 - p - q - r) + \mathcal{T}_{n-2}(1 - p - q) + \mathcal{T}_{n-1}(1 - p) + \mathcal{T}_n = \mathcal{T}_3(p + q + r + s) + \mathcal{T}_2(q + r + s) + \mathcal{T}_1(r + s) + s\mathcal{T}_0$$

Then, above equation is formulated by

$$\sum_{i=4}^n (1 - p - q - r - s)\mathcal{T}_i = -s\mathcal{T}_{n-3} - (r + s)\mathcal{T}_{n-2} - (q + r + s)\mathcal{T}_{n-1} - (p + q + r + s)\mathcal{T}_n + s\mathcal{T}_0 + (r + s)\mathcal{T}_1 + (q + r + s)\mathcal{T}_2 + (p + q + r + s)\mathcal{T}_3.$$

Therefore

$$\sum_{i=4}^n \mathcal{T}_i = \frac{1}{1-\theta} \{-\theta \mathcal{T}_n - (\theta - p)\mathcal{T}_{n-1} - (r + s)\mathcal{T}_{n-2} - s\mathcal{T}_{n-3} + s\mathcal{T}_0 + (r + s)\mathcal{T}_1 + (\theta - p)\mathcal{T}_2 + \theta \mathcal{T}_3\}$$

is obtained.

Theorem: Let $A = circ(\mathcal{J}_n)$ be defined as

$$\begin{bmatrix} \mathcal{J}_0 & \mathcal{J}_1 & \mathcal{J}_2 & \dots & \mathcal{J}_{n-1} \\ \mathcal{J}_{n-1} & \mathcal{J}_0 & \mathcal{J}_1 & \dots & \mathcal{J}_{n-2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathcal{J}_1 & \mathcal{J}_2 & \mathcal{J}_3 & \dots & \mathcal{J}_3 \end{bmatrix}$$

and $1 - \theta \neq 0$ The maximum column total norm of matrix A is

$$\|A\|_1 = \frac{1}{1-\theta} \{-\theta\mathcal{J}_{n-1} - (\theta - p)\mathcal{J}_{n-2} - (r + s)\mathcal{J}_{n-3} - s\mathcal{J}_{n-4} + (1 - p - q - r)\mathcal{J}_0 + (1 - p - q)\mathcal{J}_1 + (1 - p)\mathcal{J}_2 + \mathcal{J}_3\} \quad (3)$$

Proof: From definition of maximum total column norm, we write

$$\|A\|_1 = \max_{1 \leq j \leq n} \sum_{i=1}^n |a_{ij}| = \sum_{i=0}^{n-1} \mathcal{J}_i$$

and

$$\sum_{i=0}^{n-1} \mathcal{J}_i = \mathcal{J}_0 + \mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + \mathcal{J}_3 + \sum_{i=4}^{n-1} \mathcal{J}_i.$$

From (2),

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{n-1} \mathcal{J}_i &= \frac{1}{1-\theta} \{-\theta\mathcal{J}_{n-1} - (\theta - p)\mathcal{J}_{n-2} - (r + s)\mathcal{J}_{n-3} - s\mathcal{J}_{n-4}\} + \left(\frac{r+s}{1-\theta} + 1\right)\mathcal{J}_1 + \left(\frac{\theta-p}{1-\theta} + 1\right)\mathcal{J}_2 \\ &+ \left(\frac{\theta}{1-\theta} + 1\right)\mathcal{J}_3. \end{aligned}$$

Thus we obtain as

$$\begin{aligned} \|A\|_1 &= \frac{1}{1-\theta} \{-\theta\mathcal{J}_{n-1} - (\theta - p)\mathcal{J}_{n-2} - (r + s)\mathcal{J}_{n-3} - s\mathcal{J}_{n-4} + (1 - p - q - r)\mathcal{J}_0 + (1 - p - q)\mathcal{J}_1 \\ &+ (1 - p)\mathcal{J}_2 + \mathcal{J}_3\}. \end{aligned}$$

Theorem: Let $A = circ(\mathcal{J}_n)$. The maximum row total norm of matrix A is

$$\begin{aligned} \|A\|_\infty &= \frac{1}{1-\theta} \{-\theta\mathcal{J}_{n-1} - (\theta - p)\mathcal{J}_{n-2} - (r + s)\mathcal{J}_{n-3} - s\mathcal{J}_{n-4} + (1 - p - q - r)\mathcal{J}_0 \\ &+ (1 - p - q)\mathcal{J}_1 + (1 - p)\mathcal{J}_2 + \mathcal{J}_3\}. \end{aligned}$$

Proof:

From (2) and (3),

$$\begin{aligned} \|A\|_\infty &= \|A\|_1 = \frac{1}{1-\theta} \{-\theta\mathcal{J}_{n-1} - (\theta - p)\mathcal{J}_{n-2} - (r + s)\mathcal{J}_{n-3} - s\mathcal{J}_{n-4} \\ &+ (1 - p - q - r)\mathcal{J}_0 + (1 - p - q)\mathcal{J}_1 + (1 - p)\mathcal{J}_2 + \mathcal{J}_3\} \end{aligned}$$

REFERENCES

- [1] Feinberg, M. (1963). Fibonacci-tribonacci. *The Fibonacci Quarterly*, 1(1), 71-74.
- [2] Waddill, M. E. (1992). The Tetranacci sequence and generalizations. *The Fibonacci Quarterly*, 30(1), 9-20.
- [3] Lind, D. A. (1970). A Fibonacci circulant. *The Fibonacci Quarterly*, 8(5), 449-455.

- [4] Davis, P. J. 1979, Circulant Matrices, John Wiley and Sons, New York.
- [5] Öcal, A. A., Tuglu, N., & Altinişik, E. (2005). On the representation of k-generalized Fibonacci and Lucas numbers. *Applied mathematics and computation*, 170(1), 584-596.
- [6] Alptekin, E. G. (2005). *Pell, Pell-Lucas ve Modified Pell sayıları ile tanımlı circulant ve semicirculant matrisler* (Doctoral dissertation, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [7] Solak, S. (2005). On the norms of circulant matrices with the Fibonacci and Lucas numbers. *Applied Mathematics and Computation*, 160(1), 125-132.
- [8] Kocer, E. G., Mansour, T., & Tuglu, N. (2007). Norms of circulant and semicirculant matrices with Horadam's numbers. *Ars Combinatoria*, 85, 353-359.
- [9] Shen, S. Q., & Cen, J. M. (2010). On the spectral norms of r-circulant matrices with the k-Fibonacci and k-Lucas numbers. *Int. J. Contemp. Math. Sciences*, 5(12), 569-578.
- [10] Bahsi, M., & Solak, S. (2014). On the norms of r-circulant matrices with the hyper-Fibonacci and Lucas numbers. *J. Math. Inequal*, 8(4), 693-705.
- [11] Tuglu, N., & Kızılateş, C. (2015). On the norms of circulant and r -circulant matrices with the hyperharmonic Fibonacci numbers. *Journal of Inequalities and Applications*, 2015(1), 253.
- [12] Kızılateş, C., & Tuglu, N. (2018). On the Norms of Geometric and Symmetric Geometric Circulant Matrices with the Tribonacci Number. *Gazi University Journal of Science*, 31(2), 555-567.
- [13] Kızılateş, C., & Tuglu, N. (2016). On the bounds for the spectral norms of geometric circulant matrices. *Journal of Inequalities and Applications*, 2016(1), 312.
- [14] Tuglu, N., & Kızılateş, C. (2015). On the Norms of Some Special Matrices With the Harmonic Fibonacci Numbers. *Gazi University Journal of Science*, 28(3), 497-501.
- [15] Kızılateş, C. (2017). On the Quadra Lucas-Jacobsthal Numbers. *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 7(2), 619-621.
- [16] Polatlı, E. On The Bounds For The Spectral Norms Of r -circulant Matrices With a Type of Catalan Triangle Numbers. *Journal of Science and Arts*, 48(3), 2019.
- [17] Bahşi, M. (2015). On the Norms of Circulant Matrices with the Generalized Fibonacci and Lucas Numbers. *TWMS J. Pure Appl. Math.* 6(1), 84-92.
- [18] Özkoç, A. Ardiyok, E. (2016). Circulant and Negacyclic Matrices Via Tetranacci Numbers. *Honam Mathematical J.* 38(4), 725-738.
- [19] Tascı, D., & Acar, H. (2017). Gaussian tetranacci numbers. *Communications in Mathematics and Applications*, 8(3), 379-386.
- [20] Horadam, A. F. (1965). Basic properties of a certain generalized sequence of numbers. *The Fibonacci Quarterly*, 3(3), 161-176.
- [21] Karner, H., Schneid, J., & Ueberhuber, C. W. (2003). Spectral decomposition of real circulant matrices. *Linear Algebra and Its Applications*, 367, 301-311.
- [22] Pollock, D. S. G. (2002). Circulant matrices and time-series analysis. *International Journal of Mathematical Education in Science and Technology*, 33(2), 213-230.
- [23] Zaveri M. N. , Patel, J. K. (2015). Patel J. K. Binet's Formula for the Tetranacci Sequence. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 78-96.
- [24] Spickerman, W.R. (1982). Binet's formula for the Tribonacci sequence, *The Fibonacci Quarterly*. 20 (2), 118-120.

Araştırma Makalesi - Research Article

Monotipik *Steveniella satyrioides* türünün anatomik morfolojik ve mikromorfolojik özellikleri

Mustafa Kemal AKBULUT^{1*}, Şenay SÜNGÜ ŞEKER², Gülcan ŞENEL³

Geliş / Received: 07/08/2019

Revize / Revised: 07/12/2019

Kabul / Accepted: 08/12/2019

ÖZ

Çalışmamızda angiospermlerin en büyük iki familyasından birisi olan Orchidaceae familyasına ait Türkiye’de yayılış gösteren *Steveniella satyrioides* (Stev.) Schltr. türü morfolojik, anatomik ve mikromorfolojik yönden incelenmiştir. *S. satyrioides* monotipik bir türdür ve çiçek yapısı *Orchis* cinsine ait türler ile benzerlik göstermektedir. Anatomik incelemelerde örneklerin kök, gövde ve yaprağından mikrotomla enine kesitler alınmıştır. Morfolojik incelemeler için arazide gözlemler yapılmış ve toplanan örnekler üzerinde ölçümler yapılmıştır. Mikromorfolojik incelemelerde herbaryum örneklerinden alınan yapraklar kullanılarak taramalı elektron mikroskop (SEM) çekimleri yapılmıştır. Anatomik incelemelerde kökte en dış kısımda tek tabakalı ekzodermis hücreleri ve merkezde öz bölgesine rastlanmıştır. Ksilem kol sayısı ortalama 8-9 olarak belirlenmiştir. Gövde de perivasküler sklerenkimatik kına, yapraklarda ise anomositik tip stomalara ve bulliform hücrelerine rastlanmıştır. Morfolojik incelemelerde bitki boyunun 15-40cm arasında değiştiği, yapraklarda ana damar baskınlığının olmadığı ve ortalama çiçek sayısının 5-20 olduğu belirlenmiştir. Mikromorfolojik incelemelerde yaprak alt ve üst yüzeyde sitriat (çizgili) süslemelere rastlanmıştır. Ayrıca yaprak üst yüzeyinde papillere rastlanmıştır. Çalışmamız sonucunda *S. satyrioides* türüne ait tüm anatomik, morfolojik ve mikromorfolojik özellikleri detaylı bir şekilde ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler- Anatomi, Morfoloji, Monotipik, Orchidaceae, SEM

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: mkakbulut@comu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-3362-785X>)

Park ve Bahçe Bitkileri Bölümü, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye

²İletişim: senay.sungu@omu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-4993-988X>)

Biyoloji Bölümü, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye

³İletişim: gsenel@omu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-4993-988X>)

Biyoloji Bölümü, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye

The Anatomical, Morphological and Micromorphological Properties of Monotypic Species *Steveniella satyrioides*

ABSTRACT

The anatomy, morphology and micromorphology of *Steveniella satyrioides* distributed in Turkey and from Orchidaceae which is one of the two largest families of angiosperms were examined in our study. *S. satyrioides* is monotypic and its flower structure is similar to the species of *Orchis* genus. For anatomical observation, the transversal sections were taken from the roots, stems and leaves of the specimens with microtome. The specimen were observed on their natural areas and the measurement were performed on these specimens for morphological analysis. Micromorphological investigations on the leaves of herbarium specimens were also made using scanning electron microscope (SEM). Anatomical examinations revealed single-row exodermis cells on the outer part of the root and pit at the center. The mean number of xylem arms was 8-9. Perivascular sclerenchymatic sheath was found on the stem and anomocytic stomata and bulliform cells were found on the leaves. Morphological investigations revealed that plant height ranged from 15-40 cm, that midrib was not found and that the average number of flowers was 5-20. Micromorphological investigations revealed striate ornamentations on the upper and lower leaves. As a result of study, all of the anatomical, morphological and micromorphological features of monotypic *S. satyrioides* have been revealed in detailed.

Keywords- Anatomy, Morphology, Monotypic, Orchidaceae, SEM

I. GİRİŞ

Steveniella, Orchidaceae familyasının monotipik bir cinsidir. Karadeniz'in kuzey ve güneyi, Kuzey İran ile Kafkaslar bölgesinde yayılış göstermektedir [1, 2]. İğne yapraklı ve yaprak dökken ormanlar, *Quercus* çalılıkları ve ormanlar arasındaki açıklıklar doğal yetişme ortamlarıdır [2]. Türe ait bireyler deniz seviyesinden başlayıp 1300 metreye kadar olan yüksekliklerde rastlanabilmektedir [2]. Geçmişte oluşturduğu popülasyonlardaki birey sayısı oldukça fazla olan *Steveniella satyrioides* [3], günümüzde yayılış gösterdiği alanlarda oldukça seyrek olarak rastlanmaktadır [4]. Küçük yuvarlak yumrulara sahiptir ve ortalama en fazla 35 cm boyolanabilmektedir [5]. Çiçek yapıları her ne kadar *Orchis* ile benzese de *Steveniella*'nın bir adet bazal yaprağa sahip olması belirgin ayırt edici bir özelliğidir [5].

Steveniella satyrioides üzerinde yapılan çalışmalar daha çok türün polinasyonu üzerinedir [6, 7, 8]. Tür nektarsız olup polinasyonda koku ve labellum rengi etkin rol oynamaktadır [6, 9, 10, 11]. Familya üzerinde genel anatomik çalışmalar yapılmasına karşın [12, 13] tür üzerinde detaylı anatomik çalışma bulunmamaktadır. Familyaya ait bitkiler üzerinde farklı alanlarda da birçok çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların başında özellikle taksonomik çalışmalar gelmektedir [14, 15, 16]. Yapılan bu çalışmalara rağmen familyanın taksonomik ve sistematik yönden ortaya çıkan problemleri henüz tam olarak çözülememiştir. Bunun başlıca sebepleri, familyaya ait türlerin geniş bir coğrafyada yayılış göstermesi ve çiçeklerinin birçok varyasyona sahip olmasıdır [17, 18]. Bu nedenle yanlış bitki teşhisleri ve kişilere göre değişen farklı taksonomik uygulamalar sonucunda familya açısından problemler daha da artmaktadır [19]. Bu çalışma ile monotipik bir cinsde ait olan *Steveniella satyrioides* türünün anatomik, morfolojik ve mikromorfolojik özelliklerinin ortaya konulması amaçlanmıştır.

II. MATERYAL VE METOD

Steveniella satyrioides türüne ait örnekler, bitkilerin çiçekli oldukları dönem olan Nisan ve Haziran ayları arasında Karadeniz Bölgesi'ndeki farklı lokalitelerden toplanmıştır. Lokaliteler aşağıda listelenmiştir. Toplanan materyallerin bir kısmı herbaryum örneği haline getirilmiş, bir kısmı da %70'lik alkol içerisinde stok örnek haline getirilmiştir. Morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde arazide gözlemler yapılmış ve herbaryum örnekleri üzerinde incelemeler yapılmıştır. Belirlenen karakterler ortalama 10 örnek üzerinden ölçülmüştür. Örneklerin anatomik özelliklerinin belirlenmesinde kök, gövde ve yaprak gibi kısımlarından alınan örnekler parafine gömülerek mikrotom yardımıyla kesitler alınmıştır. Örnekler metal kalıplara, 60°C' lik etüvde sıvı hale getirilen parafin ile birlikte yerleştirilerek parafin bloklar halinde hazırlanmıştır. Bu şekilde parafin metoduyla hazırlanan örneklerden mikrotom vasıtasıyla 15-20 µ kalınlığında kesitler alınmıştır. Alınan kesitler Zeiss AxioLab A1 mikroskobu ve Zeiss AxioCam 105 görüntüleme sistemi ile incelenmiştir. Anatomik kesitler alınırken lokalite farklılıkları dikkate alınmış ve her özellik için aynı mikroskop kullanılarak ortalama 30 ölçüm yapılmıştır. Kesitlerde inceleme ortamı olarak gliserin kullanılıp preparatların kenarları parafinle kapatılarak yarı-kalıcı preparatlar hazırlanmıştır. Ayrıca araştırma konusu olan türün yaprak yüzeyleri mikromorfolojik olarak incelenmiştir. Yaprakta alt ve üst yüzeyde bulunan epiderma ve stoma hücrelerinin genel görünüşleri belirlenmiştir. Elektron mikroskop çekimleri için örnekler stublar üzerine çift taraflı karbon bant ile yapıştırılarak 12,5-15 nm altın-paladyum ile kaplanmıştır (SEM coating system, SC7620). İnceleme ve çekimler JEOL JMS-7001F Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) 5-15 KV'lik voltaj ile yapılmıştır. Taksonlara ait belirlenen anatomik karakterlere nümerik analizler yapılmıştır. Analizlerde SPSS 22 paket programı kullanılmıştır [20]. Morfolojik karakterler için ortalama değerler ve grafikler Microsoft Excel programı ile oluşturulmuştur. Resimler üzerinde yapılan düzenlemelerde Photoshop CS6 programı kullanılmıştır.

L1: Kurupelit/Samsun, Mayıs 2015, Yaprak dökken ormanlar, *Quercus* ormanları, 210m, Omubh 3041

L2: Ünye/Ordu, Mayıs 2015, Yaprak dökken orman kenarları, 90m, Mka 50

L3: Bafra/Samsun, Mayıs 2015, Yaprak dökken orman kenarları, 120m, Mka 40

III. BULGULAR

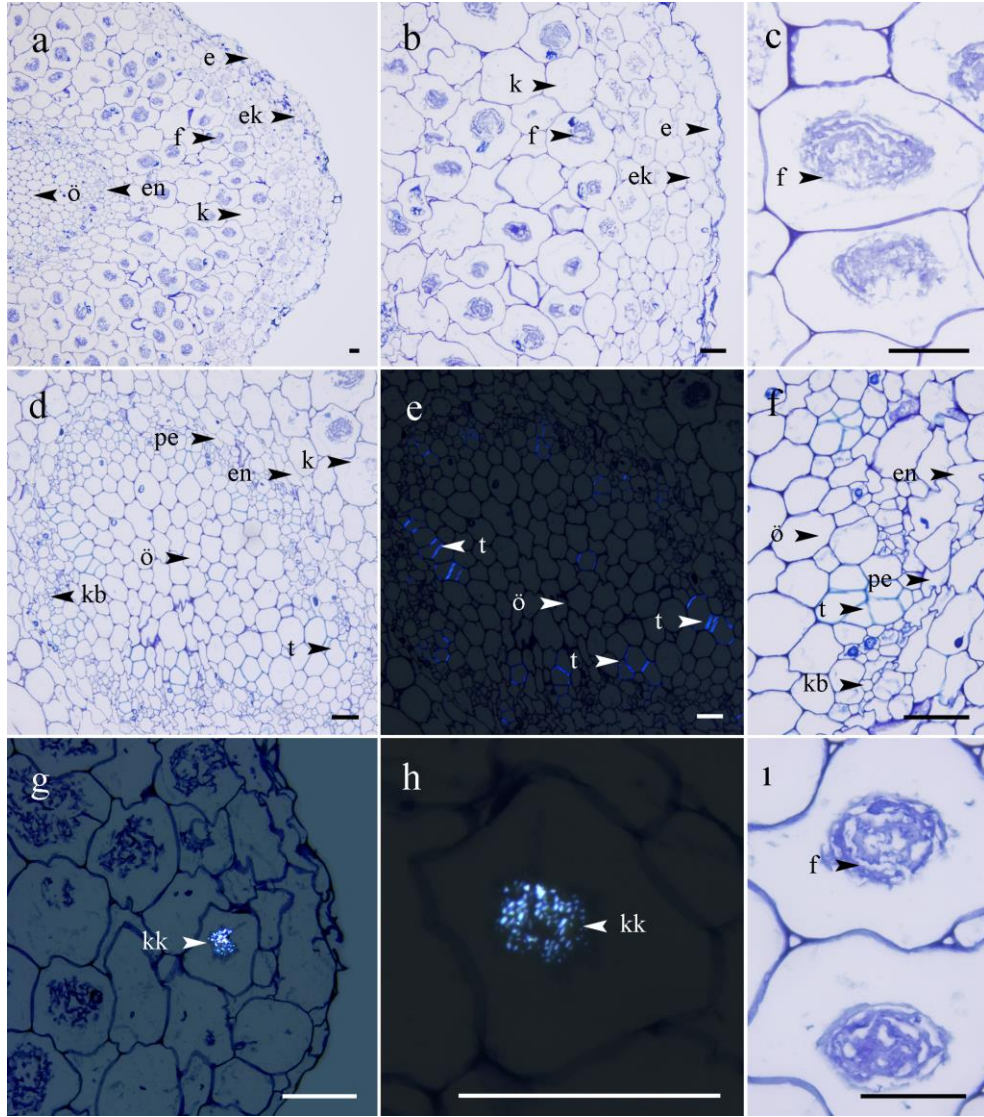
Yapılan morfolojik incelemelerde bitki ortalama 15-40 cm uzunluğundadır. Yaprak sayısı bir ve yaprak şekli ligulat-lanseolatdır. Yapraklarda ana damar baskın değildir ve damarlanma retikulattır. Yaprak bazal olup yapraklarda benek bulunmamaktadır. Gövde yuvarlak, çiçek durumu ise seyrek spikadır. Çiçekler yeşilimsi mor, labellum üç lobludur ve spur sakkattır (Şekil 1). Kök tuberleri 2 adet ve ovattır. Anatomik incelemelerde kökte ekzodermis ve öz belirlenmiştir. Ksilem kol sayısı ortalama altıdır ve kökte kristallere rastlanmıştır (Şekil 2).

Gövde de perivasküler sklerenkimatik kın bulunurken kristal ve tüye rastlanmamıştır (Şekil 3). Yapraklarda ise yaprak alt yüzeylerinde stomalara rastlanırken üst yüzeylerde stomaya rastlanmamıştır. Stoma tipi anomositiktir. Yapraklarda bulliform hücreleri, hava boşluğu ve kristal bulunmaktadır (Şekil 4). Mikromorfolojik incelemelerde yaprak üst ve alt yüzey hücre şekilleri uzamış poligonal olarak belirlenmiştir. Yaprak yüzey süslemeleri hem alt hem de üst yüzeyde sitriattır (çizgili) (Şekil 5). Bitkinin kökünden alınan enine kesitlerde en dış kısımda tek sıralı epidermis tabakası yer almaktadır. Epidermis hücreleri ortalama $54,57\mu\pm\times 40,42\pm 8,44\mu$, tek tabakadan oluşan ekzodermis hücreleri ise ortalama $71,03\mu\pm 16,28\times 46,89\pm 10,37\mu$ boyutlarındadır. Epidermisin altında 9-10 sıralı poligonal hücrelerden oluşmuş, ortalama $103,47\pm 27,69\mu$ çapında korteks parankimasi hücreleri yer almaktadır. Korteks hücrelerinde kristal kumu belirlenmiştir. Hücrelerde fungus (endomikhoriza) rastlanmıştır. Endodermis tabakasını oluşturan hücreler belirgin, ortalama $71,71\pm 20,29\mu\times 42,40\pm 12,01\mu$ boyutlarında, periskl hücreleri ise ortalama $27,80\pm 6,86\mu$ çapındadır. Ksillem kollarının sayısı 8-9 dur. Trake hücreleri ortalama $19,30\pm 5,66\mu$, kalburlu borular ise ortalama $20,35\pm 5,66\mu$ çapındaki hücrelerden oluşmaktadır. Merkezde öz kısmı bulunmakta ve ortalama $40,02\pm 10,42\mu$ çapında poligonal şekilli hücrelerden oluşmaktadır (Şekil 2, Şekil 6).



Şekil 1. *S. satyrioides* türünün morfolojik görünümü. a-c) genel görünüşü, d) meyve yapısı, e-h) çiçek yapısı, m: meyve, sp: spur, pş: periant şapkası, lm: labellum, pl: polinyum, skala bar: 1cm.

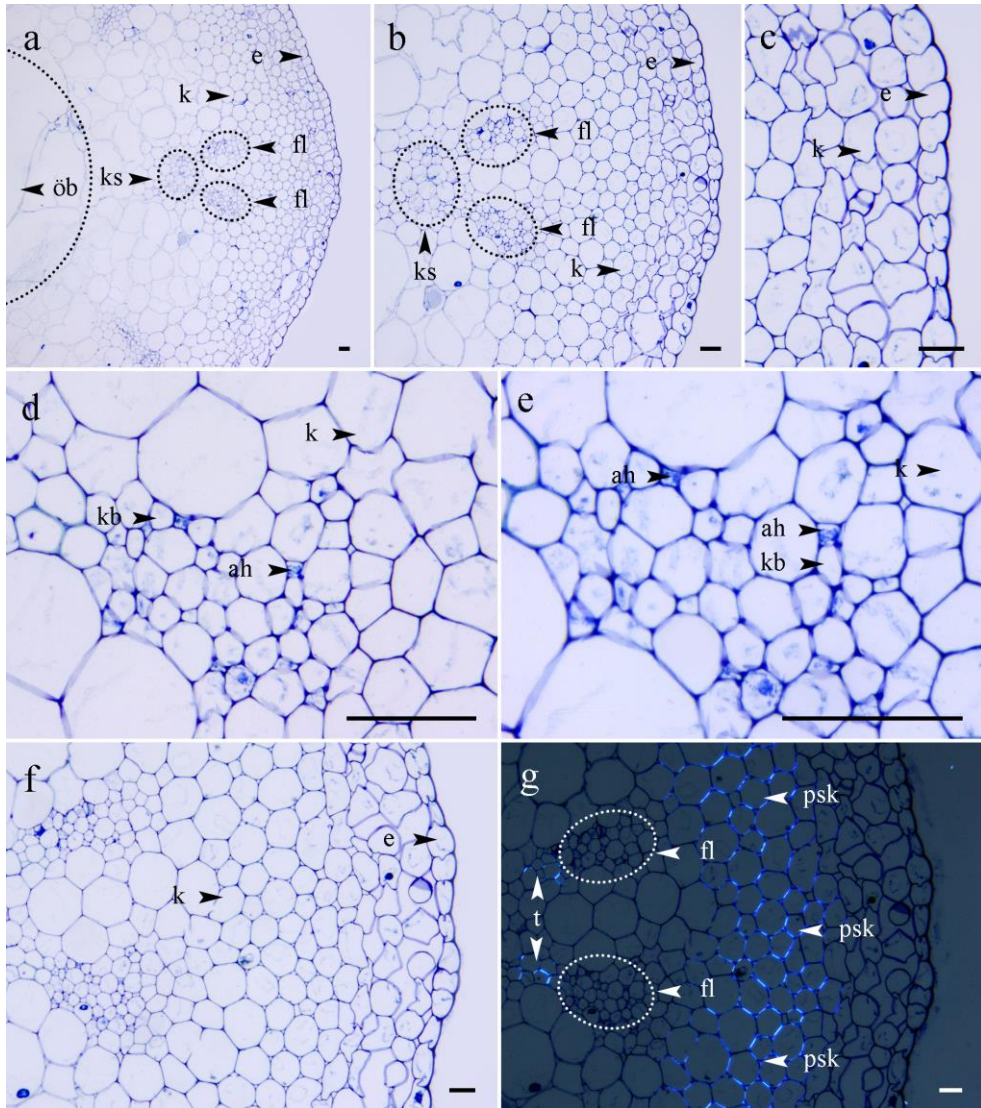
Örneklere alınan gövde enine kesitlerinde dış yüzeyde tek sıralı epidermis tabakası bulunmaktadır. Epidermis, ortalama $39,06 \pm 5,47 \mu \times 42,12 \pm 6,6 \mu$ boyutlarında hücelere sahiptir. Epiderminin altında 12-13 sıralı korteks parankiması yer almaktadır. Korteks parankiması hüceleri ortalama $44,57 \pm 7,73 \mu$ çapındaki izodiyametik-poligonal hücelere oluşmaktadır. Trake hüceleri ortalama $18,09 \pm 3,96 \mu$, kalburlu boru hüceleri ise ortalama $15,28 \pm 3,23 \mu$ çapındadır. Merkezde geniş bir öz boşluğu yer almaktadır. Öz bölgesinin iletim demetleri altında kalan hücelere boyutları ortalama $93,73 \pm 20,52 \mu$ çapındadır (Şekil 3, Şekil 6). Bitkinin yaprağından alınan enine kesitlerde alt ve üst yüzeyde tek sıralı epidermis hüceleri bulunmaktadır. Alt ve üst epidermis hücelere büyüklükleri birbirinden oldukça farklıdır. Üst epidermis hücelere ortalama $133,30 \pm 37,73 \mu \times 57,91 \pm 11,55 \mu$ boyutlarında, alt epidermis hücelere ise ortalama $44,23 \pm 11,31 \mu \times 48,14 \pm 7,53 \mu$ boyutlarındadır. Bulliform hücelere $100,46 \pm 31,89 \mu \times 147,18 \pm 28,37 \mu$ boyutlarındadır. Yaprakların üst ve alt yüzeyinde tüye rastlanmamıştır. Yaprak unifasiyal tiptedir. Mezofil hücelere ortalama $50,46 \pm 9,79 \mu$ çapındaki parankima hücelere oluşmaktadır. Kristal idiyoblastlarında rafit kristaller belirlenmiştir (Şekil 4, Şekil 6).



Şekil 2. *S. satyrioides* türünün kök anatomisi. a) genel görünüş, b) korteks bölgesi, c,i) kortekste bulunan funguslar, d-e) öz bölgesi, f) korteks-öz geçiş bölgesi, g-h) kristal kumları, e, g-h) polarize mikroskop çekimleri, e: epidermis, ek: ekzodermis, k: korteks, en: endodermis, ö: öz, f: fungus, pe: periskl, t: trake, kb: kalburlu boru, kk: kristal kumu, skala bar: 50 μ

Yüzeysel kesitlerde yaprak üst ve alt yüzeyinde bulunan epiderma hücreleri düz çepmelidir. Stomalar anomositik tip ve ortalama $59,27 \pm 6,09 \mu \times 48,48 \pm 6,99 \mu$ boyutlarındadır. Yaprığın üst yüzeyinde 1 mm^2 'de ortalama 96 epidermis hücresi bulunmaktadır. Yaprak alt yüzeyinde 1 mm^2 'de ortalama $32 \pm 2,5$ stoma ve $152 \pm 9,4$ epidermis hücresi belirlenmiştir (Şekil 5, Şekil 6).

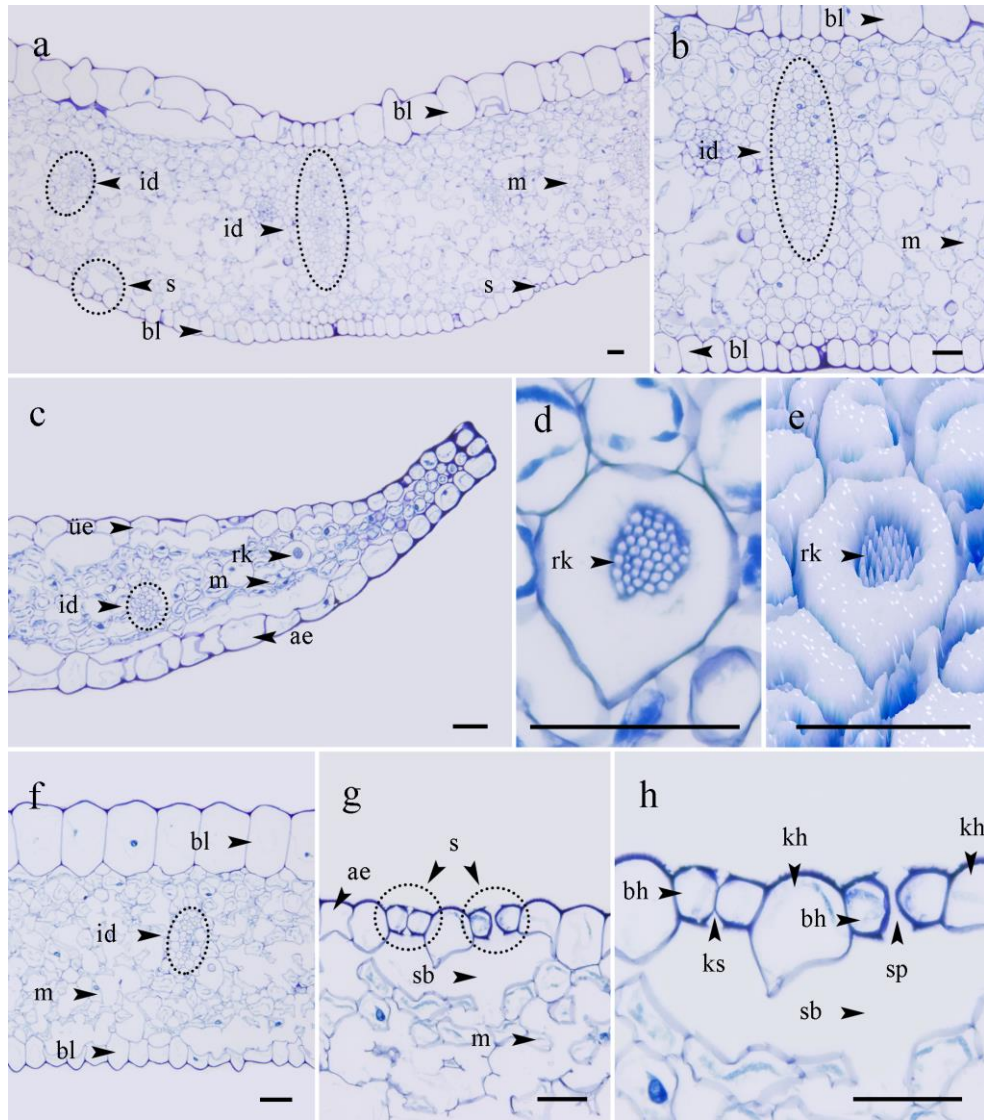
Mikromorfolojik incelemelerde yaprak alt ve üst yüzeyinde bulunan hücrelerin uzamış poligonal olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca yüzeyde bulunan desenlemeler hem alt hem de üst yüzeyde sitriat (çizgili) olarak belirlenmiştir. Yaprak üst yüzeyinde papil yapılarına rastlanmıştır (Şekil 5e-f).



Şekil 3. *S. satyrioides* türünün gövde anatomisi. a-c) genel görünüş, d-e) iletim demeti f-g) genel görünüş, g) polarize mikroskop çekimleri, e: epidermis, k: korteks, ks: ksilem, fl: floem, f: fungus, pe: periskl, t: trake, kb: kalburlu boru, kk: kristal kumu, ah:arkadaş hücresi, skala bar: 50μ .

IV. SONUÇLAR

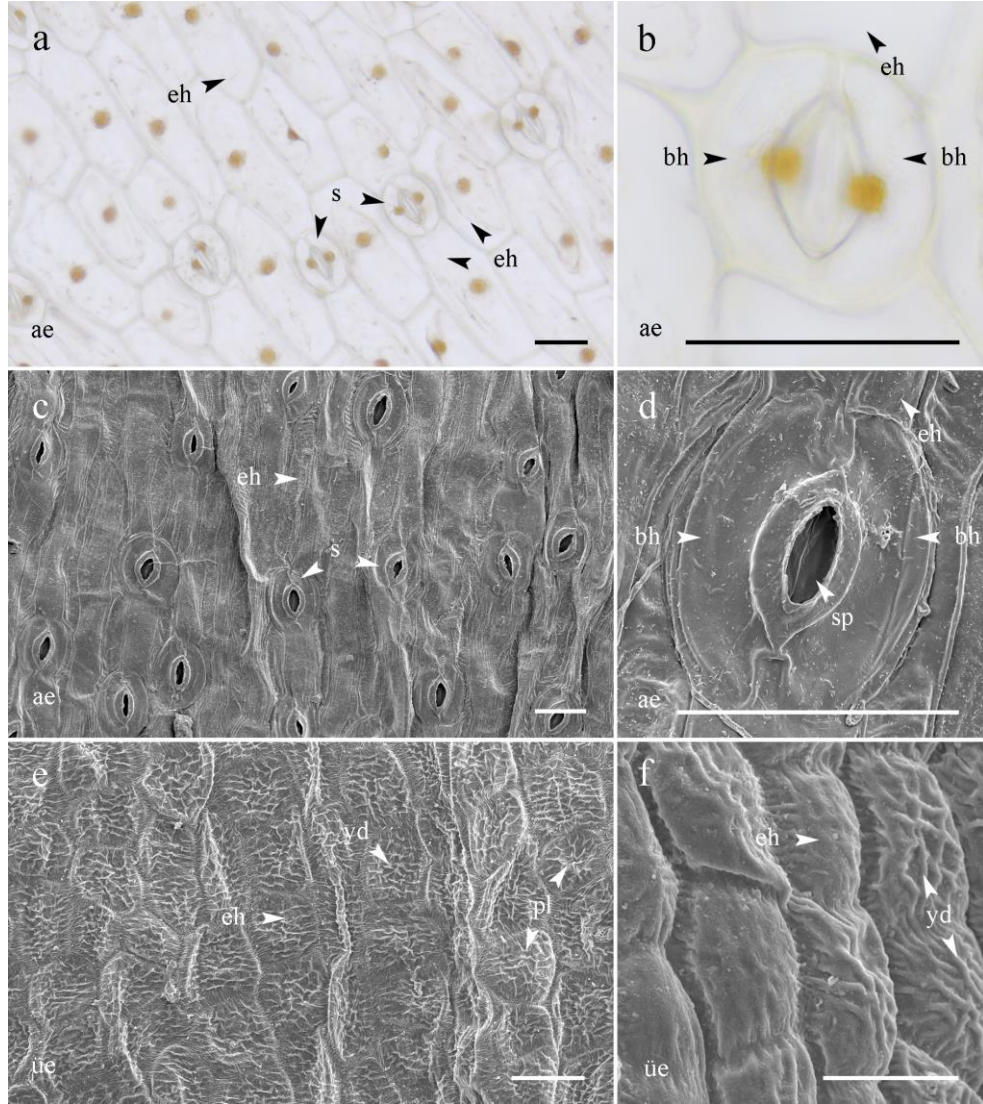
Bu araştırma ile monotipik bir cinse ait olan *Steveniella satyrioides* türünün morfolojik, anatomik ve mikromorfolojik özellikleri ortaya konulmuştur. Türün labellum yapısı üç loblu ve çiçek rengi çoğunlukla yeşilimsi mordur. Renk bitkilerde genetik olarak kontrol edilmektedir [21]. Ancak çevresel faktörlerin renkleri üzerinde az çok etkisi bulunmaktadır. Gajewski [22], bitkilerde parlaklığa genetik ve diğer faktörlerin etkisinin az olduğunu, çevresel faktörlerin ise bu konuda daha fazla etkili olduğunu belirtmiştir. Türe ait yapraklar bazal yaprak şeklindedir. Orchidaceae familyasında bazal yaprak yapısına sıklıkla rastlanılmaktadır [23]. Davis [24], familyada yaprakların bazal ya da gövdede, nadiren de olsa bulunmadığını ifade etmiştir.



Şekil 4. *S. satyrioides* türünün yaprak anatomisi. a) genel görünüş, b) iletim demeti c) yaprak kenar genel görünüşü, d-e) rafit kristaller, f) bulliform hücreleri, g-h) stoma yapıları, üe: üst epidermis, ae: alt epidermis, bl: bulliform hücresi, id: iletim demeti, m: mezofil, s: stoma, rk: rafit kristal, sb: stoma boşluğu, ks: kapalı stoma, sp: stoma poru, bh: bekçi hücresi, kh: komşu hücresi, skala bar: 50 µ.

Anatomik incelemelerde kökte ekzodermis tabakasına rastlanmıştır ve 9-10 sıralı korteks tabakası belirlenmiştir. Korteks hücre tabakalarının sayısı farklı çevresel koşullarla değişmemekte, ancak olgunlaşma hızı

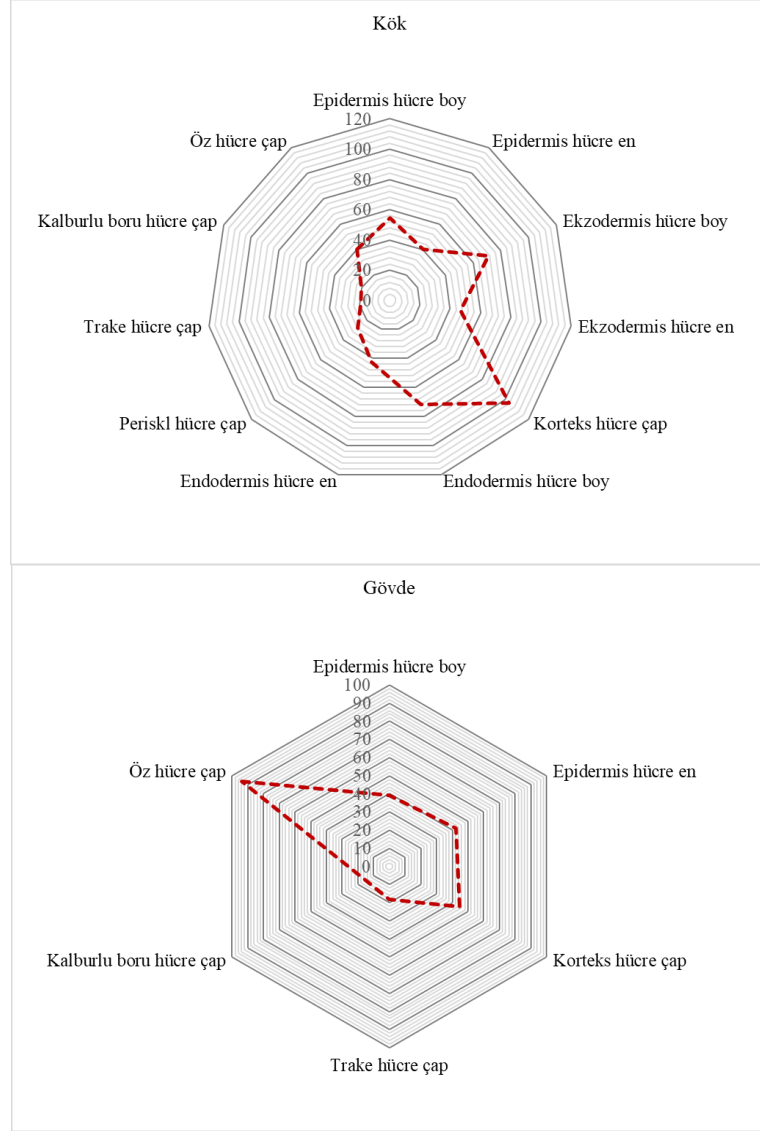
hücrelerin boyutu ve hücre sıra sayısını değiştirilebilmektedir [25, 26]. Kök ve yapraklarda kristallere rastlanmıştır. Kristaller çoğunlukla rafit demetleri şeklindedir. Aybeke ve ark., [27] orkideler üzerinde yapmış oldukları çalışmada birçok türün kök, gövde ve yapraklarında rafit kristallere rastlamıştır. Gövdede perivasküler sklerenkimatik kın ve yapraklarda bulliform hücreleri belirlenmiştir. Vejetatif organlar üzerinde yapılan anatomik çalışmalar, yakın ilişkili gruplara destek sağlayan karakterler ortaya koymaktadır [28].

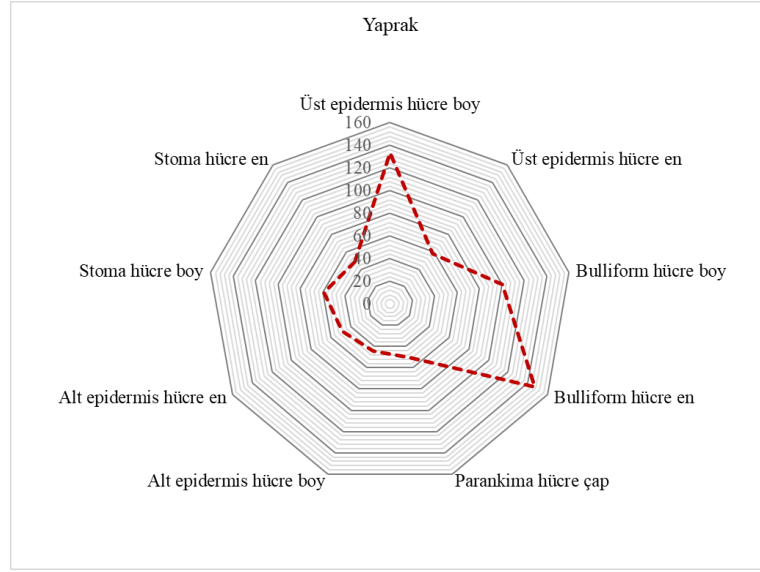


Şekil 5. *S. satyrioides* türünün yaprak anatomisi ve mikromorfolojisi. a-d) yaprak alt yüzey genel görünüşü, e-f) yaprak üst yüzey genel görünüşü, üe: üst epidermis, ae: alt epidermis, eh: epidermis hücresi, s: stoma, bh: bekçi hücresi, sp: stoma poru, yd: yüzey desenleri, pl: papil yapıları, skala bar: 50 µ.

Türde belirlenen mikromorfolojik özellikler yaprak yüzeyi ile ilgilidir. Bazı mikromorfolojik özellikler taksonlar arasında ayırt edici ve güvenilir karakterler olarak değerlendirilmektedir [29, 30]. Yapraklarda papillar yapılara, uzamış poligonol hücrelere ve sitriat (çizgili) yüzey desenlenmelerine rastlanmıştır. Şenel ve ark., [31] yapmış oldukları çalışmada benzer sonuçlara ulaşmış ve türün yaprak yüzeyinde sitriat (çizgili) desenlenmelere rastlamışlardır.

Sonuç olarak araştırmamızda elde edilen bulguların cins üzerinde daha sonra yapılacak çalışmalar için yol gösterici olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca ortaya konulan karakterlerin cinsin taksonomisine katkı sağlaması beklenmektedir.





Şekil 6. *S. satyrioides* türünün kök, gövde ve yaprak anatomik ölçümleri.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir (114Z702).

KAYNAKLAR

- [1] Nevski, S. A. (1935). Fam. 36. The orchids—Orchidaceae Lindl. Pages 589–730 in V. L. Komarov (ed.), Flora USSR (in Russian). Moskva - Leningrad: Publ. Acad. Sci. USSR, 4.
- [2] Renz, J., & Taubenheim, G. (1984). *Dactylorhiza* Necker ex Nevskié. Flora of Turkey and the East Aegean Islands Vol. 8. Editör: Davis, P.H. Edinburgh: Edinburgh University Press.
- [3] Vanykov, I. (1914). Notes on *Orchis satyrioides* Stev. (in Russian). *Tr. Juryevskogo Botan, Sada Imperatorskogo Juryevskogo Universiteta* 15: 292-295.
- [4] Fateryga, A. V., Ivanov, S. P., & Fateryga, V. V. (2013). Pollination ecology of *Steveniella satyrioides* (Spreng.) Schltr. (Orchidaceae) in Ayan Natural Landmark (the Crimea). *Укр. ботан. журн*, 70(2), 195-201.
- [5] Sezik, E. E. (1984). *Orkidelerimiz: Türkiye'nin orkideleri*. Sandoz kültür yayınları.
- [6] Nazarov, V. V. (1995). Pollination of *Steveniella satyrioides* (Orchidaceae) by wasps (Hymenoptera, Vespoidea) in the Crimea, *Lindleyana*, 10(2), 109-114.
- [7] Brodmann, J., Twele, R., Francke, W., Luo Yi-bo, L., Xi-qiang, S., & Ayasse, M. (2008). Orchid mimics honey bee alarm pheromone in order to attract hornets for pollination, *Current Biology*, 18, 740-744.
- [8] Brodmann, J., Twele, R., Francke, W., Yi-Bo, L., Xi-qiang, S., & Ayasse, M. (2009). Orchid mimics honey bee alarm pheromone in order to attract hornets for pollination, *Current Biology*, 19(16), 1368-1372.
- [9] Proctor, M., Yeo, P., & Lack, A. (1996). The Natural History of Pollination, 2nd ed. London, UK: Harper Collins Publishers.

- [10] Cozzolino, S., & Widmer, A. (2005). Orchid diversity: an evolutionary consequence of deception? *Trends Ecology and Evolution* 20: 487-494.
- [11] Kowalkowska, A. K., Margonska, H. B., Koziaradzka-Kiszkurno, M., & Bohdanowicz, J. (2012). Studies on the ultrastructure of a threespurred fumeauxiana form of *Anacamptis pyramidalis*, *Plant Systematics and Evolution*, 298: 1025-1035.
- [12] Şeker, Ş. S., Akbulut, M. K., & Şenel, G. (2016). Labellum micromorphology of some orchid genera (Orchidaceae) distributed in the Black Sea region in Turkey, *Turkish Journal of Botany*, 40(6), 623-636.
- [13] Şenel, G., Akbulut, M. K., & Şeker, Ş. S. (2019). Comparative anatomical properties of some Epidendroideae and Orchidoideae species distributed in NE Turkey, *Protoplasma*, 256(3), 655-668.
- [14] Bateman, R. M. (2001). Evolution and classification of European orchids: insights from molecular and morphological characters, *Journal Europäischer Orchideen*, 33: 33-119.
- [15] Shipunov, A. B., & Bateman R. M. (2005). Geometric morphometrics as a tool for understanding *Dactylorhiza* (Orchidaceae) diversity in European Russia, *Biological Journal of the Linnean Society*, 85: 1-12.
- [16] Inda, L. A., Pimentel, M., & Chase, M. W. (2010). Chalcone synthase variation and phylogenetic relationships in *Dactylorhiza* (Orchidaceae). *Botanical Journal of the Linnean Society*, 163, 155-165.
- [17] Arditti, J. (1977). Orchid biology, reviews and perspectives. Ithaca: I. Comstock publishing associates, Cornell University Press.
- [18] Dressler, R. L. (1993). Phylogeny and Classification of the Orchids Family. Portland: Dioscorides Press.
- [19] Nordström, S., & Hedrén, M. (2009). Genetic diversity and differentiation of allopolyploid *Dactylorhiza* (Orchidaceae) with particular focus on the *D. majalis* ssp. *traunsteineri lapponica* complex. *Biological Journal of the Linnean Society*, 97: 52-67.
- [20] IBM Corp. Released (2013). IBM SPSS Statistics for Windows, Version 22.0. Armonk, NY: IBM Corp.
- [21] Quattrocchio, F., Wing, J., van der Woude, K., Souer, E., de Vetten, N., Mol, J., & Koes, R. (1999). Molecular analysis of the anthocyanin 2 gene of petunia and its role in the evolution of flower color, *Plant Cell* 11(8), 1433-1444.
- [22] Gajewski, M., Radzonowska, J., Danilcenko, H., Jariene, E., & Cerniauskiene, J. (2008). Quality of pumpkin cultivars in relation to sensory characteristics, *Not Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 36,73-79
- [23] Şenel, G., Şeker, Ş. S., Akbulut, M. K., & Akçin, Ö. E. (2018). An integrative anatomical, morphological, micromorphological and molecular approach to Turkish Epidendroid and Orchidoid species (Orchidaceae), *Nordic Journal of Botany*, 36(7), e01700.
- [24] Davis, P. H. (1965). Flora of Turkey and the east Aegean islands, Vol. 10. Edinburgh: Edinburgh University Press.
- [25] Dycus, A. M., & Knudson, L. (1957). The role of the velamen of the aerial roots of orchids, *Botanical Gazette*, 78-87.
- [26] Oliveira, V. D. C., & Sajo, M. D. G. (1999). Anatomia foliar de espécies epífitas de Orchidaceae, *Revista Brasileira de Botânica*, 22 (3), 365-374.

- [27] Aybeke, M., Sezik, E., & Olgun, G. (2010). Vegetative anatomy of some *Ophrys*, *Orchis* and *Dactylorhiza* (Orchidaceae) taxa in Trakya region of Turkey, *Flora-Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, 205(2), 73-89.
- [28] Stern, W. L., & Judd, W. S. (2001). Comparative anatomy of Catasetiinae (Orchidaceae), *Botanical Journal of Linnean Society*, 136, 153-178.
- [29] Akçin, T. A., Özdener, Y., & Akçin, A. (2009). Taxonomic value of seed characters in orchids from Turkey, *Belgian Journal of Botany* 142 (2), 124-139.
- [30] Gamarra, R., Ortúñez, E., Cela, P. G., & Guadaño, V. (2012). *Anacamptis* versus *Orchis* (Orchidaceae): Seed micromorphology and its taxonomic significance, *Plant Systematics and Evolution*, 298, 597-607.
- [31] Şenel, G., Şeker, Ş. S., Akbulut, M. K., & Akçin, Ö. E. (2018). An integrative anatomical, morphological, micromorphological and molecular approach to Turkish epidendroid and orchidoid species (Orchidaceae). *Nordic Journal of Botany*, 36(7), e01700.

Araştırma Makalesi - Research Article

Türkiyede Yetişen *Phedimus stoloniferus* Türünün Uçucu Kimyasal Bileşimi ve Biyoaktivite Değerlendirilmesi

Nuri YILDIRIM^{1*}

Geliş / Received: 16/10/2019

Revize / Revised: 07/12/2019

Kabul / Accepted: 10/12/2019

ÖZ

Bu araştırmada, Türkiye'de yetişen *Phedimus stoloniferus*'un (Crassulaceae) esansiyel yağında (EO), SPME ve n-hekzan özütünün SPME'sindeki uçucu organik bileşiklerin (VOC) GC-FID/MS ile analiz edilmiştir. *P. stoloniferus*'un EO'daki uçucu bileşiklerin ana kimyasal sınıfını karboksilik asitler oluşturur (%50.2). *P. stoloniferus*'un SPME ve hekzan özütlerinin ve SPME'leri, ana bileşenlerinin aromatik bileşikler (sırasıyla %51.9 ve %65.9) olduğunu gösterdi. *P. stoloniferus*'tan elde edilen EO, SPME ve hekzan özütlerinin SPME'sindeki ana bileşikler sırasıyla n-Heksadekanoik asit (%34.0), 1-metil-4-etilbenzen (%20.2) ve mesitilen (%28.8)'dir. *P. stoloniferus*'dan elde edilen esansiyel yağlarda ve çözücü (n-hekzan, metanol ve su) özütlerinde antioksidan aktivite (CUPRAC yöntemi) ve tirozinaz inhibisyonları da incelenmiştir. *P. stoloniferus*'un metanol özütünde antioksidan aktivite en yüksek olarak (TEAC: 1.23 ± 0.04) tespit edilmişken, en yüksek tirozinaz enzimi inhibisyonu ise sulu özütte (IC_{50} : 0.168 ± 0.018) gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler- *Crassulaceae*, *Phedimus stoloniferus*, SPME, GC-FID/MS, Antioksidan, Tirozinaz İnhibisyonu

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: nuri@ktu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-5396-8862>)
Kimya Bölümü, Fen Fakültesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, 61080, Trabzon-Türkiye

Bioactivity Evaluation and Volatile Chemical Composition of *Phedimus stoloniferus* Species Grown in Turkey

ABSTRACT

In this research, volatile organic compounds (VOCs) in the essential oil (EO), SPME and SPME of n-hexane extract of *Phedimus stoloniferus* (Crassulaceae) grown in Turkey were determined by GC-FID/MS. Major chemical class for the volatile compounds in the EO of *P. stoloniferus* is carboxylic acids (50.2%). SPME and SPME of the hexane extracts of *P. stoloniferus* revealed aromatic compounds (51.9% and 65.9%, respectively) as the main constituents. n-Hexadecanoic acid (34.0%), 1-methyl-4-ethylbenzene (20.2%), and mesitylene (28.8%) were the major compounds in the EO, SPME and SPME of hexane extract obtained from *P. stoloniferus*, respectively. Antioxidant activity (CUPRAC assay) and tyrosinase inhibitions of the essential oil and n-hexane, methanol, and water extracts obtained from *P. stoloniferus* were also studied. While the antioxidant activity was determined to be highest in methanol extract (TEAC: 1.23±0.04), tyrosinase enzyme inhibition was highest in the aqueous extract (IC₅₀: 0.168±0.018) of *P. stoloniferus*.

Keywords- *Crassulaceae, Phedimus stoloniferus, SPME, GC-FID/MS, Antioxidant, Tyrosinase Inhibition*

I. INTRODUCTION

Sedum stoloniferum Gmelin (syn: *Phedimus stoloniferus* (Gmelin)'t Hart) is a species in the genus *Sedum*, in which 43 species are present in Turkey, belonging to the family the Crassulaceae (Stonecrop Family). *P. stoloniferum* is native to Turkey, the Caucasus and northern Iran [1-3]. Several sedum species including *Sedum album* L., *S. pallidum* Bieb., *S. acre* L., and *S. telephium* L., are known for their use in Anatolian folk medicine for the treatment of diuretic problems and hemorrhoids [4-5]. Previous essential oil studies of *Sedum sediforme* (Jacq.) Pau [6], *Sedum pallidum* Bieb. var. *bithynicum* (Boiss.), *Sedum spurium* Bieb. [7] and *Sedum maximum* Farm. Vestn. [7] have been reported in the literature. The main compound in the essential oil of *S. sediforme* was reported to be α -selinene (20.4%) [6]. Thirty-eight and thirty-five components were mentioned in the essential oils of *S. pallidum* var. *bithynicum* and *S. spurium*, and the major compounds in these samples were found to be caryophyllene oxide (12.8%) and hexahydrofarnesyl acetone (15.7%), respectively [7]. In addition, strong antioxidant potential and antimicrobial activities in the essential oil and extracts of *Sedum* species have been mentioned [6, 9-12]. No information has been found in the literature on the essential oil composition, antioxidant activity (CUPRAC: cupric reducing antioxidant capacity), and tyrosinase inhibition activity of *P. stoloniferus*. In the first stage, VOC compositions in the EO, SPME and SPME of hexane extract of *P. stoloniferus* were determined by means of GC-FID/MS. Then, the essential oil and *n*-hexane, methanol, and water extracts of *P. stoloniferus* were evaluated for their tyrosinase inhibitory activities and antioxidant capacities.

II. MATERIAL AND METHOD

A. Plant Materials

The aerial parts of *P. stoloniferus* were collected from Uzungöl village of Trabzon-Turkey [UTM (European 50 DATUM) X: 615424, Y: 4490314; altitude: 1700 m] in September 2017. Prof. Dr. Salih Terzioğlu authenticated the plant [1-3], and the voucher specimen has been deposited at the herbarium of Faculty of Forestry, Karadeniz Technical University, Trabzon-Turkey. The plant material was cleaned and any accompanying compost was removed. After drying under shadow, the material was put in air-tight container and stored in the dark until use. The plant material was ground to powder form before use.

B. Essential Oil Isolation

Aerial parts of the plant were air-dried, and the powdered material (95 g) was subjected to hydrodistillation in a modified Clevenger-type system by utilizing a cooling bath system kept at -15 °C for 3 h. The essential oil accumulated in Clevenger system was dissolved in *n*-hexane (0.5 mL, HPLC grade). The essential oil solution (14.5 mg w/w) was transferred into a sealed brown vial and stored at 4 °C until analyses. One μ L from the essential oil solution was introduced into GC-FID/MS injection port and analyzed for compositional profile.

C. Solvent (*n*-Hexane, Methanol and Water) Extracts Preparation

Air-dried and ground aerial parts of *P. stoloniferus* (5 g, each) were extracted with *n*-hexane, methanol and water which yielded the extracts of 0.057 g, 0.136 g, and 0.095 g, respectively.

D. SPME Analysis

The extractions of the volatile components were accomplished by using a manual SPME holder, polydimethylsiloxane/divinyl-benzene (PDMS/DVB) fiber (65 μ m-blue hub plain), and 10 mL vials from Supelco (Bellefonte, USA). Air-dried ground plant material (1.2 g) and hexane extract (0.035 g) were placed in different vials (10 mL) which were then sealed with a silicone-rubber septum cap. The extractor fiber was inserted into an incubation chamber to achieve the incubation and extraction times and the temperature values based on the experimental plan. SPME extractions were performed at 50 °C with a 5 min incubation time and a 10 min extraction time. The fibers with the adsorbed volatile compounds were then inserted into the GC-MS injection port, injection made with a 1:20 split ratio. The temperature program in the oven was the same as that used in GC-FID/MS method with a total run time of 62 min. Multiple analyses were done with each sample, and

the mean values for the compounds are reported. Conditioning time of 4 min was used for desorption following each extraction for subsequent assays. The temperature and times for incubation and extraction were adjusted according to the experimental protocol reported in the literature [13, 14].

E. Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-FID/MS)

A Shimadzu QP2010 plus gas chromatography instrument with a Rtx-5MS capillary column (30 m x 0.25 mm, film thickness, 0.25 μ m) was used for the gas chromatography-flame ionization detection (GC-FID) analyses. A flame ionization detector (FID) was used for compound quantitation, and a Shimadzu QP2010 Ultra mass selective detector (MS) was used for the qualitative analyses. The fiber with the extracted volatiles (SPME) was inserted into the GC-FID/MS injection port. Split mode with a split ratio of 1:20 was employed. The temperature program employed was as follows: initially the temperature was kept at 60 °C for 2 min, and it was increased to 240 °C with a 3 °C per min ramp, and the final temperature of 250 °C was held for 4 min, making the total analysis time as 62 min. The injector temperature was set at 280 °C, and mass transfer line temperature at 250 °C. Helium (99.999%) used as carrier gas kept at a constant flow-rate of 1 mL/min. Electron impact mode (EI) was used for the detection; ionization voltage was adjusted to 70 eV, and scan mode in 40-450 m/z range was used for mass acquisition [15-16]. The essential oil components are listed in Table 1 with retention indices and percentage data, and the compound class percentages are provided in Table 2.

F. Compound Identification

Retention indices of the volatile components were calculated by utilising Kovats method, and n-alkanes mix (C6-C32) was used as standards. The compound identification was done by comparing the retention indices and mass spectra of the compounds in samples with those of the standards previously analyzed and those kept in the mass spectral libraries (FFNSC1.2, W9N11, and NIST). The compounds were also confirmed by comparison with the literature data [13-18].

G. Antioxidant Activity (Cupric Ion Reducing Antioxidant Capacity Assay, CUPRAC)

In cupric ion reducing antioxidant capacity (CUPRAC) assay, 1 mL of 10 mM Cu (II) Cl₂, 1 mL of 7.5 mM neocuproine, 1 mL of 1 M NH₃COOCH₃ buffer of pH 7 and 20 μ L of sample solution were mixed in test tubes. The final volume in the test tubes was adjusted to 4.1 mL by adding distilled water. After an incubation period of 45 min at room temperature, the absorbances were recorded at 450 nm against a blank containing sample solvent [19]. The CUPRAC values of samples were expressed as milligrams of Trolox per 1 mg extract. A standard curve of Trolox® (Sigma Chemical Co, USA) as the standard antioxidant compound was constructed testing it under the same conditions. The standard graph was linear in 0.125 - 8 mg/mL concentration range of Trolox ($r^2=0.998$). CUPRAC activities were expressed as mg Trolox equivalent of 1 mg of the samples.

H. Tyrosinase Inhibition Activity

The tyrosinase inhibitory activities of the extracts were examined using the method described in the literature [20]. Different concentrations of the samples were prepared in 50 mM phosphate buffer of pH 7.0 from the stock sample solutions. The extracts at different concentrations, 20 μ L of 250 U/mL tyrosinase and 800 μ L of 50 mM pH 7.0 phosphate buffer solutions were mixed in a 96-well microplate. Following a pre-incubation period of 10 min at room temperature, 100 μ L of L-DOPA solution was added onto each well, and the microplate was further incubated at room temperature for 10 min. Subsequently the absorbance caused by dopachrome at 492 nm was measured using a microplate reader. α -Kojic acid, widely used in tyrosinase inhibition studies, was tested as reference. The IC₅₀ values, which are the concentrations of the inhibitors that result in 50% inhibition of the enzyme activity under the assay conditions, were calculated and used to show the extend of the inhibitory activity. Lower IC₅₀ values show better tyrosinase inhibitory potential. The measurements were done in triplicates, and the results are expressed as the mean \pm standard deviation (SD) (Table 3).

III. RESULTS AND DISCUSSION

In the present work, the volatile components of the essential oil, SPME and SPME of *n*-hexane extract of the *P. stoloniferus* were determined by GC-FID-MS with using a Rxi-5MS column. Identification of the VOCs was made by a typical library search (FFNSC1.2 and W9N11) with mass data and literature comparison [13-18]. The general chemical profile of the VOCs, the percentage composition, and the constituent retention indices are given in Table 1. In total, 32, 21, and 35 compounds were identified and represented to an average of 97.0- 98.8% of the EOs, SPME and SPME of hexane extracts in *P. stoloniferus*, respectively. The data from the present study demonstrated that the component of the EOs, SPME and SPME of hexane extracts varied significantly with elevation as seen in Table 1 due to the different techniques used.

Table 1. Identified volatile organic compounds from *P. stoloniferus* growing in Turkey.

Compounds	RI ^a	RI ^b	RT	A1 (%) ^c	A2 (%) ^c	A3 (%) ^c
Toluene	782	781	7.956	-	-	1.3
Octane	800	802	8.580	-	-	0.1
<i>n</i> -Hexanal	803	802	8.582	5.0	10.0	-
Butyl acetate	812	814	8.986	-	-	0.1
1-Hexanol	863	861	10.588	-	3.9	-
Ethyl benzene	871	871	10.589	-	-	0.5
<i>p</i> -Xylene	878	877	10.770	-	5.8	3.4
2-Heptanone	889	894	11.360	-	0.7	-
Cyclohexazanone	903	903	11.685	-	8.4	-
Pimelic ketone	903	903	11.705	-	-	20.2
<i>n</i> -Heptanal	906	904	11.724	0.9	-	-
Butyrolactone	915	920	12.370	-	1.1	-
Methyl caproate	925	926	12.613	-	-	0.4
Cumene	929	930	12.796	-	-	0.1
4-Methyl nonane	959	954	12.952	-	-	0.1
<i>n</i> -Propyl benzene	960	957	13.849	-	2.1	2.1
Benzaldehyde	960	964	14.179	4.1	-	-
1-Methyl-4-ethylbenzene	963	964	14.196	-	20.2	13.5
1-Methyl-3-ethylbenzene	968	970	14.425	-	1.2	5.0
Octene-3-ol	979	981	14.838	0.6	-	-
1-Ethyl-2-methylbenzene	979	980	14.935	-	3.9	3.9
6-Methyl-5-hepten-3-one	981	985	15.057	-	6.6	-
2-Pentyl furan	993	991	15.281	0.9	-	-
Mesitylene	996	996	15.503	-	15.9	28.8
Octanal	1003	1001	15.701	0.4	-	-
<i>p</i> -Cymene	1020	1020	16.495	0.3	-	0.4
1,2,3-Trimethylbenzene	1035	1035	16.735	-	2.8	-
<i>m</i> -Cymene	1027	1028	16.780	-	-	5.4
Limonene	1031	1031	16.985	-	-	0.2
Indane	1041	1040	17.391	-	-	0.8
Benzene acetaldehyde	1036	1036	17.589	0.6	1.1	-
1-Ethyl-3-propylbenzene	1053	1052	17.910	-	-	1.2
1-Ethyl-3,5-dimethylbenzene	1058	1059	18.213	-	-	0.8
4-Ethyl-1,2-dimethylbenzene	1077	1078	19.040	-	-	0.8
1-Ethyl-2,4-dimethylbenzene	1083	1080	19.117	-	-	0.7
2-Ethyl-1,4-dimethylbenzene	1085	1086	19.395	-	-	1.1
<i>n</i> -Nonanal	1101	1101	20.016	0.9	-	-
6-Metil-3,5-heptadien-2-one	1103	1103	20.121	-	1.0	-
1-Ethyl-2,3-dimethylbenzene	1113	1108	20.332	-	-	0.2
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	1131	1132	20.929	-	-	0.7
1,2,3,4-Tetramethylbenzene	1159	1154	22.334	-	-	0.4
Benzyl acetate	1178	1173	22.727	-	-	1.9
(2 <i>E</i>)-Nonenal	1157	1157	22.431	0.6	-	-
1-(4-Methylphenyl)ethanone	1182	1184	23.193	-	7.8	-
Naphthalene	1181	1179	23.839	-	-	1.4
α -Terpineol	1191	1192	23.955	1.9	-	-
Dodecane	1200	1203	24.019	-	1.2	0.4
Methyl nonanoate	1227	1229	25.103	-	-	0.3

Eucarvone	1223	1224	25.291	10.0	1.3	-
Carvone	1246	1246	26.220	0.5	-	-
Nonanoic acid	1267	1265	27.035	1.3	-	-
Tridecane	1300	1303	28.197	0.6	-	0.1
<i>o</i> -Methoxy acetophenone	1298	1304	28.670	-	1.2	-
Tetradecane	1400	1403	32.212	0.9	2.4	1.2
Geranyl acetone	1453	1449	34.378	1.3	-	-
<i>trans</i> - β -Ionone	1487	1487	35.857	0.4	-	-
Spathulenol	1577	1575	39.441	0.6	-	-
Hexadecane	1600	1601	39.661	-	0.2	0.4
Lauryl acetate	1610	1612	40.035	-	-	0.1
α -Bisabolol	1685	1685	42.944	0.6	-	-
Tetradecanoic acid	1763	1762	45.431	12.2	-	-
Hexahydrofarnesyl acetone	1837	1839	47.995	3.4	-	-
(5 <i>E</i> ,6 <i>E</i>)-Farnesyl acetone	1913	1914	50.399	0.6	-	-
Methyl palmitate	1926	1928	50.496	1.1	-	0.3
Hexadecanoic acid	1966	1966	51.963	34.0	-	-
Ethyl palmitate	1990	1986	52.570	2.7	-	-
Methyl Linoleate	2101	2105	55.781	2.8	-	-
Phytol	2110	2111	56.235	2.6	-	-
Linoleic acid	2131	2130	56.749	0.2	-	-
Oleic acid	2152	2155	57.462	2.5	-	-
Phytol acetate	2223	2221	59.001	0.4	-	-
Tetracosane	2300	2298	61.082	2.1	-	-
Total				97.0	98.8	98.5

^aRetention index of references,

^bRetention index calculated by using retention times of *n*-alkane (C₆-C₃₂) series,

^cPercentages obtained by area normalization of the peaks from FID chromatograms,

A1: EO of *P. stoloniferus*,

A2: SPME of *P. stoloniferus*,

A3: SPME for the *n*-hexane extract of *P. stoloniferus*.

The major components of the essential oil obtained by hydrodistillation were hexadecanoic acid (34.0%), tetradecanoic acid (12.2%), eucarvone (10.0%), *n*-hexanal (5.0%), hexahydrofarnesyl acetone (3.4%), methyl linoleate (2.8%), ethyl palmitate (2.7%), and phytol (2.6%). 1-Methyl-4-ethylbenzene (20.2%), mesitylene (15.9%), *n*-hexanal (10.0%), cyclohexanone (8.4%), 1-(4-methylphenyl)-etanone (7.8%), and *p*-xylene (5.8%) were the major components in the SPME, and mesitylene (28.8%), pimelic ketone (20.2%), 1-methyl-4-ethylbenzene (13.5%), 1-methyl-3-ethylbenzene (5.0%), *p*-cymene (5.4%), 1-ethyl-2-methylbenzene (3.9%), and *p*-xylene (3.4%) in the SPME of *n*-hexane extract obtained from *P. stoloniferus*. The chemical classes distributions of the volatiles of *P. stoloniferus* are summarized in Table 2. The volatile compounds were classified into thirteen groups: monoterpenes, monoterpeneoids, sesquiterpenoids, diterpenoids, terpene related compounds, aromatic hydrocarbons, aliphatic hydrocarbons, ketones, aldehydes, alcohols, acids, esters, and others (Table 2).

Table 2. The chemical class distribution of *P. stoloniferus* volatiles.

Classification	A1		A2		A3	
	% ^a	NC ^b	% ^a	NC ^b	% ^a	NC ^b
Monoterpene hydrocarbons	0.3	1	-	-	6	3
Monoterpenoids	12.4	3	1.3	1	-	-
Sesquiterpenoids	1.2	2	-	-	-	-
Diterpenoids	2.6	1	-	-	-	-
Terpene related compounds	5.7	4	-	-	-	-
Aromatics hydrocarbons	0.9	1	51.9	7	65.9	18
Aliphatic hydrocarbons	3.6	3	5.0	4	2.3	6
Ketone	-	-	24.5	5	20.2	1
Aldehyde	12.5	7	11.1	2	-	-
Alcohol	0.6	1	3.9	1	-	-
Acids	50.2	5	-	-	-	-
Esters	7.0	4	1.1	1	3.1	6
Other	-	-	-	-	0.8	1
Total	97.0	32	98.8	21	98.3	35

^a Percentage area of compounds,

^b NC: Number of compounds,

A1: EO of *P. stoloniferus*,

A2: SPME of *P. stoloniferus*,

A3: SPME for the *n*-hexane extract of *P. stoloniferus*.

The number of the identified terpene/terpenoid type compounds in the essential oil, SPME and SPME of hexane extract from the aerial parts of *P. stoloniferus* were 7, 1, and 3, respectively. The species of this genus previously reported to have high percentage of terpene/terpenoids are *S. sediforme* [6], *S. pallidum* var. *bithynicum* and *S. spurium* [7]. Carboxylic acid in the EO (50.2%) and aromatic hydrocarbons in the SPME and SPME (51.9% and 65.9%, respectively) of *n*-hexane extract of *P. stoloniferus* were predominant.

When the present data for volatile constituents (Table 1) are compared with those reported previously in literature [6-8], different compositional profile in each *Sedum* species appears to exist. There are several reports about the major essential oil components in the literature. *S. sediforme* has been reported to have α -selinene (20.4%), 2,5-di-tert-octyl-p-benzoquinone (13.1%), valencene (6.3%), and carvone oxide (4.3%) [6]. The major components of *S. pallidum* var. *bithynicum* have been reported as caryophyllene oxide (12.8%), *n*-nonanal (9.4%), α -bisabolol (6.8%), β sesquiphellandrene (4.5%), and β -bisabolene (3.7%) [7]. In another study, hexahydrofarnesyl acetone (15.7%), (*Z*)-phytol (10.2%), δ -cadinene (4.7%), *allo*-aromadendrene (3.8%), and geranyl acetone (3.6%) have been identified as the major volatile components of *S. spurium* [7]. Volatile chemical variations were also observed between the results obtained with hydrodistillation, SPME and SPME of hexane extract samples, which is probably related to the nature of the method used.

The extracts were tested for antioxidant activity by utilizing widely used CUPRAC method and the results were expressed in terms of Trolox equivalence (Table 3). The methanol extract showed the highest antioxidant potential with TEAC value of 1.23, which is generally observed with most plant extracts. Essential oil did not show any antioxidant activity. In determination of antioxidant activity of *Sedum sediforme* by CUPRAC method, Ertaş et al. found the methanol and aqueous extracts to show antioxidant activities approximately 1.3 and 2.0 times that of α -tocopherol, which is close to the current findings for *S. stoloniferus* [6].

The extracts were also investigated for their tyrosinase inhibitory activity, and the results of the measurements were expressed as IC₅₀, with which the lower value shows higher activity (Table 3). Water extract showed much higher activity with 0.168 μ g/mL IC₅₀ value in this test. There are example studies for the members of the Crassulaceae family in which tyrosinase inhibitory activities have been investigated. Chen et al. Prepared ethanol extracts of fresh and fermented *Rhodiola rosea* and *Lonicera japonica* species and found the IC₅₀ values in the order of 1-10 mg/mL [23], which appears to be much higher concentration around four orders of magnitude higher. The current findings shows further investigation into the determination of active antityrosinase compounds should be done.

Table 3. Antioxidant and tyrosinase inhibitory activities of the EO and solvent extracts obtained from *P. stoloniferus*.

Extracts	Antioxidant TEAC _{CUPRAC} [*]	Tyrosinase Inhibition IC ₅₀ , μ g/mL
Water	1.19±0.10	0.168±0.018
Methanol	1.23±0.04	0.216±0.023
<i>n</i> -Hexane	0.75±0.03	nd
Essential oil	nd	nd
Kojic acid		3.1±0.2

n.d.: not detectable.

* Trolox was used as standard for the calculation of TEAC (Trolox equivalent antioxidant capacity, mg Trolox per mg sample) values.

IV. CONCLUSIONS

All of the extracts (n-hexane, methanol and water) obtained from *P. stoloniferus* exhibited strong antioxidant activity (Table 3) except the EO. Furthermore, the methanol and water extracts of *P. stoloniferus* gave higher tyrosinase enzyme inhibitions with IC₅₀ value as 0.216 ± 0.023 µg/mL, and 0.168 ± 0.018 µg/mL, respectively (Table 3). The literature data on the other *Sedum* species show that terpene/terpenoid compounds [6-7] are major components in the EOs, which is not consistent with the result we obtained. Fatty acids were found to be abundant in the essential oil of *P. stoloniferus*. The comparative evaluation of the chemical profiles of the volatiles of *Sedum* species shows that significant differences exist in their volatile chemical components, probably not only because of species differences, but also differences in growth conditions and plant collection times and localities.

ACKNOWLEDGMENTS

The author is thankful to Professor Salih Terzioğlu (Karadeniz Technical University, Faculty of Forestry, and Department of Botany) for the help in the authentication of the species. I also thank to Assistant Professor Özlem Faiz for the help with the biological activity tests.

REFERENCES

- [1] Chamberlain, D.F., In: Davis, P.H. (ed.) *Sedum L.*, In *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*, At the Edinburgh University Press: Edinburgh, Scotland. (1972). 4, 224-244.
- [2] Alpınar, K., *Sedum L.* (2012). In *Türkiye Bitkileri Listesi/Damarlı Bitkiler*, Güner A., Aslan S., Ekim T., Vural M., Babaç M.T., Eds: Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını: İstanbul, Turkey, 384-386.
- [3] Uzunhisarcıklı, M.E. (2012). *Scrophularia*. In: *Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler)*. eds: Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M., Babaç, MBT, Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını, İstanbul.
- [4] Baytop T. (1999). *Therapy with Medicinal Plants in Turkey-Past and Present*, second edition, İstanbul, Nobel Publishers, 480.
- [5] Zeybek, N., Zeybek, U. (1994). *Farmasotik Botanik*, İzmir, Turkey, Ege University Press. 390.
- [6] Ertaş, A., Boğa, M., Yılmaz, A.M., Yeşil, Y., Haşimi, N.M., Kaya, Ş.M., Temel, H., Kolak, U. (2014). Chemical compositions by using LC-MS/MS and GC-MS and biological activities of *Sedum sediforme* (Jacq.). *Journal Agric Food Chemistry*, 62, 4601-4609.
- [7] Yaylı, N., Yasar, A., Iskender, N.Y., Yaylı, N., Cansu, T.B., Coskuncelebi, K., Karaoğlu, S.A. (2010). Chemical constituents and antimicrobial activities of the essential oils from *Sedum allidum* var. *bithynicum* and *S. spurium* grown in Turkey. *Pharmaceutical Biology*, 48, 191-194.
- [8] Mesicek N., Perpar M. (1973). Essential oils from the orpine *Sedum maximum*. *Farmaceutski Vestnik*, 24, 123-124.
- [9] Romojaro, A., Botella, M.A., Obon, C., Pretel, M.T. (2013). Nutritional and antioxidant properties of wild edible plants and their use as potential ingredients in the modern diet. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 64, 944-952.
- [10] Mavi, A., Terzi, Z., Ozgen, U., Yıldırım, A., Coskun, M. (2004). Antioxidant properties of some medicinal plants: *Prangos ferulacea* (Apiaceae), *Sedum sempervivoides* (Crassulaceae), *Malva neglecta* (Malvaceae),

Cruciata taurica (Rubiaceae), *Rosa pimpinellifolia* (Rosaceae), *Galium verum subsp. verum* (Rubiaceae), *Urtica dioica* (Urticaceae). Biological and Pharmaceutical Bulletin, 27, 702-705.

- [11] Stankovic, M., Radojevic, I., Curcic, M., Vasic, S., Topuzovic, M., Comic, L., Markovic, S. (2012). Evaluation of biological activities of goldmoss stonecrop (*Sedum acre* L.). *Turkish Journal of Biology*, 36, 580-588.
- [12] Gendaram, O., Choi, Y.H., Kim, Y.S., Ryu, S.Y. (2011). Anti-oxidative and antibacterial constituents from *Sedum hybridum*. *Natural Product Sciences*, 17, 279-284.
- [13] Renda, G., Özel, A., Barut, B., Korkmaz, B., Yaylı, N. (2018). In Vitro protective and enzyme inhibitory effects of *Crataegus microphylla* extracts against oxidative damage. *Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences*, 15, 77-84.
- [14] Yaylı, N., Fandaklı, S., Korkmaz, B., Barut, B., Renda, G., Erik, İ. (2018). Biological evaluation (antimicrobial, antioxidant, and enzyme inhibitions), total phenolic content and volatile chemical compositions of *Caucasalia macrophylla* (M. Bieb.) B. Nord. (Asteraceae). *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 21(5), 1359-1373.
- [15] Renda, G., Tevek, F., Korkmaz, B., Yaylı, N. (2017). Comparison of the *Alchemilla* L. samples from Turkish herbal market with the European Pharmacopoeia 8.0. *FABAD Journal of Pharmaceutical Sciences*, 42(3), 167-177.
- [16] Renda, G., Kalaycı, Y., Korkmaz, B., Karaoğlu, Ş.A., Yaylı, N. (2017). Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils of five *Scrophularia* L. species from Turkey. *Records of Natural Products*, 11, 521-531.
- [17] Yaylı, N., Çelik, G., Korkmaz, B., Çoşkunçelebi, K., Karaoğlu, Ş.A. (2016). Altitude variation in the composition of essential oils fatty acid methyl esters and antimicrobial activities of two subspecies of *Primula vulgaris* grown in Turkey. *Natural Product Communications*, 11(10), 1505-1510.
- [18] Üçüncü, O., Karataş, Ş. M., Baltacı, C., Karaköse, M., Türkuçar, S. A. (2019). Volatile constituents and biological properties of essential oils from aerial parts of *Gentiana gelida* BIEB. *Journal of Oleo Science*, 68 (10), 1011-1017.
- [19] Akar, Z., Burnaz, N. A. (2019). A new colorimetric method for CUPRAC assay with using of TLC plate. *LWT*, 112, doi:10.1016/j.lwt.2019.05.110, 1-7.
- [20] Adams, R.P. (1995). Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry. Allured Publishing Corporation, Carol Stream, IL.
- [21] Apak, R., Guclu, K., Ozyürek, M., Karademir, S.E. (2004). Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E, using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method. *Journal Agric Food Chemistry*, 52(26), 7970-7981.
- [22] Masuda, T., Yamashita, D., Takeda, Y., Yonemori, S. (2005). Screening for tyrosinase inhibitors among extracts of seashore plants and identification of potent inhibitors from *Garcinia subelliptica*. *Journal Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 69, 197-201.
- [23] Chen, Y.S., Liou, H.C., Chan, C.F. (2013). Tyrosinase inhibitory effect and antioxidative activities of fermented and ethanol extracts of *Rhodiola rosea* and *Lonicera japonica*. *The Scientific World Journal*, volume 2013, Article ID 612739, 5 pages.

Araştırma Makalesi - Research Article

Döner Tepsili Kabin Tipi Kurutucuda Kavunun Kuruma Karakteristiğinin İncelenmesi

Abdullah Akbulut¹, Halit Arat^{2*}, Oğuz Arslan³

Geliş / Received: 17/10/2019

Revize / Revised: 20/11/2019

Kabul / Accepted: 22/11/2019

ÖZ

Bu çalışmada, döner tepsili kabin tipi kurutucuda farklı parametreler kullanılarak kavunun kuruma karakteristiği deneysel olarak incelenmiştir. Farklı kurutma havası sıcaklığında yapılan deneylerde 10 mm kalınlığındaki kavun dilimleri kullanılmıştır. Döner tepsili kabin kurutucuda deneysel çalışmalar 2 m/s kurutma hava hızında ve 63°C, 68°C ve 73°C kurutma havası sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yapılan diğer deneysel çalışmalarda, en yavaş kurumanın gerçekleştiği 63°C için 1,6 m/s, 1,7 m/s ve 1,8 m/s kurutma havası hızlarının kuruma süresine etkisi ve 73°C kurutma havası sıcaklığı için farklı kalınlıkların kuruma süresine etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışma sonucu kurutma havası sıcaklıklarının kurumaya olan etkisi araştırılmıştır. Ele alınan parametrelerinin incelenmesi sonucunda, sıcaklığın artmasıyla kuruma sürelerinde önemli ölçüde azalma meydana gelmiştir. En hızlı kuruma süresinin elde edildiği 73°C kurutma havası sıcaklığında, 10 mm kavun dilimi için kuruma süresi 150 dakika olurken 15 mm için bu süre 170 dakika olarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler- Kurutma, Kavun, Döner Tepsili Kurutucu, Kuruma Karakteristiği

¹ İletişim: abdullah.akbulut@dpu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-6199-4083>)

Elektrik Enerjisi Mühendisliği Bölümü, Hoca Ahmet Yesevi Uluslararası Türk-Kazak Üniversitesi, Türkistan, Kazakistan

^{2*} Sorumlu yazar iletişim: halit.arat@dpu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-6634-2535>)

Makine Mühendisliği Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, DPÜ, Mühendislik Fakültesi, Kütahya, Türkiye

³ İletişim: oguz.arslan@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-8233-831X>)

Makine Mühendisliği Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BŞEÜ, Mühendislik Fakültesi, Bilecik, Türkiye

Investigation of Drying Characteristic of Melon in Cabinet Dryer with Rotary Tray

ABSTRACT

In this study, the drying characteristic of melon was examined by using different parameters in the cabinet type dryer with rotary tray. The melon slice of thick of 10 mm was used in the experiments carried out at 2 m/s constant drying air velocity. The experimental studies were performed at the drying air velocity of 2 m/s and the drying air temperature of 63°C, 68°C, and 73°C in the cabinet dryer with rotary tray. In addition, in other experimental studies, the effect of the drying air speeds of 1.6 m/s, 1.7 m/s and 1.8 m/s on the drying time and the effects of different thicknesses on the drying time for 73 degrees drying air temperature were examined. As the results of the experimental studies, the effects of the drying air temperature on the drying were investigated. As a result of the examination of the parameters considered, the increase in the temperature reduced as expected in drying times. At the drying air temperature of 73°C, where the fastest drying time was obtained, the drying time for 10 mm melon slice was 150 minutes and for 15 mm 170 minutes.

Keywords- Drying, Melon, Dryer With Rotary Tray, Drying Characteristic

I. GİRİŞ

Son yıllarda seralar yerine mevsiminde organik olarak meyve ve sebze yetiştiriciliğinde bilinçli tüketime bağlı olarak büyük bir artış meydana gelmiştir. Buna bağlı olarak mevsimi dışında organik olarak yetiştirilmeyen ürünlerin kurutulmuş olarak tüketilmesi oldukça fazla talep görmeye başlamıştır. Bu sayede ürünlerin raf ömrü uzatılarak her mevsim tüketilmesi ve hasat sonrası fazla ürünlerin yüksek kaliteli olarak değerlendirilmesi sağlanmaktadır. Tarımsal ürünlerin başlangıçta içinde bulunan nemin kontrollü olarak ısı verilmesiyle belli oranda uzaklaştırılmasına kurutuma denir. Gıda ürünleri farklı oranlarda nem içerdikleri için kurutulacak ortamın şartlarının (hava hızı, ortamın sıcaklığı ve nemi) belirlenmesi büyük önem arz etmektedir [1-2]. Ayrıca, ürünün besin değerleri bozulmadan mikroorganizmaların yaşayamayacağı seviyede içerisindeki nemin uzaklaştırılmasında ürünün boyutları da dikkate alınması gereken bir parametredir [3-5].

Kurutma işlemi doğal dış ortamda ve kapalı tip fırınlarda endüstriyel olarak gerçekleştirilmektedir. Ancak ürünlerin bu şekilde böcek, haşere, yağmur vb. gibi dış çevresel etkilere maruz kalması ve kurutma işleminin günlerce uzun sürmesi doğal kurutmanın dezavantajlarıdır. Bu sebeple ürünlerin kurutulması kapalı tip fırınlarda endüstriyel olarak gerçekleştirilerek kısa sürede temiz ve uzun raf ömürlü kurutulmuş ürünler elde edilmektedir [6-7]. Tepsili kurutucu laboratuvar ölçeğinde farklı parametrelerin kullanılmasını imkan vererek meyve ve sebzelerin besin değerlerini düşürmeden kurutulmasını sağlamaktadır [8-11]. Winiczenko vd. [12], yaptıkları çalışmada küp şeklinde dilimlenmiş elma dilimlerinin 60-65°C sıcaklıklarında ve 0,7-1,8 m/s hava hızında kurumasını modellemişlerdir. 65°C sıcaklık ve 1 m/s hava hızında deneysel doğrulaması yapılan modelin ele alınan sıcaklık ve hava hızı değerlerinde kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca, elma besin değerini ve lezzetini kaybetmeden tünel kurutucuda 75°C sıcaklıkta kurutulurken ızgara tabanlı kiln kurutucuda ise bu değer 65-75°C arasında değişmektedir [13]. Şevik [14], çift geçişli güneş hava kolektörü, ısı pompası ve fotovoltaiik ünite kullanarak geliştirdiği yeni tip bir kurutucuda havucun kurutulmasını deneysel olarak gerçekleştirmiştir. Havuç dilimlerinin 220 dakikada kurutulduğu sistemde hava hızını 0,4-0,9 m/s olarak ölçerken hava debisiyle değişen kolektörün ısı verimini ise %60-%78 aralığında hesaplamıştır.

Literatürde, farklı parametreler kullanılarak kivi [15], portakalın [16], mantarın [17], havucun [18], elmanın [19] ve domatesin [20] kurutulduğu çalışmalar mevcuttur. Ayrıca, literatürde farklı yerel isimlerle de kullanılan kavunun kurutulması ile ilgili sınırlı sayıda farklı yöntemler kullanılarak deneysel ve sayısal çalışmalar gerçekleştirilmiştir [21-23]. Darvishi vd. [24], yaptıkları konveksiyonlu kurutucuda dilimlenmiş kavunun kütle transfer özelliklerini belirlemişlerdir. Deneyleri sabit 0,5 m/s hava hızında ve 40°C, 50°C, 60°C ve 70°C kurutma havası sıcaklıkları ile 2 mm, 4 mm ve 6 mm farklı dilim kalınlıkları için gerçekleştirmişlerdir. En hızlı kurumayı 70°C kurutma havası sıcaklığında ve 2 mm dilim kalınlığında 315±30 dakikada elde etmişler ve iç transfer direncinin kavun diliminin kuruma davranışı üzerinde çok büyük bir etkiye sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Aktaş vd. [25], kavun dilimlerinin kurutulmasını güneş kolektörü ve ısı geri kazanım sistemi destekli infrared kurutucunun ısı ve kütle transfer karakteristiğini üç boyutlu hesaplamalı akışkanlar dinamiği simülasyonu ile analiz etmişlerdir. Deneyleri 50°C ve 60°C kavun yüzey sıcaklığında ve 0,5 m/s hava hızında kavun dilimlerinin nem içeriği 9 g su/g kuru madde değerinden 0.044 g su/g kuru madde değerine ulaşana kadar gerçekleştirmişlerdir. Sayısal analiz sonuçları ile deneysel sonuçları birbirine yakın sonuç verirken, güneş ile ısı geri kazanımın infrared kurutucuda birlikte çalışmasının başarılı ve verimli olduğunu ve kuruma süreleri ise 400 ile 500 dakika arasında değiştiğini ortaya koymuşlardır. Kaveh vd [26], konvektif kurutucuda 0,5m/s, 1m/s ve 1,5 m/s hava hızlarında ve 40-70°C sıcaklık aralığında kavun dilimlerinin kurutulmasını incelemişlerdir. Elde ettikleri nem oranı değerlerini yapay sinir ağını (ANN) ve uyarlanabilir nöro-bulanık çıkarım sistemini (ANFIS) kullanarak kuruma karakteristiklerini tahmin etmek için model oluşturmuşlardır. Sonuçlar değerlendirildiğinde, ANFIS yönteminin ANN yöntemine göre daha yüksek kabiliyette (nem oranı için $R^2=0,9974$) olduğunu ortaya koymuşlardır.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, kavunun kuruma karakteristiği üzerine yapılan çalışmaların yetersiz olduğu ve bu çalışmalarda kavun kuruma sürelerinin oldukça uzun olduğu görülmektedir. Bu çalışmada, laboratuvar ortamında bulunan döner tepsili kabin tipi kurutucuda farklı kurutma havası sıcaklığı, kavun dilimi kalınlığı ve kurutma hava hızı gibi parametreler kullanılarak kavunun kuruma karakteristiği deneysel olarak incelenmiştir.

II. MATERYAL VE METOD

Bu çalışma kapsamında, farklı kurutma havası sıcaklıkları kullanılarak kavunun kuruma karakteristiği incelenmiştir. Tablo 1’de 100 gr için kavunun içerik bileşenleri verilmiştir [27]. TürKomp Ulusal Gıda Kompozisyon Veri Tabanı, TÜBİTAK tarafından desteklenmiş bir projenin çıktısı olup, ülkemiz coğrafyasında üretilen ve tüketilen işlenmiş-işlenmemiş tarımsal ürünlerin besin ögeleri bileşimlerinin ileri laboratuvar analiz teknikleri ile belirlenmesi ve baştan sona izlenebilir veri üretme-kullanma-yönetmeyi içeren özgün ve sürdürülebilir ulusal bir sistemdir [28]. Literatürdeki çalışmalarda, tarımsal ürünlerin besin ögelerine ait veriler laboratuvar ortamında ileri deneysel çalışmalarla veya Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bakanlığı Tarımsal Araştırma Servisinin oluşturmuş olduğu veri tabanından (USDA Food Composition Databases) elde edilmiştir. Bu çalışmada, ülkemiz coğrafyasında yetişen ürünler kullanıldığı için ileri laboratuvar analiz teknikleri kullanılarak tamamen bilimsel bir çalışmanın ürünü milli veri tabanımız TürKompda bulunan veriler kullanılmıştır.

Tablo 1. 100 gr için kavunun içerik bileşenleri [27].

Bileşen	Değer (gr)
Su	89,05
Protein	0,42
Yağ	0,29
Karbonhidrat	8,73
Lif	0,95
Kül	0,56

Tablo 1’de verildiği gibi kavunun 100 gr kütlesi içinde yaş kütesinin %89,05 ve kuru kütesinin %10,95 olduğu görülmektedir. Deneysel kullanılan kavunlar 2019 yaz sezonunda yetişen taze ürünler olup Kütahya halk pazarından satın alınmıştır.

III. TEORİK ANALİZ

Bir ürünlerdeki nem içeriği numunenin yaş ağırlığının bir yüzdesi olarak belirtilen miktardır. Nem içeriği % Yaş Baz (% N_{YB}) ve % Kuru Baz (% N_{KB}) olmak üzere iki şekilde ifade edilmektedir [29]:

$$\%N_{YB} = \frac{M_s}{M_s + M_k} \times 100 \quad (1)$$

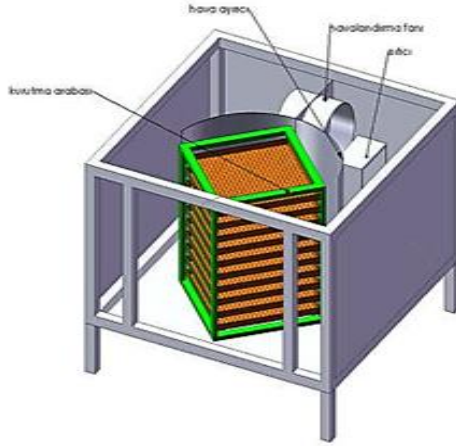
$$\%N_{KB} = \frac{M_s}{M_k} \times 100 \quad (2)$$

Burada M_s ürün içerisindeki suyun kütesini; M_k ise kuru kütesini ifade etmektedir. Ayrıca, herhangi bir t zaman anında bir ürünün sahip olduğu nem içeriğinin (N_t), $t=0$ anındaki başlangıç nem içeriğine (N_0) oranı, Nem Oranı (MR) olarak tanımlanmaktadır:

$$MR = \frac{N_t}{N_0} \quad (3)$$

IV. DENEYSEL ÇALIŞMA

Döner tepe tipi kabin tipi kurutucu Şekil 1’de verildiği gibi kurutuma arabası, hava ayırıcı, havalandırma fanı ve ısıtıcı olmak üzere başlıca dört kısımdan oluşmaktadır.



Şekil 1. Döner tepsili kabin tipi kurutucu.

Döner tepsili kurutucuda toplam 2 metrekare tepsi alanı için 45 cm x 45 cm tepsilerden 10 adet paslanmaz çelik delikli tepsi kapasitesi bulunmaktadır. 5 kW gücündeki ısıtıcı ile kapalı devre olarak çalışan kurutucu havası ısıtılmakta ve devir kontrollü fan sistemiyle hava sirkülasyonu sağlanmaktadır. Bu fan yardımıyla hava hızı ayarlanmakta ve kurutma arabası altında bulunan hassas terazi ile ağırlık ölçülmektedir. Ayrıca, tepsiler ayarlanabilen devir hızında açılabilir olarak döndürülmektedirler. Zaman sayacı ile otomatik kurutma süresi ağırlık kontrollü olarak ayarlanırken, sıcaklık, hava hızı, süre, tepsi devri, bağıl nem gibi değerler istenilen sıklıkta cihaza takılabilen *USB* belleğe kaydedilmektedir.

Deneyel çalışma için öncelikle genel ayarlar kısmından çalışılmak istenilen parametreler reçete olarak tanımlanmış ve ayarlanan sıcaklık değerine ulaşması için ısıtıcı ve sirkülasyon fanı manuel olarak çalıştırılmıştır. Kurutucunun rejime gelmesi beklenmiş ardından deneylere başlanmıştır. Bu arada kuruma karakteristiği incelenecek olan kavun numuneleri önce yıkanmış, kabukları ve çekirdekleri ayıklanarak istenilen ince dilimler şeklinde kesilerek deneyel çalışma için hazırlanmıştır. Şekil 2’de sabit 2 m/s sabit hava hızında ve 63°C, 68°C ve 73°C kurutma havası sıcaklıklarında sabit kalınlıkta ince dilimler halinde ki kavun dilimleri için gerçekleştirilen çalışma için hazırlanan kavunların fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 2. İnce dilimlenerek çalışma için hazırlanan kavun numuneleri.

İnce dilimlenerek hazırlanan kavun numuneleri tepsiye yerleştirilmiş ve tepsi kurutucunun üçüncü rafına koyulmuştur. Başlangıç ağırlığının ölçülmesinden sonra rejime ulaşan kurutucuda deney otomatik olarak başlatılmıştır. Her 5 dakikada bir ısıtıcı, tepsi döndürücüsü ve fanlar devreden çıkarak otomatik olarak ölçüm almış ve USB belleğe kayıt yapmıştır. Cihaza set ağırlığı olarak ürünlerin başlangıçtaki ağırlıklarının %25'i olarak tanımlanmış ve ürünler bu değere ulaştığında deney otomatik olarak cihaz tarafından bitirilerek kayıt alınmıştır. Deneysel çalışma sonucu, 2 m/s hava hızında, 63°C, 68°C ve 73°C hava sıcaklığında ince dilim şeklinde dilimlenerek kurutulan kavunların resmi Şekil 3'te verilmiştir.

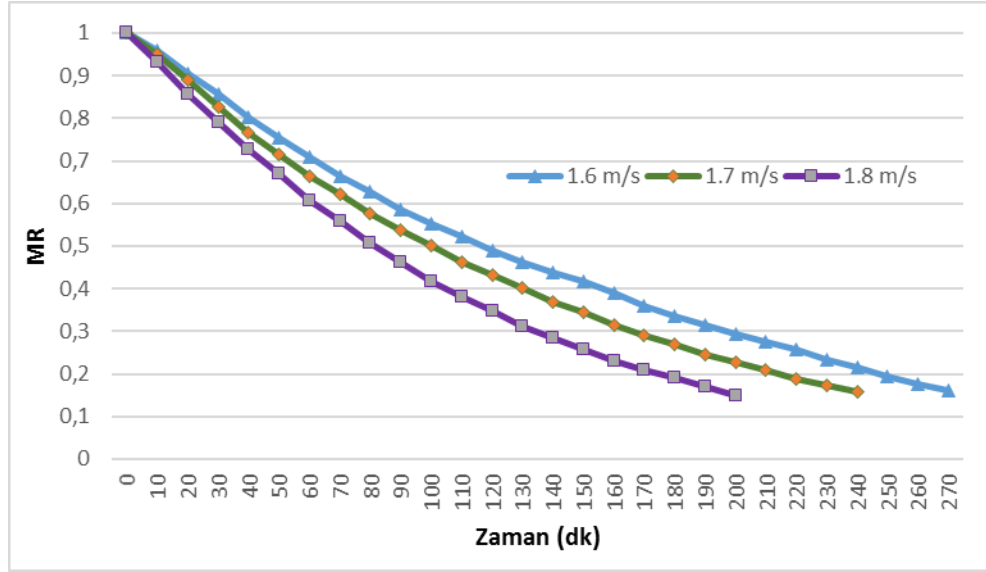


Şekil 3. İnce dilimlenerek kurutulan kavun numuneleri.

Döner tepsili kabin tipi kurutucu ünitesinden elde edilen deney sonuçlarına göre zamana bağlı olarak kavunların kuruma karakteristiği incelenmiştir.

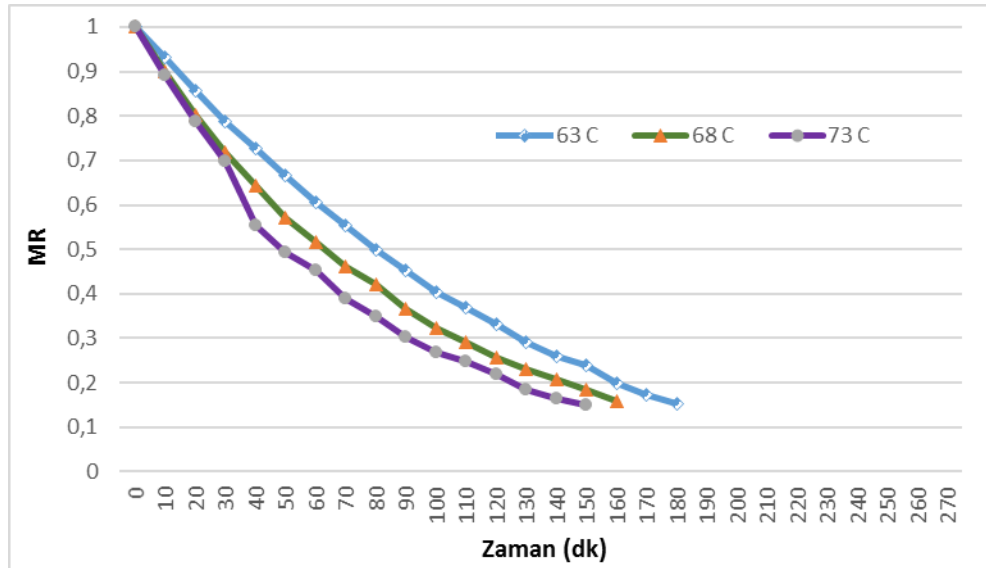
V. BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneylerde sabit kalınlıkta ince dilimler şeklinde hazırlanan kavun dilimleri kullanılmıştır. Tepsili kurutucuda deneysel çalışmalar farklı kurutma havası sıcaklığı, kavun dilimi kalınlığı ve kurutma hava hızı gibi parametreler kullanılarak kavunun kuruma karakteristiği deneysel olarak incelenmiştir. İlk deneyde, sabit 63°C kurutma havası sıcaklığında 1,6 m/s, 1,7 m/s ve 1,8 m/s olmak üzere üç farklı kurutma havası hızı için gerçekleştirilmiştir. Şekil 4'te sabit 63°C kurutma havası sıcaklığında ince dilim kavun numunelerinin üç farklı kurutma hava hızı için nem oranının zamana bağlı değişimi verilmiştir.



Şekil 4. 63°C kurutma havası sıcaklığı için 1,6 m/s, 1,7 m/s ve 1,8 m/s üç farklı kurutma havası hızlarında nem oranının zamana bağlı değişimi.

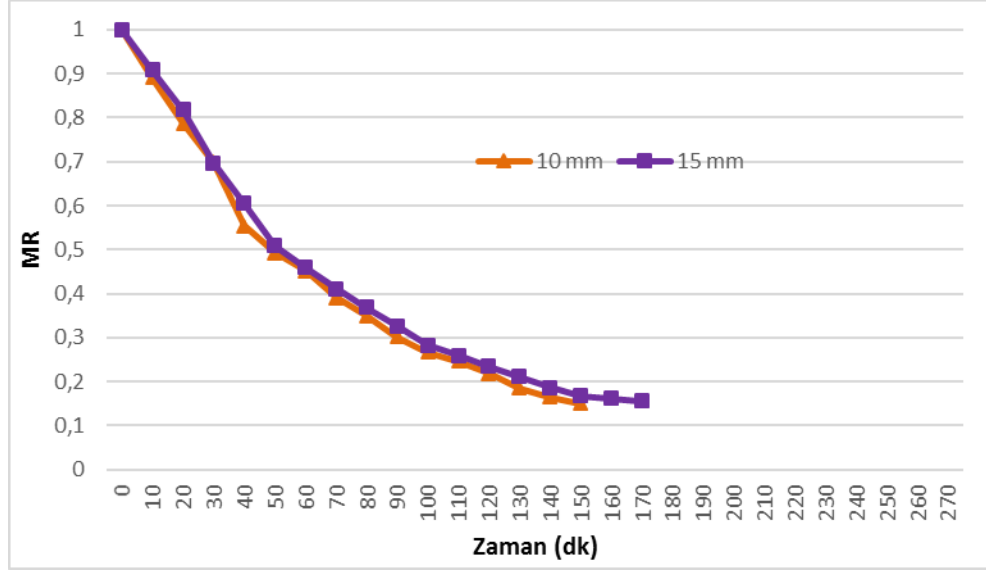
Şekil 4 incelendiğinde, ince dilim kavun numunelerinin 1,6 m/s hava hızında 270 dakikada, 1,7 m/s hava hızında 240 dakikada ve 1,8 m/s hava hızında 200 dakikada kuruduğu görülmektedir. İlk deneyde, kurutma hava hızının artmasıyla kuruma süresinin azaldığı sonucuna varılmıştır. İkinci deney sabit 2 m/s kurutma hava hızında ve 63°C, 68°C ve 73°C kurutma havası sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5'te sabit 2 m/s kurutma hava hızında ince dilim kavun numunelerinin üç farklı sıcaklık için nem oranının zamana bağlı değişimi verilmiştir.



Şekil 5. Sabit 2 m/s kurutma hava hızında sabit kalınlıkta ince dilim kavunların üç farklı sıcaklık için nem oranının zamana bağlı değişimi.

Şekil 5 incelendiğinde, kuruma süresinin 63°C'de 180 dakika, 68°C'de 160 dakika ve 73°C'de 150 dakika olduğu görülmüştür. İkinci deneyde, kurutma hava sıcaklığının artmasıyla kuruma süresinin azaldığı

sonucuna varılmıştır. Üçüncü deneysel çalışmada ise en hızlı kurumanın gerçekleştiği 73°C kurutma havası sıcaklığı için 2 m/s kurutma havası hızında kavun dilimleri 10 mm ve 15 mm olarak iki farklı kalınlıkta kurutma deneyleri yapılmıştır. Şekil 6'da 73°C kurutma havası sıcaklığında farklı dilim kalınlığındaki kavun numuneleri için nem oranının zamana bağlı değişimi verilmiştir.



Şekil 6. 73 °C kurutma havası sıcaklığı için 10mm ve 15 mm kavun dilimleri için nem oranının zamana bağlı değişimi.

Şekil 6 incelendiğinde en hızlı kurumanın gerçekleştiği 73°C kurutma havası sıcaklığı ve 2 m/s kurutma havası hızında 10 mm ve 15 mm kavun dilimleri için kuruma zamanı sırasıyla 150 dakika ve 170 dakika olarak belirlenmiştir. Üçüncü deneyde, aynı kurutma havası sıcaklığı ve aynı kurutma hava hızında 10 mm ve 15 mm kavun dilimlerinin zamana bağlı nem oranları birbirine yakın bir eğilim göstermesine rağmen en hızlı kurumanın 10 mm kalınlıkta 150 dakikada gerçekleştiği görülmüştür.

VI. SONUÇLAR

Bu çalışmada, tepsili kurutucuda farklı parametreler kullanılarak kavunun kuruma karakteristiği deneysel olarak incelenmiştir. Deneylerde ilk önce sabit kalınlıkta ince dilim şeklinde kavun numuneleri kullanılmıştır. Tepsili kurutucuda deneysel çalışmalar farklı kurutma havası sıcaklığı, kavun dilimi kalınlığı ve kurutma hava hızı gibi parametreler kullanılarak kavunun kuruma karakteristiği deneysel olarak incelenmiştir. İlk deneyde, sabit 63°C kurutma havası sıcaklığında 1,6 m/s, 1,7 m/s ve 1,8 m/s olmak üzere üç farklı kurutma havası hızı için gerçekleştirilmiştir. İkinci deney sabit 2 m/s kurutma hava hızında ve 63°C, 68°C ve 73°C kurutma havası sıcaklıklarında yapılmıştır. Üçüncü deneysel çalışmada ise en hızlı kurumanın gerçekleştiği 73°C kurutma havası sıcaklığı için 2 m/s kurutma havası hızında kavun dilimleri 10 mm ve 15 mm olarak iki farklı kavun dilimi kalınlığında gerçekleştirilmiştir.

Yapılan deney sonuçları ele alındığında, kurutma havası sıcaklığının artmasıyla kuruma süresinin azaldığı ve kavun dilimlerinin kalınlığının artmasıyla kuruma süresinin arttığı sonucuna varılmıştır. 2 m/s sabit kurutma hava hızında yapılan deneylerde en hızlı kuruma 150 dakika ile 73°C kurutma havası sıcaklığında gerçekleştiği görülmüştür. Öte yandan, en yavaş kuruma ise sabit 2 m/s kurutma hava hızında 63°C kurutma havası sıcaklığında gerçekleşirken toplam kuruma süresi 180 dakika olarak ölçülmüştür. Tepsilerin kendi ekseninde dönmeleri suretiyle kurutma havasının ürünler üzerine homojen bir şekilde yayılması sayesinde ürünlerin her yeri eşit ve hızlı bir şekilde kurumuştur. En yavaş kurumanın gerçekleştiği 63°C sıcaklık için kuruma hızlarının kuruma zamanı üzerinde ki etkisini belirlemek için 1,6 m/s, 1,7 m/s ve 1,8 m/s üç farklı kuruma hızında deneyler gerçekleştirilmiştir sonuç olarak kuruma hızının artmasıyla kuruma süresinin kısaldığı

belirlenmiştir. 1,6 m/s kuruma havası için kuruma süresi 270 dakika olurken 1,8 m/s kuruma havası hızı için bu süre 200 dakika olarak belirlenmiştir. En hızlı kuruma süresinin elde edildiği 73°C kurutma havası sıcaklığı için kavun dilimlerinin kuruma süresi üzerine etkisini belirlemek için 10 mm ve 15 mm olmak üzere iki farklı kalınlıktaki kavun numuneleri için deneyler yapılmıştır. 10 mm kavun dilimi için kuruma süresi 150 dakika olurken 15 mm için bu süre 170 dakika olarak ölçülmüştür.

Kavun dilimlerinin kalınlıkları tüketici için bir tercih konusu olmakla beraber kurutma havasının sıcaklığının artması da 5 kW gücündeki ısıtıcının daha fazla çalışması olarak yorumlanabilir. Bu noktada en hızlı kurumanın gerçekleştiği durum ekonomik açıdan da ele alınarak en iyi kuruma parametreleri kesin olarak tayin edilebilecektir.

SEMBOLLER

MR	Nem oranı (-)
N_{YB}	Yaş baza göre nem içeriği (%)
N_{KB}	Kuru baza göre nem içeriği (%)
M_s	Ürün içerisindeki suyun kütlesi (gr)
M_k	Ürünün kuru kütlesi (gr)
N_t	t anında ürünün nem içeriği (gr_{su} / gr_{km})
N_0	Başlangıçta ürünün nem içeriği (gr_{su} / gr_{km})

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: BAP 2018-02).

Abdullah AKBULUT, birinci yazar, Hoca Ahmet Yesevi Uluslar Arası Türk-Kazak Üniversitesine görevlendirildiği süre boyunca bilimsel çalışmalara verdikleri desteklerden dolayı teşekkür eder.

Halit ARAT, ikinci yazar, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na (TÜBİTAK-BİDEB) doktora eğitimi süresince vermiş oldukları desteklerden dolayı teşekkür eder.

KAYNAKLAR

- [1] Zhang, R., & Long, J. (2017). Study on Drying Uniformity of Static Small-sized Drying Box for Fruits and Vegetables. *Procedia Engineering*, 205, 2615-2622.
- [2] Fan, K., Zhang, M., & Mujumdar, A. S. (2017). Application of airborne ultrasound in the convective drying of fruits and vegetables: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 39, 47-57.
- [3] Sahin, A. Z., & Dincer, I. (2005). Prediction of drying times for irregular shaped multi-dimensional moist solids. *Journal of Food Engineering*, 71(1), 119-126.
- [4] Yu, L. I., Ying, L. E. I., Zhang, L. B., Peng, J. H., & Li, C. L. (2011). Microwave drying characteristics and kinetics of ilmenite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21(1), 202-207.
- [5] Tian, Y., Zhao, Y., Huang, J., Zeng, H., & Zheng, B. (2016). Effects of different drying methods on the product quality and volatile compounds of whole shiitake mushrooms. *Food Chemistry*, 197, 714-722.
- [6] Goula, A. M., & Adamopoulos, K. G. (2010). A new technique for spray drying orange juice concentrate. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11(2), 342-351.
- [7] Villalobos, M. C., Serradilla, M. J., Martín, A., Pereira, C., López-Corrales, M., & Córdoba, M. G. (2016). Evaluation of different drying systems as an alternative to sun drying for figs (*Ficus carica* L). *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 36, 156-165.

- [8] Kumcuoğlu, S., Tavman, Ş., Yıldırım, C., & Çetin, D. (2008). Yeşil Zeytinlerin Kurumasında Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi. *Gıda/The Journal Of Food*, 33(6), 269-273.
- [9] Akbulut, A., & Durmuş, A. (2009). Thin layer solar drying and mathematical modeling of mulberry. *International journal of energy research*, 33(7), 687-695.
- [10] Akbulut, A., & Durmuş, A. (2010). Energy and exergy analyses of thin layer drying of mulberry in a forced solar dryer. *Energy*, 35(4), 1754-1763.
- [11] Kutlu, N., & İsci, A. (2016). Effect of drying methods on characteristics of cherry tomato and mathematical modeling. *Gıda-Journal of Food*, 41(4), 197-204.
- [12] Winiczenko, R., Górnicki, K., Kaleta, A., Martynenko, A., Janaszek-Mańkowska, M., and Trajer, J., 2018, Multi-objective optimization of convective drying of apple cubes. *Computers and Electronics in Agriculture*, 145, 341-348.
- [13] Acar, J. ve Cemeroglu, B., 1986, Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. *Gıda Teknolojisi Derneği Ankara*.
- [14] Şevik, S., 2013, Design, experimental investigation and analysis of a solar drying system. *Energy Conversion and Management*, 68, 227-234.
- [15] Kaya, A., Aydın, O., & Dincer, I. (2008). Experimental and numerical investigation of heat and mass transfer during drying of Hayward kiwi fruits (*Actinidia Deliciosa* Planch). *Journal of Food Engineering*, 88(3), 323-330.
- [16] Garau, M. C., Simal, S., Femenia, A., & Rosselló, C. (2006). Drying of orange skin: drying kinetics modelling and functional properties. *Journal of Food Engineering*, 75(2), 288-295.
- [17] Das, I., & Arora, A. (2018). Alternate microwave and convective hot air application for rapid mushroom drying. *Journal of Food Engineering*, 223, 208-219.
- [18] Kaya, A., Aydın, O., & Demirtaş, C. (2009). Experimental and theoretical analysis of drying carrots. *Desalination*, 237(1-3), 285-295.
- [19] Oztop, H. F., & Akpınar, E. K. (2008). Numerical and experimental analysis of moisture transfer for convective drying of some products. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 35(2), 169-177.
- [20] Ringeisen, B., Barrett, D. M., & Stroeve, P. (2014) Concentrated solar drying of tomatoes. *Energy for Sustainable Development*, 19, 47-55.
- [21] Komilov, O. S., Astanov, S. K., Safarov, O. F., Sharipov, M. Z., Faizullaev, A. R., & Tillaev, L. (2009). Combined solar drying unit. *Applied Solar Energy*, 45(4), 262-265.
- [22] Aminzadeh, R., Sargolzaei, J., & Abarzani, M. (2012). Preserving melons by osmotic dehydration in a ternary system followed by air-drying. *Food and Bioprocess Technology*, 5(4), 1305-1316.
- [23] Da Silva, G. D., Barros, Z. M. P., De Medeiros, R. A. B., de Carvalho, C. B. O., Brandão, S. C. R., & Azoubel, P. M. (2016). Pretreatments for melon drying implementing ultrasound and vacuum. *LWT*, 74, 114-119.
- [24] Darvishi, H., Khodaie, J., & Azadbakht, M. (2015). The parameters of mass transfer of convective drying in sliced melon. *Philipp Agric. Sci*, 98, 60-72.
- [25] Aktaş, M., Şevik, S., Amini, A., & Khanlari, A. (2016). Analysis of drying of melon in a solar-heat recovery assisted infrared dryer. *Solar Energy*, 137, 500-515.

- [26] Kaveh, M., Sharabiani, V. R., Chayjan, R. A., Taghinezhad, E., Abbaspour-Gilandeh, Y., & Golpour, I. (2018). ANFIS and ANNs model for prediction of moisture diffusivity and specific energy consumption potato, garlic and cantaloupe drying under convective hot air dryer. *Information Processing in Agriculture*, 5(3), 372-387.
- [27] Ulusal Gıda Kompozisyon Veri Tabanı-TürKomp. (2019). *Kavun Bileşen Değerleri*. <http://www.turkomp.gov.tr/food-kavun-yazlik-citili-kavun-kantalop-195>
- [28] Ulusal Gıda Kompozisyon Veri Tabanı-TürKomp. (2019). *TürKomp Hakkında*. <http://www.turkomp.gov.tr/about>
- [29] Darıcı, S., ve Şen, S., 2011, Kivi Meyvesinin kurutulmasında kurutma havası hızının kurumaya etkisinin incelenmesi. *X. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi*. 13-16 Nisan, İzmir, 58.

Araştırma Makalesi - Research Article

Bir Bisiklet Gövdesinin Sonlu Elemanlar Yöntemiyle Statik Analizi

Mehmet ERDEM^{1*}, Kadir GÖK², Mert TÜMSEK³, Arif GÖK⁴

Geliş / Received: 18/11/2019

Revize / Revised: 01/12/2019

Kabul / Accepted: 20/12/2019

ÖZ

Bisiklet gövdesi, tüm parçaları bir araya getiren birleştirici unsurdur. Bir bisiklet gövdesinde bulunması gereken en önemli iki özellik düşük ağırlığa ve yüksek dayanıma sahip olmasıdır. Ancak gövde dayanımını birçok faktör belirler. Bu çalışmada tasarlanan bir bisiklet gövdesinin uygulanan kuvvetlere bağlı olarak statik analizi yapılmış ve güvenilirliği araştırılmıştır. Çalışmada bisiklet gövdesinin 3 boyutlu geometrik modeli, diğer bisiklet gövdelerinden özgün olarak bilgisayar destekli tasarım programı olan SolidWorks yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Gövde tasarımında dayanım ve kolay şekillendirilebilirlik özelliklerine sahip olan Al 6061 malzemesi seçilmiştir. Çocuk kullanıcılar için tasarlanan bisiklete 50 kg ağırlığında bir sürücünün bindiği varsayılmıştır. Sisteme etki eden kuvvetlere bağlı olarak gövdenin statik analizinde Sonlu Elemanlar Yöntemi (SEM) kullanılmıştır. Yapılan analiz sonucu gövde üzerinde Von Misses gerilme değeri 16.3 MPa olarak hesaplanmıştır. Kullanılan malzemenin akma sınırının 55.1 MPa olduğu dikkate alındığında, tasarlanan bisiklet gövdesinin uygulanan kuvvetler altında 3.38 kat emniyetli olduğu ortaya çıkmış ve sonuçların doğruluğu ispatlanmıştır.

Anahtar Kelimeler- *Gövde, Kuvvet, Sonlu Elemanlar Yöntemi, Statik Analiz*

^{1*} Sorumlu yazar iletişim: mehmet.erdem@dpu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-1936-1338>)

Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Kütahya Teknik Bilimler MYO, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye.

² İletişim: kadir.gok@bakircay.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-5736-1884>)

Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, İzmir Bakırçay Üniversitesi, İzmir, Türkiye.

³ İletişim: mert.tumsek@hotmail.com (<https://orcid.org/0000-0012-5615-7224>)

Makine ve İmalat Mühendisliği anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, Türkiye.

⁴ İletişim: arif.gok@amasya.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-3309-6921>)

Makine Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Amasya Üniversitesi, Amasya, Türkiye.

Static Analysis of a Bicycle Frame by Finite Element Method

ABSTRACT

The bicycle frame is the unifying element that gathers up all the parts together. The two most important features of a bicycle frame are low weight and high strength. However, many of the strength of the frame. In this study, the static analysis of the bicycle frame depending on the applied forces was performed and its reliability was investigated. In this study, the 3D geometric model of the bicycle frame was realized with the help of SolidWorks, a computer-aided design program, which is unique from other bicycle frames. Al 6061 material has been chosen which has strength and easy formability in body design. Designed for children, a 50 kg rider is assumed to ride the bicycle. Depending on the forces acting on the system, Finite Element Method (FEM) was used in the static analysis of the frame. As a result of the analysis, the stress value of Von Misses on the frame was calculated as 16.3 MPa. Considering that the yield limit of the material used is 55.1 MPa, the designed bicycle body has been found to be 3.38 times safe under the applied forces and the results have been proved to be accurate.

Keywords- Frame, Force, Finite Element Method, Static Analysis

I. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artması birçok problemi de beraberinde getirmektedir. Çevrenin kirlenmesine sebep olan durumlardan biri olan zararlı gazlar içinde en büyük etkiyi motorlu araçlardan havaya bırakılan egzoz gazları oluşturmaktadır [1, 2]. Otomobillerde yaygın olarak kullanılan içten yanmalı motorlar yakıt enerjisinin yaklaşık %35-%40'ını egzoz sistemi aracılığıyla doğrudan atık ısı olarak atmosfere bırakır [3, 4]. Bu sebepten gün geçtikçe ulaşım için gerekli araçlar, doğaya zarar vermeden çalışacak araç teknolojileri üzerine planlanmaktadır. Bu duruma zıt olarak doğaya zararı bulunmayan bisiklet kullanımını artırıcı teşvikler ile insanların bilinçlendirilmesi devam etmektedir [5-7]. Bisiklet üzerinde zaman geçirmenin fiziksel ve zihinsel olarak çok sayıda yararının olması da bu farkındalığı öne çıkarmaktadır [8]. Farklı disiplinlere ve alt branşlara sahip olan bisiklet sporu hem şehir içinde hem de arazide ve çetin doğa koşullarında yapılabilir. Bu durumda bir bisiklet sisteminde en önemli eleman, mekanik bileşenler ve teker setleri ile donatılmış olan gövdedir. Modern bisiklet tasarım teknolojisinde, gövde geometrileri daha çok sağlık ve aerodinamik kriterler ışığında yaratılmaktadır [9].

Tasarım süreci açısından incelendiğinde, gövdelerin temelde iki farklı üçgen geometrinin bir araya gelmesiyle oluştuğu görülür. Bunlardan birincisi ana üçgen diye tabir edilebilen kısım, ikincisi ise eklenmiş arka üçgendir. Bu nedenle bisikletin dayanımı, insan ağırlığını taşıyabilecek güçte olmasına ve gövde tasarımının uygunluğuna bağlıdır.

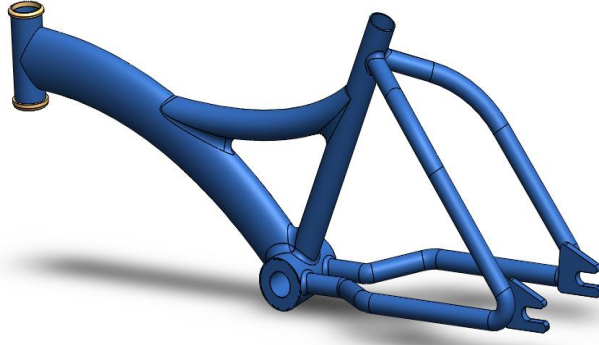
Liu ve Wu [10] çalışmalarında, karbon/epoksi kompozit laminatlardan yapılmış bisiklet gövdesi için lif yönü ve istifleme sırası tasarımını tartışmışlardır. Xiang vd. [11] bisiklet çerçevesindeki yükleri elde etmek için deney ve dinamik simülasyonu birleştirmişlerdir. Callens ve Bignonnet [12] çalışmalarında, Decathlon tarafından MKniX Mühendislik Merkezi aracılığıyla geliştirilen kaynaklı alüminyum alaşımli bisiklet gövdesinin yorulma tasarımının metodolojisini açıklamışlardır. Xiang vd., [13] bir dağ bisikletinin arka süspansiyonunun parametrelerini esas alarak titreşime dayalı analizini ve tasarımını gerçekleştirmişlerdir. Ba Hung ve Lim [14] elektrik yardımıyla çalışan bisikletin tüketim özelliklerini gerçek çalışma koşullarında incelemek amacıyla yapmış oldukları deneysel çalışmanın sonuçlarının simülasyon sonuçları ile örtüştüğünü ortaya koymuşlardır. Covill vd. [15] standart bir çelik bisiklet gövdesinin laboratuvar koşullarında ve sahada ölçülmüş çeşitli yük durumlarına karşı davranışını simüle etmek için sonlu elemanlar modeli oluşturmuşlar, elde ettikleri sonuçların literatürde sunulan simülasyonlarla benzerlik gösterdiği sonucuna varmışlardır. Şengül ve Kam, araç lastiklerinde durağan halde ve ilk hareket anında oluşan sürtünme ve titreşim etkilerini SEM ile analiz etmişlerdir [16].

Bu çalışmada özgün olarak tasarlanan bisiklet gövdesinin uygulanan yüklere karşı gösterdiği davranış, teorik hesaplamalar ve bilgisayar destekli yapısal analiz programı ile analiz edilerek güvenilir olup olmadığı araştırılmıştır.

II. MATERYAL VE METOT

A. Tasarım

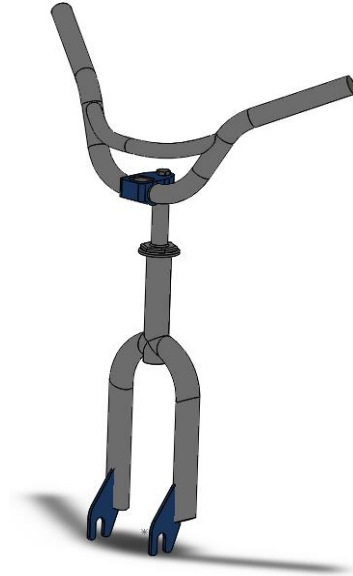
Yapılan bu çalışmada dayanımı arttırmanın yanında rahat, konforlu ve özgün bir bisiklet tasarlanmıştır. Bu sayede, tasarlanan bisikletin daha çok tercih edilmesi sağlanacaktır. Çalışmada öncelikle bilgisayar ortamında bisiklet gövdesinin 3 boyutlu (3B) tasarımı yapılmıştır (Şekil 1). 3B tasarımda SolidWorks 2018 programından yararlanılmıştır.



Şekil 1. Bisikletin Gövde Tasarımı

Sürücü, bisikletin üzerindeyken bisiklet gövdesine belirli yükler gelmektedir. Hareketsiz dururken bu yük sadece yukarıdan aşağıya etki eden sürücünün ağırlığıdır. Öte yandan sürücü bisikleti kullanmaya başladığında pedal hareketleriyle beraber yanal kuvvetler de etki etmeye başlar. Bu kuvvetler kişinin ağırlığına, ayakta pedal çevirip çevirmediğine, bir virajda yatıp yatmadığına, zemin koşullarına bağlı olarak artmakta ya da azalmaktadır. İki üçgenin birleşmesiyle ortaya çıkan bu gövde tasarımı, sürücünün bisiklet üzerindeyken gövdeye yüklediği kuvvetlere karşı gelen en dayanıklı tasarımıdır. Özellikle ayakta pedal çevirme, bozuk zeminde sürme gibi durumlarda gövdenin sağlamlığı ve esnek bir davranış sergilemesinin önemli olduğu durumlarda bu tasarım öne çıkmaktadır.

Şekil 2’de görüldüğü gibi bisiklet direksiyonu, ön tekerleğe bağlı olup bisiklete yön veren ve iki ucundan tutulan yatay çubuktur. Kısaca yönelgeç olarak adlandırılır. Bisikletin yönlenme kabiliyeti tamamen direksiyon sayesinde sağlanır. Ayrıca her iki ucundan tutularak direksiyon üzerine belirli bir yük uygulanır.



Şekil 2. Bisikletin Direksiyon Tasarımı

B. Bilgisayar Destekli Sonlu Elemanlar Analizi

Yük altında çalışan makine elemanı ya da bileşenlerinde yükün türüne göre çekme, basma, eğilme, burulma ve flambaj gibi gerilmeler meydana gelir. Bu gerilmeler makine elemanı ya da bileşenin ürettiği

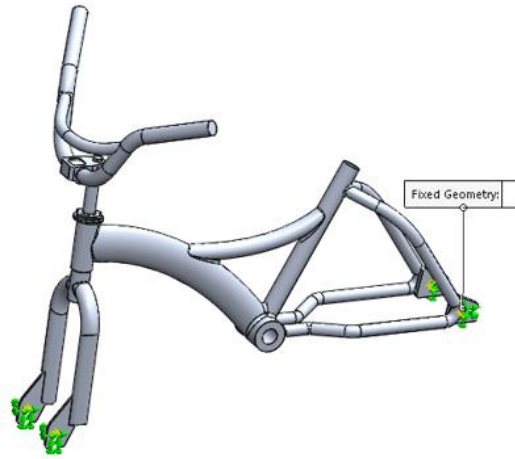
malzemenin akma dayanımını aşacak kadar yüksek ise makine elemanı ya da bileşeninde kalıcı deformasyonlar meydana gelecektir. Bu kalıcı deformasyon mukavemet hesaplamalarında istenmeyen bir durumdur. Ayrıca sistemin çalışması esnasında istenmeyen titreşim ya da balans yapmasına sebep olacaktır. Bu tür analizler bilgisayar ortamında yapısal olarak hesaplanabilmektedir. Bisiklet gövdesinin tasarımında dayanım ve kolay şekillendirilebilirlik avantajları dikkate alınarak Al 6061 malzemesi seçilmiştir. Malzeme özellikleri Tablo 1’de yer almaktadır.

Tablo1. Al 6061 Alaşımının Mekanik Özellikleri [17]

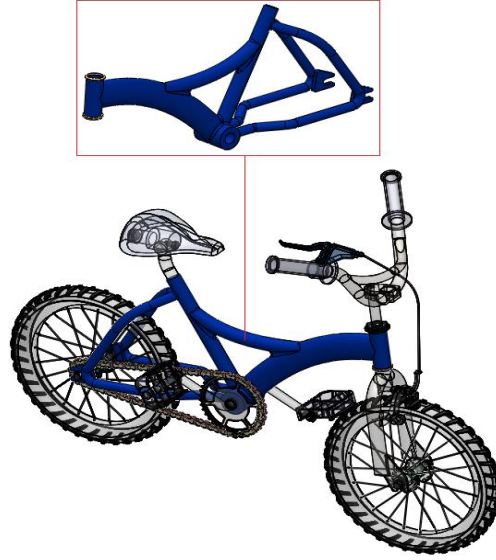
Özellik	Değer	Birim
Elastikiyet Modülü	69000	MPa
Poisson Oranı	0.33	
Kayma Modülü	26000	MPa
Yoğunluk	2700	kg/m ³
Çekme Dayanımı	124.084	MPa
Akma Dayanımı	55.1485	MPa
Isıl İletkenlik	170	W/(m·K)
Özgül Isı	1300	J/(kg·K)

Bisiklet gövdesi Şekil 3’de gösterilen yüzeylerden seçilerek sabitlenir. Çocuklar için tasarlanan bisiklete (Şekil 4) 50 kg ağırlığında bir sürücünün bindiğini varsayılmıştır. Liu ve arkadaşlarının [10] yaptığı bir çalışmada, 100 kg ağırlığındaki bir kişinin bisiklet üzerindeki kuvvet dağılımı aşağıda verildiği gibidir:

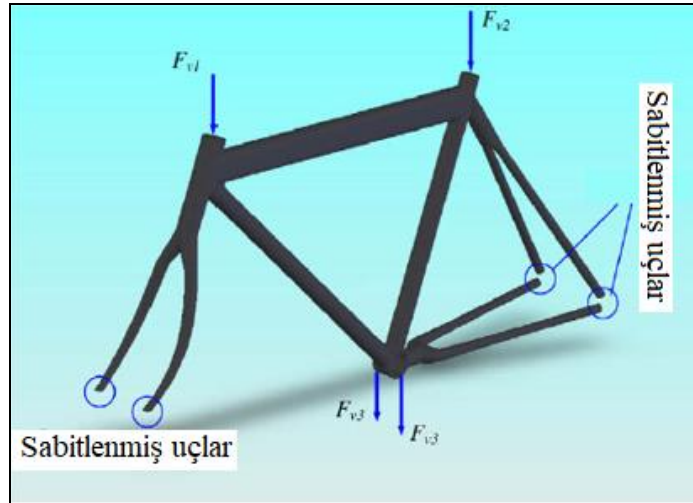
$F_{v1} = 6 \text{ kgf}$, $F_{v2} = 67 \text{ kgf}$ ve $F_{v3} = 13.5 \text{ kgf}$. Toplam dikey yük 100 kgf dir (Şekil 5).



Şekil 3. Bisiklet gövdesinde sabitlenen yüzeyler

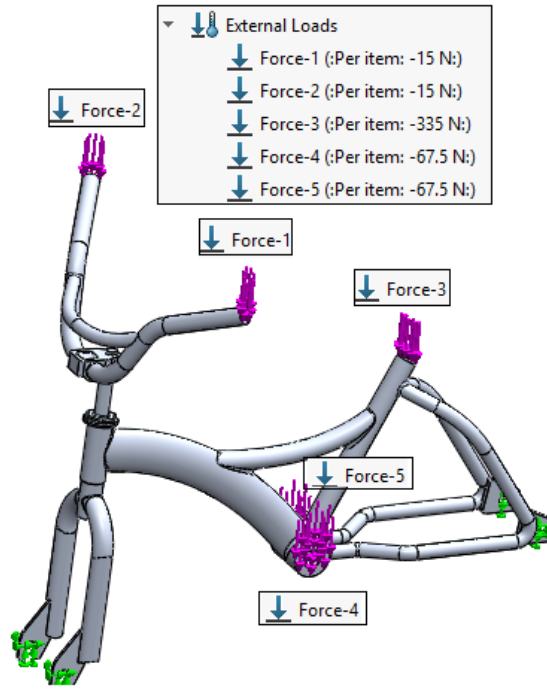


Şekil 4. Bisikletin komple montaj görünümü

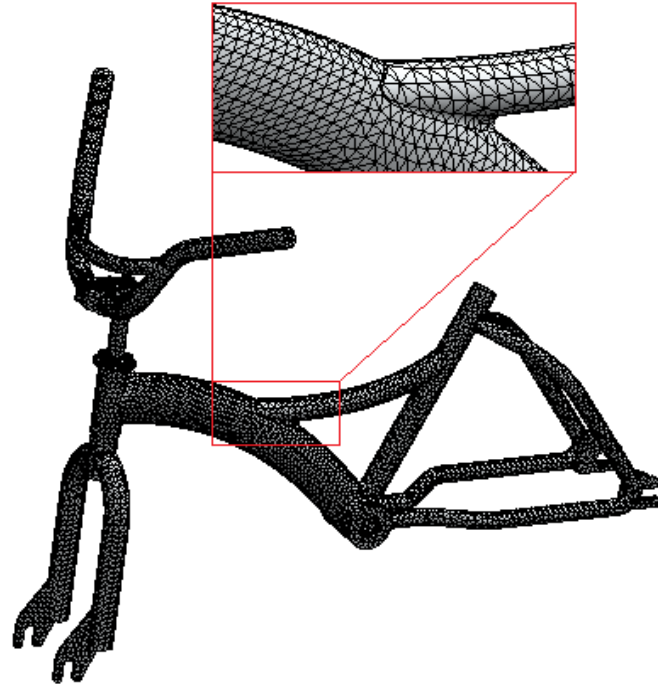


Şekil 5. Bisiklet gövdesinde oluşan yükler

Bu çalışmada, 50 kg ağırlığındaki bir çocuğun etki ettiği yük dağılımı bu değerlerin yarısı kadardır. (1N = 0,1 kg) olduğu dikkate alınır, yük dağılımı Şekil 6' da görüldüğü gibi oluşur. Yükleme ve sınır şartları aşamasından sonra gövdeye mesh (ağ) işlemi uygulanmıştır. Ağ işlemi için üçgensel eleman tipi seçilmiştir. Sonlu eleman modelinde 96777 düğüm 55585 eleman oluşmuştur. (Şekil 7).



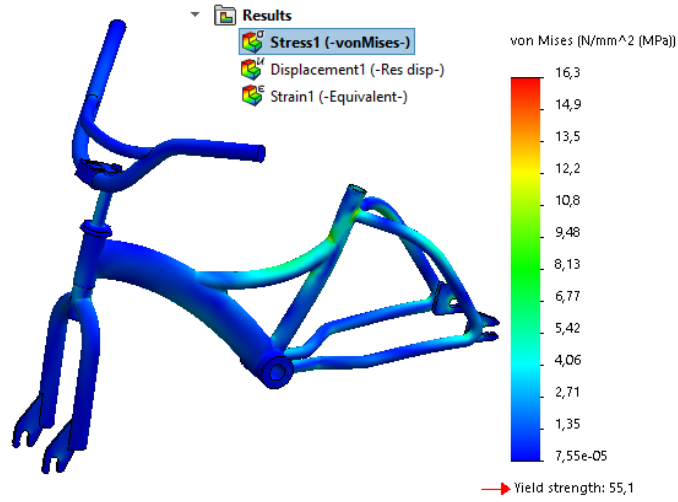
Şekil 6. 50 kg ağırlığında bir çocuğun etki ettiği yük dağılımı



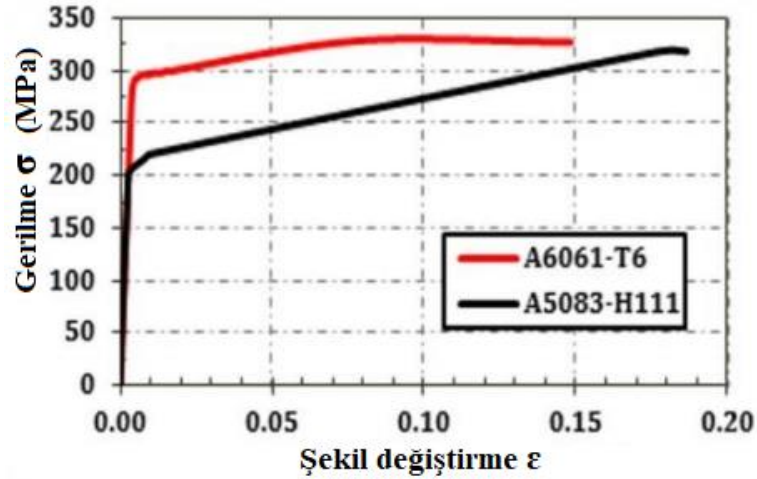
Şekil 7. Bisiklet gövdesinin ağ yapısı

III. SONUÇLAR VE BULGULAR

Bisiklet gövdesinin tasarımında kullanılan Al 6061 alaşımının akma dayanımı Tablo 1’de görüldüğü gibi 55.1 MPa’dır. Yapılan analiz sonucunda gövde üzerinde oluşan Von Mises Gerilme değeri ise 16.3 MPa olarak hesaplanmıştır (Şekil 8). Bir yükün etkisi altındaki malzemede kalıcı deformasyon oluşmaması için gerilme-birim şekil değiştirme eğrisinde Elastik Deformasyon Bölgesinde kalması gerekir. Tasarım sürecinde ihtiyaç duyulan malzemenin mekanik özelliklerine ilişkin hesaplamalar bu bölgeye göre yapılır [18-20]. Şekil 9’da görüldüğü gibi malzemeye uygulanan yük kaldırıldığında eski halini alıp Elastik Deformasyon Bölgesine geri dönüyorsa malzemede herhangi bir kalıcı deformasyon oluşmaz. Bunun için yükün etkisiyle oluşan gerilmenin (16.3 MPa) malzemenin Akma Mukavemeti ($\sigma_a=55.1$ MPa) değerinden küçük olması gerekir.



Şekil 8. Gövde üzerinde oluşan Von Mises Gerilmeleri

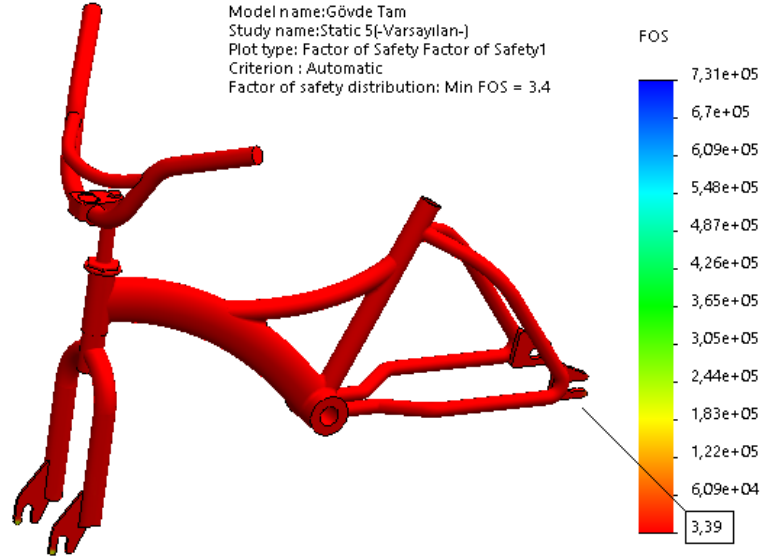


Şekil 9. Gerilme – Birim şekil değişimi eğrisi [21]

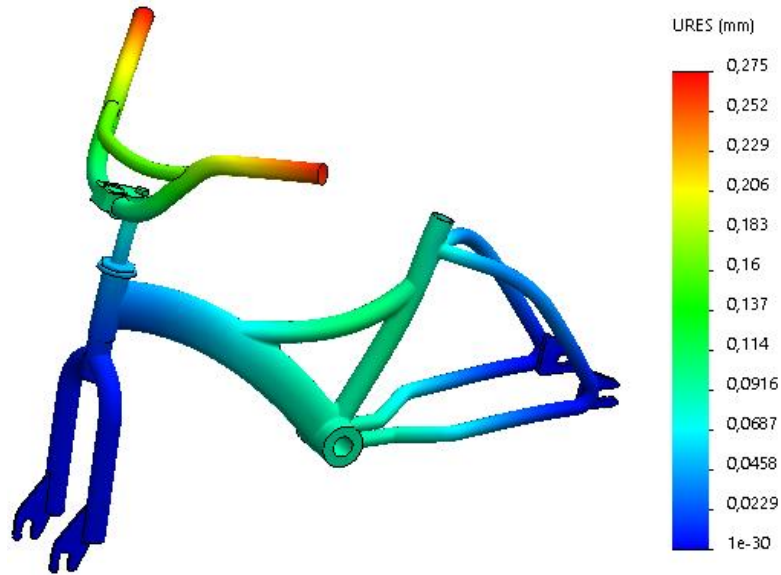
Belirli bir yük altındaki bir malzemede kalıcı deformasyon olup olmadığı araştırmak için güvenlik faktörü hesaplanmalıdır. Güvenlik faktörü, malzemenin akma dayanımının, yük altında oluşan maksimum gerilmeye oranıdır ve Denklem (1)’de görüldüğü gibi hesaplanır.

$$\text{Güvenlik Faktörü} = \frac{\text{Malzemenin Akma Dayanımı}}{\text{Yük Altında Meydana Gelen Maksimum Gerilme}} \quad (1)$$

$$\text{Güvenlik Faktörü} = \frac{55,1}{16,3} = 3,38$$



Şekil 10. Güvenlik faktörü dağılımı



Şekil 11. Gövde üzerinde oluşan maksimum deformasyon değeri

Güvenlik Faktörü teorik olarak 3.38 olarak hesaplanmıştır. Genelde mukavemet hesaplamalarında bu değerin 1'in üzerinde olması istenir. Güvenlik faktörü analiz sonucunda ise 3.39 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar birbirine çok yakındır. Gövde üzerinde güvenlik faktörü (Şekil 10) dağılımı gösterilmiştir. Şekil 11'de ise gövde üzerinde oluşan maksimum deformasyon değeri görülmektedir.

IV. DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada özgün olarak tasarlanan bisiklet gövdesine uygulanan yüklere karşı gösterdiği davranış, teorik hesaplamalar ve bilgisayar destekli yapısal analiz programı ile analiz edilmiş ve güvenilir olup olmadığı araştırılmıştır. Sonuç olarak 50 kg ağırlığındaki bir çocuk 3,38 kat emniyetle bisiklete binebilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Gao, J. et al. 2018. Evaluating the cycling comfort on urban roads based on cyclists' perception of vibration. *Journal of Cleaner Production*, 192, 531-541.
- [2] Tainio, M. et al. 2019. Can air pollution negate the health benefits of cycling and walking? *Preventive Medicine*, 87, 233-236.
- [3] Shen, K. et al. 2019. Experimental study on the effects of exhaust heat recovery system (EHRS) on vehicle fuel economy and emissions under cold start new European driving cycle (NEDC). *Energy Conversion and Management*, 197, 111893.
- [4] Yu, S. et al. 2015. Effect of vehicle driving conditions on the performance of thermoelectric generator. *Energy Conversion and Management*, 96, 363-376.
- [5] Agarwal, A. Ziemke, D., and Nagel, K. 2019. Bicycle superhighway: An environmentally sustainable policy for urban transport. *Transportation Research Part A: Policy and Practice*.
- [6] Bacchieri, G. et al. 2010. Cycling to work in Brazil: Users profile, risk behaviors, and traffic accident occurrence. *Accident Analysis & Prevention*, 42(4), 1025-1030.
- [7] Wilson, O. et al. 2018. Best practices for promoting cycling amongst university students and employees. *Journal of Transport & Health*, 9, 234-243.
- [8] Zhang, L. et al. 2015. Sustainable bike-sharing systems: characteristics and commonalities across cases in urban China. *Journal of Cleaner Production*, 97, 124-133.
- [9] Cormier, J.-R. and LaPlante, G. 2018. Study of the effects of low-velocity impact on a composite bicycle down tube. *Composite Structures*, 198, 144-155.
- [10] Liu, T.J.-C. and Wu, H.-C. 2010. Fiber direction and stacking sequence design for bicycle frame made of carbon/epoxy composite laminate. *Materials & Design*, 31(4), 1971-1980.
- [11] Xiang, Z. et al. 2011. Load on bicycle frame during cycling with different speeds and gestures. *Transactions of Tianjin University*, 17(4), 270-274.
- [12] Callens, A. and Bignonnet, A. 2012. Fatigue design of welded bicycle frames using a multiaxial criterion. *Procedia Engineering*, 34, 640-645.

- [13] Xiang, Z.X. et al. 2008. Vibrant comfort-based parameterization for mountain bike rear suspension. *Tianjin Daxue Xuebao (Ziran Kexue yu Gongcheng Jishu Ban)/Journal of Tianjin University Science and Technology*, 41, 685-689.
- [14] Ba Hung, N. and Lim, O. 2019 The effects of operating conditions and structural parameters on the dynamic, electric consumption and power generation characteristics of an electric assisted bicycle. *Applied Energy*, 247, 285-296.
- [15] Covill, D. et al. 2016. An Assessment of Bicycle Frame Behaviour under Various Load Conditions Using Numerical Simulations. *Procedia Engineering*, 147, 665-670.
- [16] Şengül, Ö. and Kam, M. (2019). Analysis of radial tire design and dynamic analysis for sustainable production, *International Marmara Science and Social Sciences Congress-IMASCON2019 Spring*. Kocaeli, 1135-1142.
- [17] SolidWorks Material Library
- [18] Gök, K. and Gök, A. 2018. AnsysWorkbench. Abaküs Kitap, İstanbul, 367.
- [19] Gürsoy, Ö.K. and Esener, E. 2019. Malzeme Modellerinin Sac Metal Sonlu Elemanlar Analizi Tahmin Performansına Etkisinin Değerlendirilmesi. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6(1), 1-11.
- [20] Şengül, Ö. and Kam, M. (2019). Kapak atma rampasının sonlu elemanlar metodu ile statik analizi. *International Marmara Science and Social Sciences Congress-IMASCON2019 Spring*. 2019. Kocaeli, 1143-1149.
- [21] Karataş, Ç.A. and Çelik, O.C. 2017. Design, fabrication, and cyclic behavior of aluminum alloy core buckling restrained braces (BRBs). *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 23(6), 659-670.

Araştırma Makalesi - Research Article

Manyetik Alan Etkisi Altında Polimerik İzolatör Performans Testi

Fatih ATALAR ^{1*}, Doğan TÜRKAY ¹, Arif YILDIRIMÇAKAR ¹, Aysel ERSOY YILMAZ ¹, Mukden UĞUR ²

Geliş / Received: 18/10/2019

Revize / Revised: 13/12/2019

Kabul / Accepted: 18/12/2019

ÖZ

Çevresel ve elektriksel zorlayıcı etkiler enerji iletim dağıtım hattında yaygın olarak kullanılan silikon izolatörlerin yaşlanmasına sebep olurlar ve dielektrik performanslarını azaltırlar. Mekanik olarak taşıma kolaylığı, esnekliği ve hafifliği ile öne çıkan silikon izolatörler aynı zamanda yüksek elektrik direncine de sahiptir. Bu yalıtkanların yapısındaki herhangi bir bozulma, elektrik kesintilerine neden olarak ciddi finansal kayıplara yol açabilir. Enerji iletim-dağıtım hattı boyunca izolatörlerde, tellerden geçen akımın ürettiği manyetik alanın etkisi vardır. Bu alan, yalıtkan üzerindeki çalışma performansını değiştirecek bir etkiye neden olabilir. Bu çalışmada, silikon izolatörlerin çalışma performansını etkileyen AC manyetik alan, eğik düzlem testinde IEC 60587 ve ASTM 2303 standartlarına göre incelenmiştir. Ek olarak, üretilen bir elektrik alan ve kapasitif etki test edilmiştir. Numunelerin test süreleri, yalıtkan yüzeyinde üst elektrottan toprak elektroduna akan kaçak akım ve yüzey koşulları incelenmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler- Mineral Yağ, Pressboard, Kısmi Deşarj, Dielektrik, Yüzey Bozulması.

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: fatih.atalar@istanbul.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-0179-3108>)

Department of Electrical&Electronics Engineering, Istanbul University-Cerrahpaşa, Avcılar /Istanbul

¹İkinci yazar iletişim: turkaydogan11@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-3260-4517>)

¹Üçüncü yazar iletişim: arifcakar3@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-7577-8015>)

¹Dördüncü yazar iletişim: aersoy@istanbul.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-1164-7187>)

²Beşinci yazar iletişim: mugur@tau.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-3399-9346>)

Engineering Faculty, Turkish-German University, Şahinkaya Street No:86, 34820 Beykoz/Istanbul

Polymeric Insulator Performance Test Under Magnetic Field Effect

ABSTRACT

The environmental and electrical stresses age silicone insulators commonly used in energy transmission-distribution line and reduce their performance. Silicon insulators, which stand out mechanically with their ease of transportation, flexibility and light weight, have high electrical resistance as well. Any deterioration in the structure of these insulators can lead to power outages, causing serious financial loss. On the insulators along the energy transmission-distribution line there is the effect of the magnetic field generated by the current passing through the wires. This field can cause such an effect that will change the working performance on the insulator. In this study, AC magnetic field effecting the working performance of silicon insulators was examined in inclined plane test according to IEC 60587 and ASTM 2303 standards. In addition, an electric field generated and the capacitive effect were tested. Test times of samples, leakage current which flows on the surface of insulator from top electrode to the earth electrode, and surface conditions were examined and results were compared.

***Keywords-* Mineral Oil, Pressboard, Partial Discharge, Dielectric, Surface Degradation.**

I. INTRODUCTION

Economic developments and the necessities in social life raise the problem of the cheap and reliable transmission of electrical energy. The renewal of transmission lines for the countries that have completed the industrial development is vital while that is the expansion of the transmission line network for the developing countries thereby the electrical engineers focus on these important issues.

The insulating materials used in the electrical industry are divided into five groups. These are gases, vacuum, liquids, solids and composites. Solid insulating materials are widely used in electrical power systems. Insulators which have been widely used since the beginning of this century are made of glass, ceramic and porcelain, while today, polymeric solid insulators join to these solid insulators and have taken their place in the electrical insulation industry. Silicone insulators are one of the commonly used polymeric insulators. Silicone insulators are more preferred than other solid insulators due to their flexible physical structure, high mechanical strength, electrical resistance to arcing and light weight. [1-2]. Although it is very light and flexible material, when it is subjected to long-term stresses, the formation of electrical conductive bridge and surface erosion in silicone insulation materials accelerate. [3-4].

Silicone insulator degradation is widely studied for understanding discharge behavior. Joseph Vimal Vas and M. Joy Thomas discussed how positive and negative dc coronas affect the surface degradation process of silicon rubber nanocomposites. [5]. In their study they have concluded that positive dc corona is less hazardous to silicon rubber sample insulator performance when compared to negative dc corona. Rakesh Kumar and Nandini Gupta investigated how silicone rubber filled with Barium Titanate ($BaTiO_3$) influences surface deterioration and tracking failure for the silicone rubber interface [6]. They observed that the surface roughness of the non-filled silicone rubber was higher than that of barium titanate filled silicone rubber. Therefore, non-filled silicone rubber showed bad performance during surface discharge and erosion tests. T. Tokoro evaluated the effects of temperature and surface roughness on the hydrophobic properties of silicone rubber samples filled with different values of alumina trihydrate and silica [7]. When the surface temperature of the silicone rubber increases, the hydrophobic indexes are developed according to Tokoro's work. Fatin Liyana Muhamedin et al. conducted a simulation study by using Finite Element Method for investigation effect of electric field on polymer insulator dielectric performance. It is applied four different voltage stresses for 2.5 kV, 3.5 kV, 4.5 kV and 6.0 kV, respectively. It can be seen in the study that the shape of the contaminant liquid path affects the leakage current density and electric field distribution on the insulator's surface [13].

In this study, it is examined the influence of magnetic field effect on the silicone rubber insulators by the help of inclined plane experimental test. The tests were carried out in accordance with the Inclined Plane Tracking Test Method Standard (IEC 587). During the experiments, samples were first tested under without magnetic field and electric field. Then, the samples were tested under only magnetic field and at last electric field effect added to magnetic field. The deterioration characteristics of the silicone insulator sample under different conditions were investigated.

In this study, silicone rubber was used to represent polymeric insulators because of its ease of production and cheapness. In order to determine the deterioration characteristics of the material under artificially created external factors during the studies, the tests were carried out in accordance with the test method on the inclined plane surface.

The studies were conducted under three different conditions. In the first, all samples were prepared in the same conditions without any electrical or magnetic field effect, and the aging effect on the silicone material was examined by keeping all external factors constant in the test. In the second step of the studies, the silicon material was investigated under the effect of magnetic field. Finally, the sample was examined under the influence of together of magnetic field and electric field.

II. EXPERIMENTAL SET-UP

Silicone insulation materials are affected adversely by various aging mechanisms throughout their service life [8]. Many factors damage the dielectric property of the structure of insulator and result in breakdown. The time of concluded with breakdown may take a long time, it is difficult to reach a conclusion about the quality of the material by observing insulator case during its working life. In order to solve such problems, accelerated test methods were performed under laboratory conditions [9].

A. Inclined Plane Test

The Inclined Plane Test was first performed in 1961 and the ASTM D2303 standard was announced in the USA to determine these test conditions in 1964. In the following years, a new standard was developed as named the IEC 587 standard. Although there are small differences between ASTM and IEC tests, they are basically based on the same theory [10-12]. All tests performed in this study were performed in Inclined Plane Test. It is examined at the end of the test whether the insulator which is under high voltage electrical stresses is suitable for using in terms of dielectric performance or not [14,15]. Hence, according to the test results a good insulator provide a strong dielectric capacity to high voltage transmission and distribution system for outdoor application [16]. Because this is the key factor for power reliability which indicates sustainable energy transmission.

Figure 1 shows the placement of the insulator in the experimental setup that we used to examine the aging process of the samples in this study. It is regulated in accordance with IEC 587 standards [10]. All electrodes used on the test sample are stainless steel and have corrosion resistant. An eight-ply Vatman-type filter paper is used to ensure a steady flow of pollutant liquid along on the surface between the high-voltage and the earth electrode. The high voltage electrode is on the top and the earth electrode is on the bottom. A pre-resistor at a resistance level of 33 k Ω is used before the high-voltage electrode. High voltage transformer is supplied with an auto transformer called variac that it can be changed its value gradually.

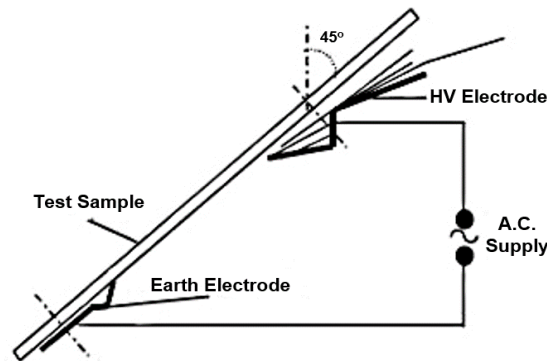


Figure 1. Test Sample Placement

The rate of pollutant liquid flowing over the test sample was set to 36 ml / h. 0.1 \pm 0.002% NH₄Cl (Ammonium Chloride) and 0.2 \pm 0.002% Triton-X100 are added to the pure water used. Since the test specimen is at an angle of 45° to the vertical, the Triton-X substance is incorporated into the solution to allow the liquid flow throughout the entire surface. By placing two 47 k Ω (2x100 watt) resistances before the earth electrode, the leakage current caused by discharges on the surface of the test sample is prevented. Schematic representation of the test setup is given in Figure 2.

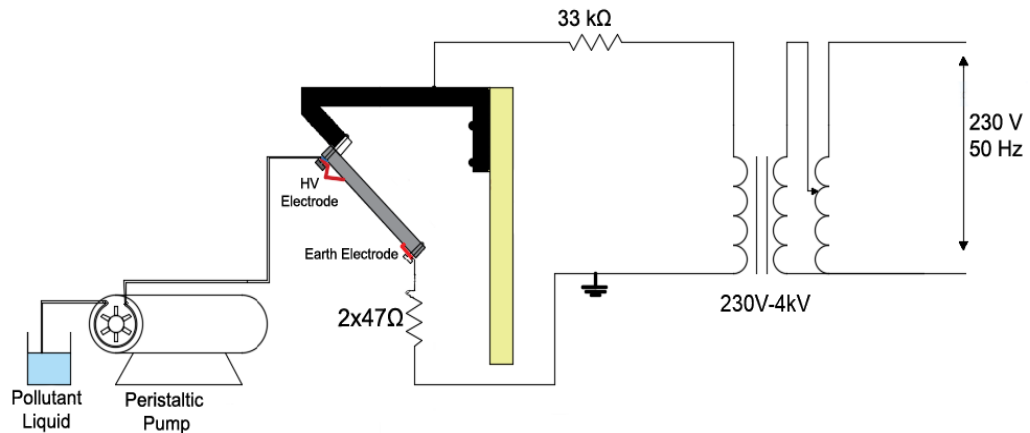


Figure 2. Schematic Representation of Experimental Setup

The grid voltage is adjusted between 0-220 V with the help of variac and the high voltage transformer with 220/40000 V turn ratio is supplied. Thus, the high voltage value of 4 kV is get by the help of transformer. The transformer output has a high voltage resistance of 33 kΩ. After this step, voltage is applied to the electrodes on the silicon test sample. Two 47kΩ (2x100watt) resistors were added to the test device to prevent sudden spikes caused by discharges on the surface of the test specimen.

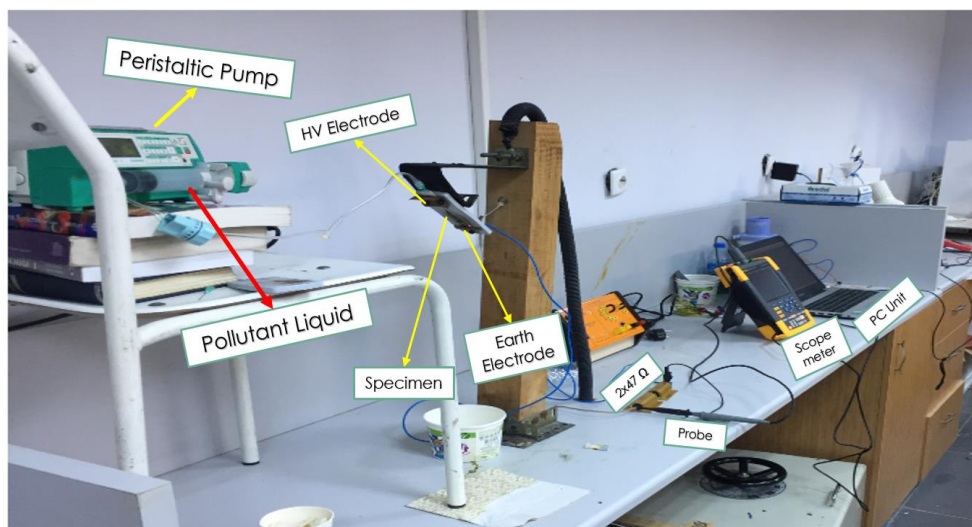


Figure 3. Test Set-up

As shown in Figure 3, current signals are taken over the resistor and read from Fluke 190-504S 500MHz oscilloscope channel. The read signals are transmitted to the computer simultaneously. In addition to the magnetic field effect, the electric field effect was also investigated. Figure 4 shows a photograph of this device.

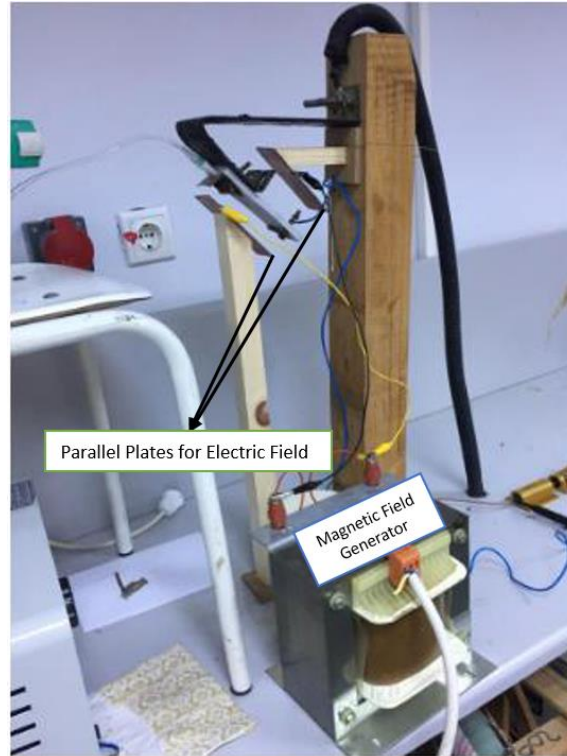


Figure 4. Magnetic and Electric Field Generator

As shown in Figure 4, the magnetic field is generated by a different transformer. The magnetic field was obtained from a measuring transformer placed near the test apparatus with a turn ratio of 220/1000 V and a power of 1 kVA. The magnetic field affecting on the samples was measured with the EXTECH 480826 electromagnetic measurement device. The measured value was recorded as 110mG. This value was measured exactly from the point closest to the surface area of the sample. The electric field is get by applying 1 kV voltage to two parallel copper plates with the dimension of 50x200x1 mm. The sample is between these two copper parallel plates during the last section of experiment.

III. RESULTS

Experimental studies were carried out in the laboratory environment in accordance with IEC 587 test standards on the inclined plane test set-up. Experiments were conducted in three different conditions.

1. Experiments without any external effects
2. Experiments under the influence of magnetic field
3. Experiments conducted under the influence of both magnetic field and electric field

The insulation properties of the material were evaluated according to the criteria determined by the standard. The test results are based on the following two criteria.

Criterion.1-The leakage current passing over the sample exceeds 60 mA for 25 ms.

Criterion.2-The length of the tracking between the two electrodes on the sample reaches or exceeds 25 mm from the ground electrode.

A. Experiments without Any External Effects

In this part of the study, all external factors on the samples and in the laboratory environment were kept constant when there are not exist any magnetic and electric field. The times of tracking formation on the sample was determined by using 4 kV voltage level and 36 ml / hour pollutant liquid flow rate. The ambient temperature was measured as 23 ° C under laboratory conditions. Figure 5 shows a photograph of the surface condition of the sample after the experiment.



Figure 5. Tracking Formation without Any External Effect

Sample 1 was tested for 4 hours and 16 minutes on inclined plane test set-up under 4 kV voltage level condition. During the first 2-hour test period, the sample surface was darkened and carbonized. The leakage current value was 38 mA when the sample was under test. Based on the criteria of standard, it is considered successful in terms of criteria-1 but unsuccessful in terms of criteria-2. As a result, this sample failed for test. More than 25 mm tracking length is observed the sample surface. The sample mass was 45.74 grams before the test and 42.9 grams at the end of the test. Total eroded mass was calculated as 2.84 grams. The best and the worst points respectively in dielectric performance for two minutes of the leakage current of sample 1 measured by oscilloscope are shown in Figure 6.

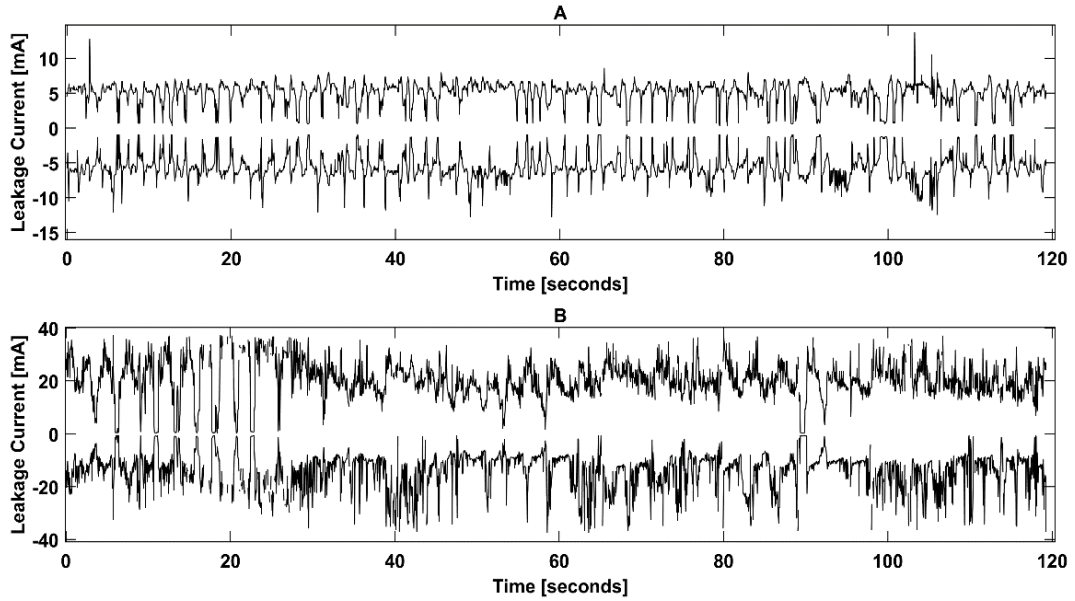


Figure 6. Leakage Current of Sample 1, A: Best Performance Ranges, B: Worst Performance Ranges

As the test time progresses, the leakage current gradually increases due to the deterioration of the surface that means the dielectric property of the surface decreases. As seen in Figure 6 (B), the leakage current value increased to 38 mA levels.

B. Experiments Under the Influence of Magnetic Field

The magnetic field value of 110 mG was kept constant on the sample under the influence of magnetic field. Sample 2 was tested under the influence of a magnetic field on the inclined plane test for 4 hours and 8 minutes. The leakage current value reached 41mA while the sample was under test. Based on the criteria, it is considered successful in terms of criteria-1 while unsuccessful in terms of criteria-2. As a consequence, the sample failed under this test set-up. The mass of sample before the test was 44.45 grams and 42.3 grams at the end of the test. Total eroded mass was calculated as 2.15 grams. In Figure 7, photograph of sample 2 are given after test.



Figure 7. Tracking Formation with Under the Influence of Magnetic Field

The best and the worst points respectively in dielectric performance for two minutes of the leakage current of sample 2 are shown in Figure 8.

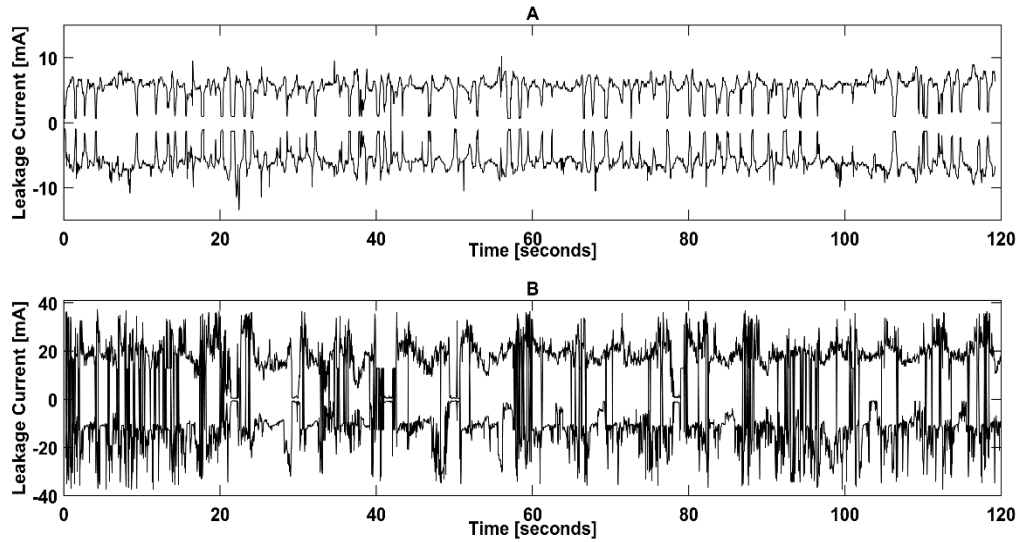


Figure 8. Leakage Current of Sample 2, A: Best Performance Ranges, B: Worst Performance Ranges

Under only the magnetic field, the leakage current signal more distorted when compared to the any without effect as shown in Figure 8 (B).

C. Experiments Conducted Under the Influence of Both Magnetic Field and Electric Field

In the test apparatus, the distance between two parallel plates was set to 10 cm to create electric field. A voltage at 1 kV was applied to the one of the parallel plates and the other was held at earth voltage. From the reference of $E = V / d$ formulation, the electric field value between the two electrodes was calculated as 100 V / cm. The magnetic field on the sample is 110 mG as in the previous experiment. The sample was tested under these conditions. Figure 9 is a schematic representation of this test apparatus. Figure 10 shows a photograph taken during the experiment.

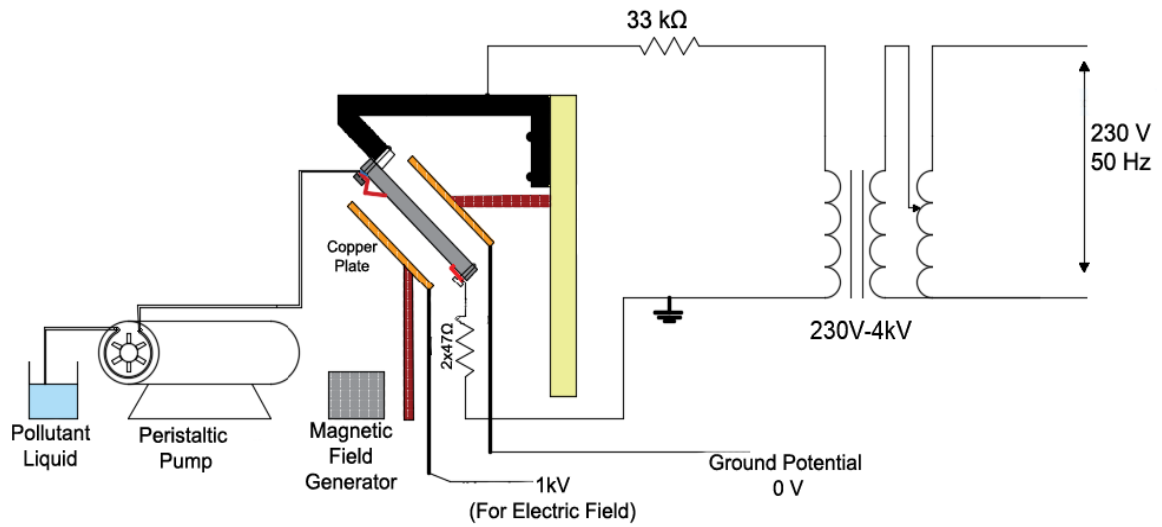


Figure 9. Schematic Representation of the Experimental Setup Under the Influence of Magnetic Field and Electric Field

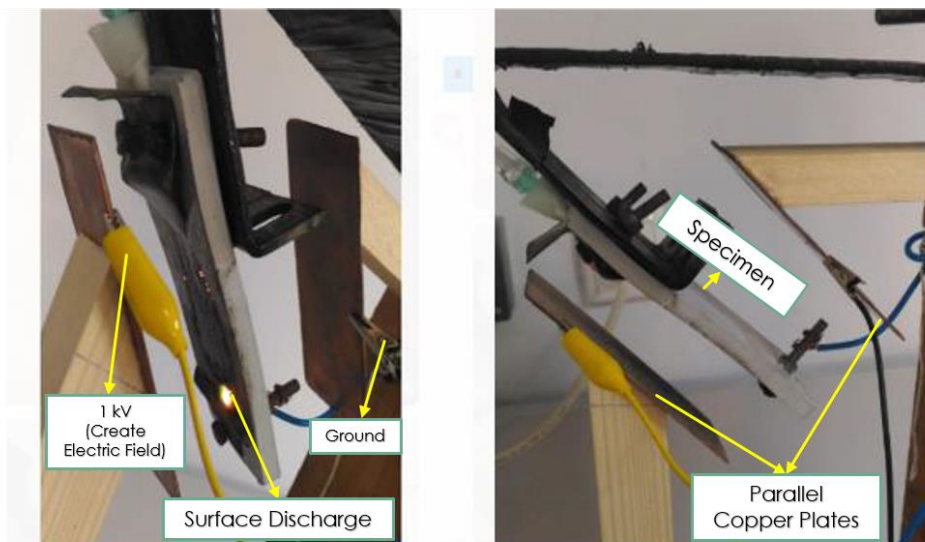


Figure 10. Experimental Set-up Under the Influence of Magnetic Field and Electric Field

Sample 3 was tested under the influence of electric field and magnetic field on the inclined plane test for 5 hours and 6 minutes. The leakage current value was measured as 39 mA while the sample was under test. Figure 11 shows the surface condition of the sample 3 after this test.



Figure 11. Tracking Formation on Silicon Sample Surface Under the Influence of Electric Field and Magnetic Field

Based on the criteria, it is considered successful in terms of criteria-1 and unsuccessful in terms of criteria-2. As a result, the sample failed under test. The mass before the test was 44.5 grams and 42.4 grams at the end of the test. The eroded mass was calculated as 2.1 grams.

The leakage current signals of sample 3 are shown in Figure 12 when it has of the smallest and highest values for two minutes.

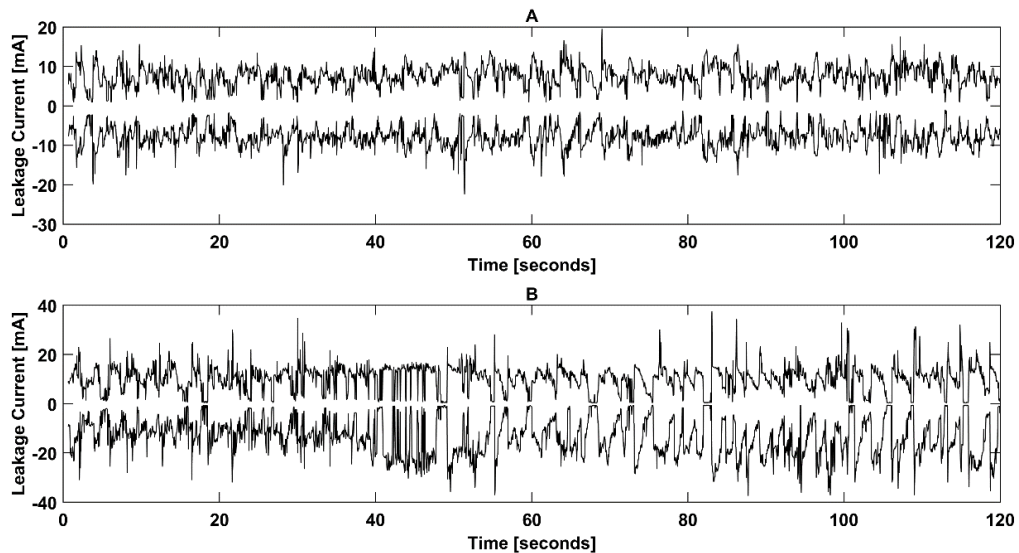


Figure 12. Leakage Current of Sample 3, A: Best Performance Ranges, B: Worst Performance Ranges

A graph showing the comparison of eroded mass, test time and tracking length of the samples is given in Figure 13.

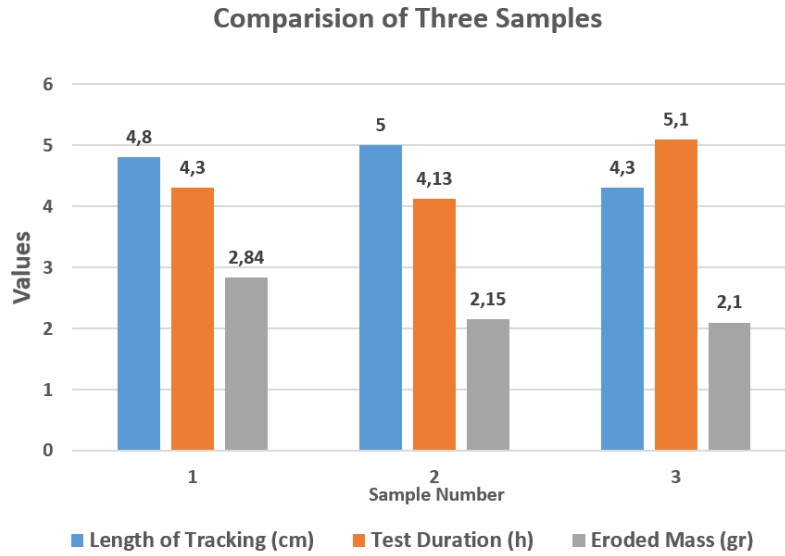


Figure 13. Comparison of Eroded Mass, Test Time and Tracking Length of the Samples

As can be clearly seen in the Figure 13, only the magnetic field effect has changed the parameters in the figure above. Also, changes were observed when the electric field effect was included.

IV. CONCLUSION

In the experiment conducted under the influence of electric field and magnetic field, the formation of carbonized pits on the surface of the insulating material is wider than the samples of other experiments, but the cavities on the surface are less deep. The lifetime of the silicone material decreased with the effect of magnetic field. When electric field is included in external influences; even if the electric field makes the energy flow more uniform on the surface and prolongs its service life, the overall life of the material is shortened. When the insulating materials are compared the lower mass loss is resulted the less depth cavities. It is observed that the uniform electric field makes the energy flow on the insulator more balanced based on the surface darkening. Unlike previous experiments, surface tracking formation took a rectangular shape. The shape of surface tracking is also an observer for electric field distribution on the insulator's surface. This is the future work of us for determining the performance of insulator by examining the electric field distribution.

Hence, it should be observed carefully while the performance of an insulating material is evaluating under what kind of electric and magnetic field. Especially in view of high voltage and high current cables are get underground, the effects of these cables on each other will be tried to put forward in future Works.

REFERENCES

- [1] Malik, N. H., Al-Arainy, A. A., & Qureshi, M. I. (1998). *Electrical Insulation in Power Systems*. Marcel Dekker Inc, New York, 394.
- [2] Shugg, W. T. (1995). *Handbook of Electrical and Electronic Insulating Materials* 2. edition. IEEE Press, New Jersey, 578.
- [3] Gallagher, T. J., & Pearmain, A. J. (1983). *High Voltage Measurement Testing and Design*. Chichester: Wiley, Michigan, 245.
- [4] Mills, D. H., Lewin, P. L., & Chen, G. (2011). Ageing of High Voltage Cable Insulation. *Electrical Insulation Conference (EIC)*, 5-8 June 2011, Annapolis, MD, USA, 439-443.

- [5] Vas J.M., & Thomas M. J. (2014). Surface Degradation of Silicone Rubber Nanocomposites Due to DC Corona Discharge. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 21(3), 1175-1182.
- [6] Kumar R., & Gupta N. (2015). Tracking and Surface Degradation of Barium Titanate filled Silicone Rubber Nanocomposites. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP) IEEE Conference, 18-21 October 2015, Ann Arbor, MI, USA, 495-498.
- [7] Tokoro T. (2016). Effects of Temperature and Surface Roughness on the Evaluation of Hydrophobic Properties of Silicone Rubber. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP) IEEE Conference, 16-19 October 2016, Toronto, ON, Canada, 814-817.
- [8] Çelik A., İspirli M. M., & Ersoy Yılmaz A. (2018). An Experimental Study on Ultraviolet Effect on Silicone-Rubber Isolators. 3rd International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences (ICETAS), 17-21 July 2018, Skopje, Macedonia, 261-265.
- [9] Han X., & Wenfang S. (2014). Polymer/SiO₂ Hybrid Nanocomposites Prepared Through the Photoinitiator-Free UV Curing and Sol-Gel Processes. *Composites Science and Technology*, 93, 90-96.
- [10] ASTM (American Society for Testing and Materials Standard) (1997) ASTM 2303: Guide for Standard Test Methods for Liquid-Contaminant, Inclined-Plane Tracking and Erosion of Insulating Materials. West Conshohocken, PA.
- [11] IEC (International Electrotechnical Commission) (2007) IEC 60587: Standard Guide for electrical insulating materials used under severe ambient conditions – Test methods for evaluating resistance to tracking and erosion. Geneva 20 – Switzerland.
- [12] Ahmadi-Joneidi I., Majzooobi A., Shayegani-Akmal A.A., & Mohseni H. (2013). Aging Evaluation of Silicone Rubber Insulators Using Leakage Current and Flashover Voltage Analysis. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 20(1), 212-220.
- [13] Muhamedin F.L, Piah M., & Othman N.A. (2015). Modelling on Tracking Test Condition of Polymer Nanocomposite Using Finite Element Simulation. *TELKOMNIKA Telecommunication, Computing, Electronics and Control*, 13(4), 1194-1203.
- [14] Dutta M., & Dwivedi C.K. (2010) Liquid-Contaminant: Inclined Plane Tracking and Erosion of Insulating Materials. 3rd International Conference on Emerging Trends in Engineering and Technology, 19-21 November 2010, Goa, India, 235-240.
- [15] Jahromi A.N., El-Hag A.H., Jayaram S.H., Cherney E.A., Sanaye-Pasand M., & Mohseni H. (2005). Effect of Acid Immersion on RTV Silicone Rubber Coatings in Inclined Plane Tests. Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 16-19 October 2005, Nashville, TN, USA, USA, 313-316.
- [16] Nazir M.T., Phung B.T., & Li S. (2017). Erosion Resistance of Micro-AlN and Nano-SiO₂ Hybrid Filled Silicone Rubber Composites, International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM), 11-15 September 2017, Toyohashi, Japan, 370-373.

Araştırma Makalesi - Research Article

Mn katkılı ZnS Nanopartiküllerinin Yapısal ve Optik Özellikleri: Sol-gel ve Kuantum Kimyasal Çalışmaları

Asli Ayten KAYA^{1,2*}

Geliş / Received: 01/09/2019

Revize / Revised: 27/10/2019

Kabul / Accepted: 05/11/2019

ÖZ

Bu çalışmada, katkısız ve Mn katkılı ZnS nanopartikülleri (ZnS: Mn), oda sıcaklığında sol-jel yöntemi ile büyütülmüş ve X-ışını kırınım yöntemi ile karakterize edilmiştir. Mn iyonlarının konsantrasyonu % 2-6 arasında değiştirildi. ZnS ince filmlerine Mn katkısının optik özellikleri üzerine etkisi rapor edilmiştir. Bu sonuçlar farklı teknikler ile elde edilen Mn katkılı ZnS ince filmleri ile de karşılaştırıldı. UV-gör. Bölge çalışmalarında, bant boşluğu enerjisi, Mn katkı oranına bağlı olarak 3,45-3,67 eV aralığında bulunmuştur. İlave olarak, katkılı ve Mn katkılı ZnS nanopartiküller küme olarak modellenerek yarı deneysel yöntem ile kuramsal hesaplamaları yapıldı. Bu hesaplamalarda, Zn_7S_7 ve $Zn_5Mn_2S_7$ molekülleri yarı deneysel pm6 seviyesi ile optimize edilmiştir. Her iki molekül için teorik bant boşlukları aynı yöntem ile hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler- *Sol-Gel Yöntemi, Nanopartiküller, İnce Film, PM6*

^{1,2*} Sorumlu yazar iletişim: asli.kaya@btu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-2963-6905>)

Department of Physics, Bilecik Seyh Edebali University, Bilecik, Turkey.

Department of Physics, Bursa Technical University University, Bursa, Turkey.

Structural and Optical Properties of Mn doped ZnS Nanoparticles: Sol-gel and Quantum Chemical Studies

ABSTRACT

In the present work, undoped and Mn-doped ZnS nanoparticles (ZnS:Mn) were growth by the sol-gel method at room temperature and characterized by X-ray diffraction method. The concentration of the Mn ions was changed from 2 to 6%. The influence of Mn doping on the optical properties of un-doped ZnS thin films was reported. These results were also compared to the ZnS:Mn thin films produced by different techniques. In UV-Vis. studies, the band gap energy was found to be 3.45–3.67 eV depending on the Mn doping ratio. In addition, undoped and Mn-doped ZnS nanoparticles were theoretically performed as a cluster by semi empirical calculations. In these calculations, the Zn_7S_7 and $Zn_5Mn_2S_7$ were optimized by semi-empirical pm6 level. The theoretical band gaps for both molecules were calculated with same method.

Keywords- *Sol-Gel Process, Nanoparticles, Thin Film, PM6*

I. INTRODUCTION

The Zinc Sulfide (ZnS) is a II-VI semiconductor with a wide direct band gap in the near UV region. It is an attractive material to be used as an electro-optic modulator, anti-reflecting coating in solar cells, sensors, infrared Windows and lasers [1-5]. There are different thin-film-production techniques to prepare ZnS thin films, such as sol-gel, chemical vapor deposition [6], spray pyrolysis [7], chemical bath deposition [8], electron beam evaporation [9], and successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) [10]. The sol-gel production of films is a quickly progressive technology where the process is based on hydrolysis and condensation reaction of organometallic compounds in alcoholic solutions. This method has been extended to the production of thin films or powder nanoparticles. The sol-gel is the most extensive method for producing nanoparticles due to a low-cost, easy application and homogeneous product.

On the other hand, the cubic zinc blend, hexagonal wurtzite and cubic rock salt polymorphs crystals are observed in ZnS. Each phase has unique physical properties and nonlinear optical coefficients [11-13]. The cubic zinc blend and hexagonal wurtzite phases have industrial applications, and so, it is important to synthesis, characterization, properties such metal oxides. In addition, a low-temperature synthesis of ZnS nanoparticles with hexagonal wurtzite structure has been reported in the literature [14-17]. Theoretical studies on metal oxide nanoparticles have been extensively increased last decades, due to the development of calculation methods. Theoretical calculations have emerged to provide important information regarding the electronic, optic and structural properties of solid materials [18-23], and have presented great value, not only in the interpretation of experiments, but also in the prediction of important aspects of new properties and in the design of new devices.

In this study, undoped and Mn-doped ZnS nanoparticles were synthesized by using sol-gel method and characterized by X-ray diffraction method. Then, the influence of Mn doping on optical properties of ZnS thin films was reported. In addition, theoretical studies were performed for modelling ZnS and Mn-doped ZnS nanoparticles. The ZnS and Mn-doped ZnS nanoparticles were modelled as Zn_7S_7 and Zn_6MnS_7 , respectively in theoretical calculation. The structural parameters, band gaps and the frontier molecular orbitals were also investigated.

II. EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL METHOD

Un-doped and Mn-doped ZnS nanoparticles ($Zn_{1-x}Mn_xS$, $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) were obtained by a sol-gel technique using $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ and Na_2S . All chemicals were mixed with the molar equivalent in water solution. The solutions were firstly stirred at 70 °C for 1 h to homogeneous solution and then, heated at 150 °C for several hours for evaporate the solvent, so the powder nanoparticles were obtained. The UV-vis spectra in the range of 350-800 nm were measured using AGILENT - CARY60 model UV-vis Spectrophotometer.

Un-doped and Mn-doped ZnS nanoparticles were modelled as Zn_7S_7 and Zn_6MnS_7 clusters. All clusters were optimized using semiempirical method and pm6 basis set in Gaussian 09 software packed [24]. Preparing the input files and viewing the output files was performed with the Gausview program [25]. Free bonds of the sulphur, zinc and manganese atoms in ZnS clusters have been copulated by hydrogen atoms in order to neutralize the charge of the cluster in the input file. All cluster atoms except terminating hydrogen atoms were relaxed during calculations. In addition, the frequencies of the all molecules were performed to find a local minimum. The Zn_7S_7 cluster was calculated in triplet spin state, while Zn_6MnS_7 was performed doublet spin state due to calculate lowest energy value. Geometry optimization, molecular orbital calculations and frontier molecular orbitals, Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO and Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO were calculated for both clusters.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The formation of ZnS and Mn-doped ZnS was confirmed by powder X-ray diffraction analysis. **Figure 1** shows the XRD patterns of ZnS and %2 Mn-doped ZnS nanocrystals. In **Figure 1**, the peaks observed in the XRD patterns of ZnS nanoparticles at 2θ values of 28.71, 47.14, 56.17, 69.34 and 77.60° match perfectly with the (111), (220), (311), (400) and (331) crystalline planes of the face centered cubic structure of ZnS. The intensity of diffraction peaks decreases as doped Mn. In both patterns no peaks corresponding to impurities were detected, indicating high purity of the products.

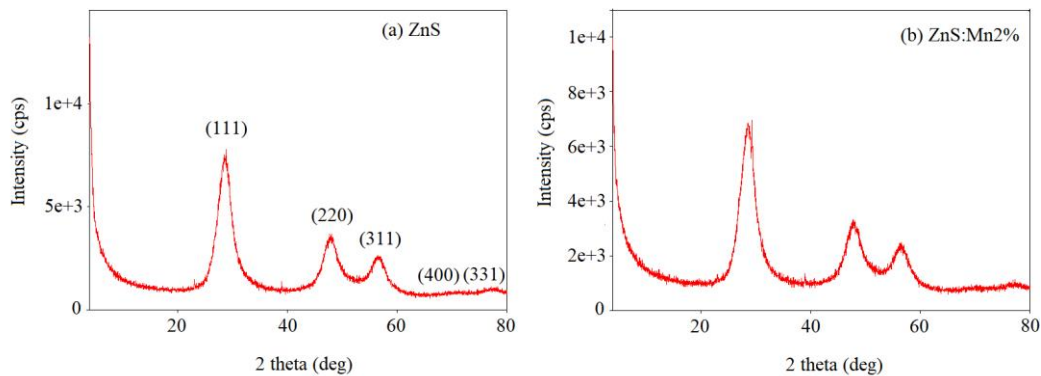


Figure 1. X-ray diffraction (XRD) pattern of (a) ZnS, (b) %2 Mn-doped ZnS nanoparticles

To investigation of optical properties of the un-doped and Mn-doped ZnS nanoparticles, absorbance, transmittance and reflectance spectra were measured with UV-vis spectrophotometer at 350-800 nm, and given in **Figure 2**. These absorption spectra were used for analyzing band gap energy (E_g). As seen in **Figure 2(a)**, the absorbance values decrease with increasing the wavelength. In addition, it was observed that the absorbance values increased with the addition of Mn doping. Reflectivity properties also show behavior similar to absorbance properties as seen in **Figure 2(c)**.

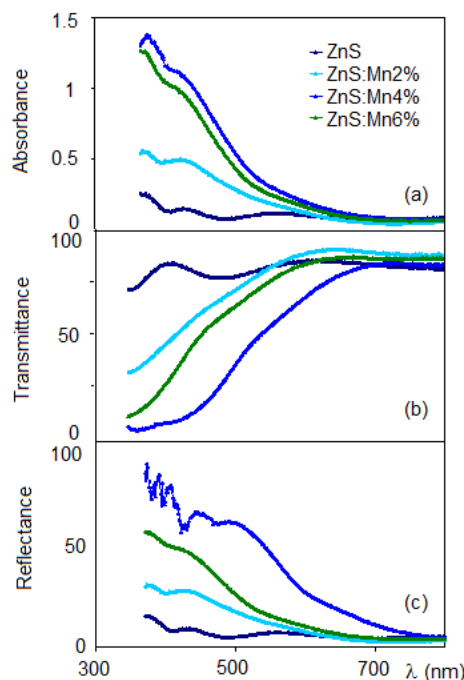


Figure 2. (a) Absorbance, (b) transmittance and (c) reflectance spectra for the un-doped and Mn-doped ZnS nanoparticles

It is seen that the transmissions of all nanoparticles decrease with reduction of wavelength except undoped ZnS. In addition, it can be clearly seen that the transmission decreases of the Mn doping. This decrease may be caused by the addition of manganese causing structural changes in nanoparticles.

The optical band gap, E_g of the un-doped and Mn-doped nanoparticles can be calculated from the absorption spectra using the following formula, which is allowed direct transitions:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

Where α is the absorption coefficient, A is a constant, h is the Planck constant and ν is the frequency of photon. The curves of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ of un-doped and Mn-doped ZnS nanoparticles are given in Figure 3. The E_g value of un-doped ZnS nanoparticle was calculated at 3.67 eV. The optical band gap decreased with Mn doping, and so The E_g values of 2, 4, 6% Mn-doped ZnS were performed as 3.64, 3.51 and 3.45 eV, respectively.

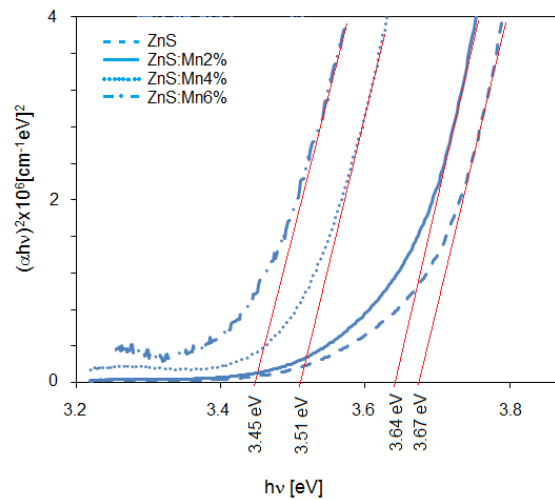


Figure 3. The $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy ($h\nu$) for the undoped and Mn-doped ZnS nanoparticles

In this study, firstly, the single point energies of each spin state of Zn_7S_7 and Zn_6MnS_7 clusters were calculated for the most stable spin state. As a result of spin state studies, the lowest energy spin states were determined as triplet state for Zn_7S_7 and doublet state for Zn_6MnS_7 . After the appropriate spin states are determined, the Zn_7S_7 and Zn_6MnS_7 clusters were fully reoptimized at semi empirical method and pm6 basis set. The optimized structures of both clusters are given in Figure 4.

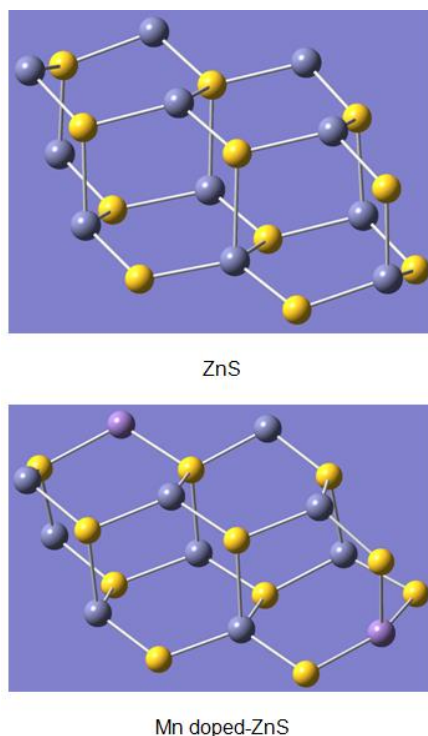


Figure 4. The optimized structures of the Zn_7S_7 and Zn_6MnS_7 clusters

The average bond distances and angles of both clusters are listed in Table 1. Zn-S bond lengths in the Zn_7S_7 and Zn_6MnS_7 clusters were calculated average 2.128 and 2.147 Å, respectively. In addition, the Mn-S bond distance in the Zn_6MnS_7 cluster was performed as 2.338 Å. As a result of calculations, the average Zn-S bond was increased with amount of dopant. On the other hand, the average bond angles of the Zn-S-Zn and S-Zn-S were calculated as 110.8° and 113.7°, respectively in the Zn_7S_7 cluster. These bond angles were performed as 108.2° and 111.0°, respectively in the Zn_6MnS_7 cluster. The Mn-S-Zn and S-Mn-S angles of the Zn_6MnS_7 cluster were also calculated at ca. 109.58°.

Table 1. Some bond lengths and angles of the Zn_7S_7 and Zn_6MnS_7 clusters.

Cluster	Average bond length (Å)
<i>Zn₇S₇</i>	
Zn-S	2.128
<i>Zn₆MnS₇</i>	
Zn-S	2.147
Mn-S	2.338
Bond angles (°)	
<i>Zn₇S₇</i>	
Zn-S-Zn	110.8
S-Zn-S	113.7
<i>Zn₆MnS₇</i>	
Zn-S-Zn	108.2
S-Zn-S	111.0
Mn-S-Zn	109.4
S-Mn-S	109.5

Frontier molecular orbitals, which are HOMO and LUMO namely Highest Occupied Molecular Orbital and Lowest Unoccupied Molecular Orbital respectively, are important for determining reactivity of clusters. The

HOMO and LUMO of the Zn_7S_7 and Zn_6MnS_7 clusters were performed using semi empirical/pm6 level and shown in Figure 5. The band gap between HOMO and LUMO is very important for interpretation of stability. The band gap of the Zn_7S_7 was calculated at 3.45 eV, while performed at 2.82 eV for Zn_6MnS_7 . The theoretical band gaps were found higher than the experimental values (3.67 eV for un-doped ZnS and 3.64-3.45 eV for doped ZnS). In addition, it has been observed that decreases the band gap value with doping. As seen in Figure 5, the HOMO is situated mainly on Zn atoms in the Zn_7S_7 cluster and Mn atom in the Zn_6MnS_7 cluster, while the electron density localized over Zn and S atoms, Mn and S atoms, respectively in the LUMO orbital for the both clusters.

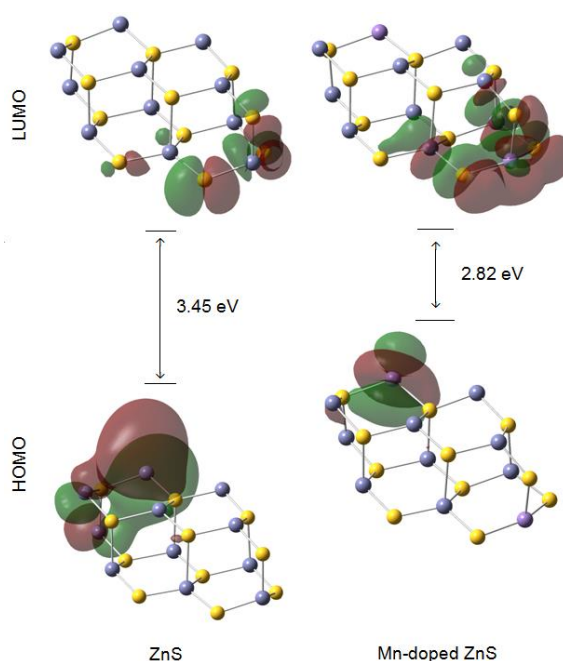


Figure 5. Frontier molecular orbitals and band gaps of the Zn_7S_7 and Zn_6MnS_7 clusters

IV. CONCLUSIONS

The optical properties of the ZnS and Mn-doped ZnS nanoparticles synthesized by sol-gel and characterized by X-ray diffraction methods were performed from UV-vis spectra. In addition, optimized structures and band gaps were calculated by using semi empirical/pm6 level in accordance with experimental values. It was determined that the band gap of ZnS decreased with increasing manganese ratio.

REFERENCES

- [1] Ozutok, F. Erturk K. and Bilgin, V. (2012). Growth, Electrical, and Optical Study of ZnS:Mn Thin Films. *Acta Physica Polonica A*, 121, 221-223.
- [2] Gómez-Barojas, E. Sánchez-Mora, E. Mendoza-Dorantes, T. Castillo-Abriz, C. and Silva-González, R. (2009). Study of the influence of annealing parameters on the optical and compositional properties of ZnS, ZnS:Mn and ZnS:Sm grown by Sol Gel. *Journal of Physics: Conference Series*, 167, 012051.
- [3] Parak, W.J. Gerion, D. Pellegrino, T. Zanchet, D. Micheel, C. Williams, S.C. Boudreau, R. Le Gros, M.A. Larabell, C.A. and Alivisatos, A.P. (2003). Conformation of Oligonucleotides Attached to Gold Nanocrystals Probed by Gel Electrophoresis. *Nano Lett*, 3, 33-36.
- [4] Falcony, C. Garcia, M. Ortiz, A. and Alonso, J.C. (1992). Luminescent properties of ZnS:Mn films

deposited by spray pyrolysis. *J Appl Phys*, 72, 1525-1527.

- [5] Ding, J.X. Zapfen, J.A. Chen, W.W. Lifshitz, Y. Lee, S.T. and Meng, X.M. (2004). Lasing in ZnS nanowires grown on anodic aluminum oxide templates. *Appl Phys Lett*, 85, 2361-2363.
- [6] Barreca D., Gasparotto, A. Maragno, C. Tandello, E. and Spalding, T.R. (2002). Analysis of Nanocrystalline ZnS Thin Films by XPS. *Surf. Sci. Spectra* 9, 54-61.
- [7] Afifi, H.H. Ashour, A. and Mahmoud, S.A. (1995). Structural study of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 263, 248-251.
- [8] Nabiyouni, G. Sahraei, R. Toghiani, M. Majles Ara, M.H. and Hedayati, K. (2011). Preparation and characterization of nano- structured ZnS thin films grown on glass and n-type Si substrates using a new chemical bath deposition technique. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 27, 52-57.
- [9] Wang, S. Fu, X. Xia, G. Wang, J. Shao, J. and Fan, Z. (2006). Structure and optical properties of ZnS thin films grown by glancing angle deposition. *Appl. Surf. Sci.* 252, 8734-8737.
- [10] Lindross, S. Kannianen, T. and Leskela, M. (1997). Growth of ZnS thin films by liquid-phase ... highly oriented PbS thin films. *Mater. Res. Bull.* 32, 1631-1636.
- [11] Wagner, H. P. Kfuhnelt, M. Langbein, W. and Hvam, J. M. (1998). Dispersion of the Second-Order Nonlinear Susceptibility in ZnTe, ZnSe, and ZnS. *Phys. Rev. B*, 58, 10494-501.
- [12] Brafman O. and Mitra, S. S. (1968). Raman Effect in Wurtzite- and Zinc-Blende-Type ZnS Single Crystals, *Phys. Rev.*, 171, 931-4.
- [13] Ding, Y. Wang, X. D. and Wang, Z. L. (2004). Phase Controlled Synthesis of ZnS Nanobelts: Zinc Blende vs Wurtzite, *Chem. Phys. Lett.*, 398, 32-36.
- [14] Huang F. and Banfield, J. F. (2005). Size-Dependent Phase Transformation Kinetics in Nanocrystalline ZnS, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 4523-4529.
- [15] La Porta, F. A. Ferrer, M. M. Santana, Y. V. B. Raubach, C. W. Longo, V. M. Sambrano, J. R. Longo, E. Andres, J. Li, M. S. and Varela, J. A. (2013). Synthesis of Wurtzite ZnS Nanoparticles Using the Microwave Assisted Solvothermal Method, *J. Alloys Compd.*, 555, 153-159.
- [16] Tong, H. Zhu, Y. J. Yang, L. X. Li, L. Zhang, L. Chang, J. An, L. Q. and Wang, S. W. (2007). Self-Assembled ZnS Nanostructured Spheres: Controllable Crystal Phase and Morphology. *J. Phys. Chem. C*, 111, 3893-3900.
- [17] Feigl, C. A. Barnard, A. S. and Russo, S. P. (2012). Size- and Shape-Dependent Phase Transformations in Wurtzite ZnS Nanostructures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 9871-9879.
- [18] Hohenberg P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136, B864-B871.
- [19] Kohn W. and Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140, A1133-1138.
- [20] Zhao Y. and Truhlar, D. G. (2008). Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry, *Acc. Chem. Res.*, 41, 157-167.
- [21] Neugebauer J. and Hickel, T. (2013). Density Functional Theory in Materials Science. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 3, 1-11.
- [22] Krainara, N. Limtrakul, J. Illas, F. and Bromley, S. T. (2013). Magic Numbers in a One-Dimensional

Nanosystem: ZnS Single-Walled Nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, 117, 22908–22914.

- [23] Longo, V. M. Gracia, L. Stroppa, D. G. Cavalcante, L. S. Orlandi, M. Ramirez, A. J. Leite, E. L. Andres, J. Beltran, A. Varela, J. A. and Longo, E. (2011). A Joint Experimental and Theoretical Study on the Nanomorphology of CaWO₄ Crystals. *J. Phys. Chem. C*, 115, 20113–9.
- [24] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, (2009).
- [25] Dennington, R. Keith, T. Millam, J. Eppinnett, K. Hovell, W.L. Gilliland, R. (2003). GaussView, Version 3.07, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.