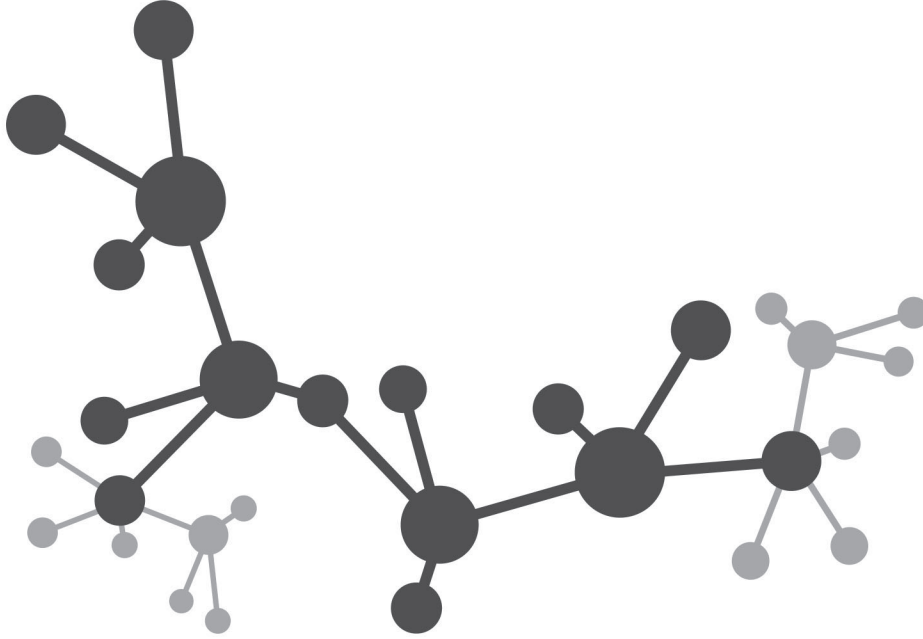




FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Journal of Natural and Applied Sciences

aralık



Cilt: 23 Sayı: 03 Volume: 23 Issue: 03 e-ISSN: 1308 6529

2019
ISPARTA



SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

Cilt 23, Sayı 3, Yıl 2019

SÜLEYMAN DEMİREL UNIVERSITY Journal of Natural and Applied Sciences

Volume 23, Issue 3, Year 2019

e-ISSN: 1308-6529 | DOI: 10.19113/sdufenbed

Bu dergi, aşağıda listelenen veri tabanları tarafından taranmaktadır / This journal is indexed by the following abstracting and indexing databases
BASE, CAB Abstracts, CAS (Chemical Abstracts Service), CNKI Scholar, DOAJ, EBSCO Discovery Service (EDS), Google Scholar, Index
Copernicus, InfoBase Index, JournalTOCs, ResearchBib, Ulakbim TR Dizin (Mühendislik ve Temel Bilimler), WorldCat (OCLC),
Zentralblatt MATH

DERGİ HAKKINDA

Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (SDÜ Fen Bil Enst Der), 1995 yılında kurulmuş bir bilimsel araştırma dergisidir. SDÜ Fen Bil Enst Der, 2001 yılından itibaren mühendislik ve mimarlık bilimleri, tarım ve orman bilimleri ve temel bilimler alanlarında düzenli olarak Nisan, Ağustos ve Aralık aylarında yılda üç sayı yayımlanan ulusal ve uluslararası hakemli-indeksli bir dergidir. Yayımlanmak üzere gönderilen bütün makaleler; hakemler ve editörler tarafından değerlendirilir. Makaleleri değerlendiren hakemlerin isimleri yazarlara bildirilmez. Dergide, Türkçe veya İngilizce dillerinde yazılmış orijinal araştırma makaleleri yayımlanmakta olup; teknik not, editöre mektup, tartışma, vaka takdimi ve derleme türünde bilimsel çalışmalar yayımlanmamaktadır. İngilizce dilinde yazılmış orijinal araştırma makaleleri yayımlanma önceliğine sahiptir. Dergiye yayımlanmak için gönderilen makalelerden herhangi bir değerlendirme ve başvuru ücreti alınmamaktadır.

ABOUT THE JOURNAL

Süleyman Demirel University Journal of Natural and Applied Sciences (SDU J Nat Appl Sci) is a scientific research journal founded in 1995. SDU J Nat Appl Sci is a national and international indexed journal with referees, which has been published in the areas of engineering and architecture sciences, agriculture and forestry sciences and fundamental sciences three times in a year including in April, August and December, regularly since 2001. Articles submitted to the journal for publication are evaluated by referees, editorial board and editor. Names of referees evaluating the articles aren't informed to the authors (Blind peer review). The full-length original research articles written in Turkish or English language are published, but technical notes, letters to the editors, expositions and surveys are not published in the journal. The full-length original scientific research articles written in English language have the priority of publication. The Journal of Natural and Applied Sciences does not charge any publication or processing fee.



SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

İMTİYAZ SAHİBİ

İlker Hüseyin ÇARIKÇI, Prof. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi Adına (Rektör)

BAŞ EDİTÖR

Şule Sultan UĞUR, Doç. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi (Enstitü Müdürü)

EDİTÖRLER

Ebru ÇUBUK DEMİRALAY, Doç.Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi
(Enstitü Müdür Yardımcısı)
Hasan KÖSEOĞLU, Doç.Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi
(Enstitü Müdür Yardımcısı)
Yasemin COŞKUN, Doç. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi
Ayşenur TUNCUK, Öğr.Gör. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi
Banu ESENCAN TÜRKASLAN,
Dr.Öğr.Üyesi
Süleyman Demirel Üniversitesi

Cengiz GAZELOĞLU, Dr. Öğr. Üyesi
Süleyman Demirel Üniversitesi
Faruk Süleyman BERBER,
Öğr. Gör. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi
Hakan OĞUZ, Doç. Dr.
Kahramanmaraş Sütçü İmam
Üniversitesi
Oğuz YAYLA, Doç. Dr.
Hacettepe Üniversitesi
Rağbet Ezgi DURAN, Doç. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi

Sedat AKLEYLEK, Doç. Dr.
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Tunhan DEMİRCİ, Dr. Öğr. Üyesi
Süleyman Demirel Üniversitesi
Utku KÖSE, Dr. Öğr. Üyesi
Süleyman Demirel Üniversitesi
Yalçın ERZURUMLU, Dr. Öğr. Üyesi
Süleyman Demirel Üniversitesi
Zehra ÜSTÜN, Dr. Öğr. Üyesi
Süleyman Demirel Üniversitesi

DANIŞMA KURULU

Abdullah ÖZSOY, Prof. Dr.
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniv.
Ahmet Ali İŞILDAR, Prof. Dr.
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniv.
Ayşegül ÖKSÜZ, Prof. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi
Bahri KARLI, Prof. Dr.
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniv.
Erdoğan KÜÇÜKÖNER, Prof. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi
Ersan AKYILDIZ, Prof. Dr.
Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Ersin YÜCEL, Prof. Dr.
Anadolu Üniversitesi

Gerhard-Wilhelm WEBER, Prof. Dr.
Poznan Teknoloji Üniversitesi
Güven ÖNBİLGİN, Prof. Dr.
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Mehmet POLAT, Prof. Dr.
İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Metin AYDOĞDU, Prof. Dr.
Trakya Üniversitesi
Muhsin KONUK, Prof. Dr.
Üsküdar Üniversitesi
M. Zakir KANBUR, Doç. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi
Osman ÇETİNKAYA, Prof. Dr.
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniv.

Serdar CARUS, Prof. Dr.
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniv.
Serpil PEHLİVAN, Prof. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi
Şeref SAĞIROĞLU, Prof. Dr.
Gazi Üniversitesi
Tolga TAŞDİZEN, Doç. Dr.
Utah Üniversitesi
Urfat NURİYEYEV, Prof. Dr.
Ege Üniversitesi

TEKNİK EDİTÖRLER

Mert ŞEKERCİ, Arş. Gör. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi

Damla GÜVERCİN, Arş. Gör. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi

Ekinhan ERİŞKİN, Arş. Gör. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi

BÜRO İŞLERİ

Uğur KARATEPE, Memur
Süleyman Demirel Üniversitesi

KAPAK TASARIM

Mehmet ÖZKARTAL, Doç. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi

Mehmet Nuri KIVRAK

PRIVILEGE OWNER

İlker Hüseyin ÇARIKÇI, Prof. Dr.
On Behalf of Süleyman Demirel University (President)

EDITOR IN CHIEF

Şule Sultan UĞUR, Assoc. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University (Director of the Institute)

EDITORS

Ebru ÇUBUK DEMİRALAY, Assoc. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
(Associate Director of the Institute)
Hasan KÖSEOĞLU, Assoc. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
(Associate Director of the Institute)
Yasemin COŞKUN, Assoc. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Ayşenur TUNCUK, Teach. Asst. Dr.
Süleyman Demirel University
Banu ESENCAN TÜRKASLAN,
Asst. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University

Cengiz GAZELOĞLU, Asst. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Faruk Süleyman BERBER,
Teach. Asst. Dr.
Süleyman Demirel University
Hakan OĞUZ, Assoc. Prof. Dr.
Kahramanmaraş Sütçü İmam University
Oğuz YAYLA, Assoc. Prof. Dr.
Hacettepe University
Rağbet Ezgi DURAN, Assoc. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Sedat AKLEYLEK, Assoc. Prof. Dr.
Ondokuz Mayıs University

Tunhan DEMİRCİ, Asst. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Utku KÖSE, Asst. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Yalçın ERZURUMLU, Asst. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Zehra ÜSTÜN, Asst. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University

ADVISORY BOARD

Abdullah ÖZSOY, Prof. Dr.
Isparta University of Applied Sciences
Ahmet Ali İŞILDAR, Prof. Dr.
Isparta University of Applied Sciences
Ayşegül ÖKSÜZ, Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Bahri KARLI, Prof. Dr.
Isparta University of Applied Sciences
Erdoğan KÜÇÜKÖNER, Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Ersan AKYILDIZ, Prof. Dr.
Middle East Technical University
Ersin YÜCEL, Prof. Dr.
Anadolu University

Gerhard-Wilhelm WEBER, Prof. Dr.
Poznan University of Technology
Güven ÖNBİLGİN, Prof. Dr.
Ondokuz Mayıs University
Mehmet POLAT, Prof. Dr.
İzmir Institute of Technology
Metin AYDOĞDU, Prof. Dr.
Trakya University
Muhsin KONUK, Prof. Dr.
Üsküdar University
M. Zakir KANBUR, Assoc. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Osman ÇETİNKAYA, Prof. Dr.
Isparta University of Applied Sciences

Serdar CARUS, Prof. Dr.
Isparta University of Applied
Sciences
Serpil PEHLİVAN, Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Şeref SAĞIROĞLU, Prof. Dr.
Gazi University
Tolga TAŞDİZEN, Assoc. Prof. Dr.
University of Utah
Urfat NURİYEV, Prof. Dr.
Ege University

TECHNICAL EDITORS

Mert ŞEKERCİ, Res. Asst. Dr.
Süleyman Demirel University

Damla GÜVERCİN, Res. Asst. Dr.
Süleyman Demirel University

Ekinhan ERİŞKİN, Res. Asst. Dr.
Süleyman Demirel University

OFFICE WORK

Uğur KARATEPE, Staff
Süleyman Demirel University

COVER DESIGN

Mehmet ÖZKARTAL, Assoc. Prof. Dr. **Mehmet Nuri KIVRAK**
Süleyman Demirel University

Bir Hidroksiazolo Bileşiği Kullanılarak Gerçek Örneklerde Nikelin Eser Miktarlarının Spektrofotometrik Tayini673-678 <i>Spectrophotometric Determination of Trace Amount of Nickel in Real Samples by Using Hydroxyazo Compound</i> Tufan GÜRAY	
Termal ve Kimyasal Önışlemlerin Atıksu Çamuru ve Şeker Pancarı Küspesi Karışımından Biyogaz Eldesindeki Etkilerinin Belirlenmesi..... 679-686 <i>Determination of the Effects of Thermal and Chemical Pretreatment on Biogas Production from Sewage Sludge and Sugar Beet Pulp</i> Burak PEKER, Filiz DADAŞER ÇELİK	
Katı Atık Yükleme ve Taşıma Amaçlı Çok Fonksiyonlu Modüler Römorklu Araç Tasarımı.....687-700 <i>Design and Production of Solid Waste Loading and Carrying Vehicle with Modular Trailer</i> Osman UZUN, Ramazan KAYACAN	
ONO Tip Schiff Baz Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik Özellikleri ve Termal Çalışmaları .. 701-708 <i>Synthesis, Characterization, Catalytic Properties and Thermal Studies of ONO Type Schiff Base Complexes</i> Hatice Gamze SOGUKOMEROGULLARI, Mehmet SÖNMEZ, Gökhan CEYHAN	
The Effect of Cross-linking Technique on Membrane Performance for Direct Methanol Alkaline Fuel Cell Application 709-716 <i>Doğrudan Metanol Alkali Yakıt Hücresi Uygulamaları İçin Çapraz Bağlama Yönteminin Membran Performansı Üzerine Etkisi</i> Gülşen ALBAYRAK ARI, Coşkun GÜLEN	
Sayısal Jeoloji İle Benzer Bej Kireçtaşı Mostralarının Tespiti: Eğirdir Örneği..... 717-726 <i>Detection of Similar Beige Limestone Outcrops with Digital Geology: Eğirdir Example</i> Kubilay UYSAL, Yunus Emre YILMAZ	
The Effect of Synthesis Conditions on Calcium Silicate Bioceramic Materials 727-737 <i>Sentez Koşullarının Kalsiyum Silikat Biyoseramik Malzemelere Etkisi</i> Yasin ARSLAN, Erdal KENDÜZLER, Vahide Tuğçe ADIGÜZEL, Fatma TOMUL	
Uşak İlinde Depolanmış Buğdaylarda Bulunan Zararlı ve Yararlı Böcek Türleri ve Yaygınlıklarının Belirlenmesi..... 738-742 <i>Determination of Pest and Natural Enemies Species and Their Distributions on Stored Wheat in Uşak Province</i> Erdal ZENGİN, İsmail KARACA	
Effect of Silicon Application on Wheat Under Boron Stress 743-747 <i>Silisyum Uygulamasının Bor Stresi Altındaki Buğday Üzerindeki Etkisi</i> İbrahim Ertan ERKAN	
A Comparative Study: Blended Cements Containing Analcime and Clinoptilolite..... 748-758 <i>Karşılaştırmalı Bir Çalışma: Analsim ve Klinoptilolit İçeren Katkılı Çimentolar</i> Yasemin AKGÜN	
Otonom Araçlarda Navigasyon İçin Düşük Maliyetli, Taşınabilir ve 360° Görüş Alanına Sahip Yeni Bir 3B LIDAR Sisteminin Geliştirilmesi..... 759-769 <i>Development of A Low-Cost, Portable and 360° Field of View New 3D LIDAR System for The Navigation of Autonomous Vehicles</i> Ahmet KAĞIZMAN, Erdinç ALTUĞ	
İmar Planlarının Peyzaj Ekolojisi Yaklaşımı ile Değerlendirilmesi: Niğde Kenti Örneği 770-779 <i>Evaluation of Zoning Plans with Landscape Ecology Approach: The Case of Nigde City</i> Rifat OLGUN, Tahsin YILMAZ	
Hibrit Elektrokoagülasyon/Elektrooksidasyon Prosesleri ile Denim Ürün Üretim Atıksularının Arıtımı 780-786 <i>Treatment of Denim Product Manufacturing Wastewater by Hybrid Electrocoagulation/Electrooxidation Processes</i> Murat SOLAK	
Ordu ve Çevresinde Yayılış Gösteren <i>Trachystemon orientalis</i> (L.) G. Don (Boraginaceae) Türünün Bazı Mikromorfolojik Özellikleri ve Tüy yapısı..... 787-791 <i>Some Micromorphological Properties and Trichome Structure of Trachystemon orientalis (L.) G. Don (Boraginaceae) Species Distributed in Ordu Vicinity</i> Öznur ERGEN AKÇİN, Tuğba ÖZBUCAK, Şükran ÖZTÜRK	

Bilgisayarlı Tomografi Çekimlerinde Hastanın Yakın Çevresinde Radyasyon Dozu Ölçümleri.....	792-796
<i>Radiation Dose Measurements around Patient in Computed Tomography Imaging</i>	
Osman GÜNAY, Mustafa DEMİR	
4-Florobenzil Alkolün Konformasyon ve Orbital Etkileşimlerinin DFT Metodu ile Teorik Çalışması	797-804
<i>Theoretical Study of Conformational and Orbital Interactions of 4-Fluorobenzyl Alcohol by DFT Method</i>	
Nihal KUŞ, Saliha ILICAN	
İztuzu Plajı (Dalyan-Muğla) ve Çevresinin Florası.....	805-816
<i>Flora of İztuzu Beach (Dalyan-Muğla) and Its Surrounding</i>	
Ömer VAROL, Kenan AKBAŞ, Yeliz DEĞERLİ, Hediye AKTAŞ AYTEPE	
Vermikompostun Ayçiçeği (<i>Helianthus annuus</i> L.) Çeşitlerinin Fenolojik ve Morfolojik Özelliklerine Etkisi....	817-824
<i>The Effect of Worm Fertilizer on Phenological and Morphological Properties of Sunflower (<i>Helianthus annuus</i> L.) Cultivars</i>	
Volkan GÜL, Betül GIDIK, Ümit GİRSEL	
Türkiye'deki Feldspat Rezervlerinde Radyoaktivite Düzeyleri	825-830
<i>Radioactivity Levels of Feldspar Reserves in Turkey</i>	
Aydan ALTIKULAÇ	
SIP Diyalog Analitigi ve Ses Kaydı Ayrıştırılması Modeli.....	831-839
<i>SIP Dialogue Analytics and Voice Record Decomposition Model</i>	
Adnan OZSOY, Fatih ÖZDEMİR, Çağdaş KOPUZ	
Sales History-based Demand Prediction using Generalized Linear Models.....	840-849
<i>Genelleştirilmiş, Doğrusal Modeller Kullanılarak Satış Geçmişine Dayalı Talep Tahminlemesi</i>	
Başar ÖZENBOY, Selma TEKİR	
Numerical Solutions of Conformable Fractional Differential Equations by Taylor and Finite Difference Methods	850-863
<i>Conformable Kesirli Diferansiyel Denklemlerinin Taylor ve Sonlu Farklar Metodu ile Sayısal Çözümleri</i>	
Şuayip TOPRAKSEVEN	
E ⁵ ₂ Yarı-Öklid Uzayındaki Biharmonik Hiperyüzeyler.....	864-870
<i>Biharmonic Hypersurfaces in the Pseudo-Euclidean Space E⁵₂</i>	
Rüya YEGİN ŞEN	
Artificial Neural Network Techniques for the Determination of Condensation Nusselt Number in Horizontal Smooth Tubes	871-877
<i>Yatay Pürüzsüz Borularda Yoğuşmadaki Nusselt Sayısının Belirlenmesi için Yapay Sinir Ağ Teknikleri</i>	
Mustafa Kemal SEVİNDİR, Alişan GÖNÜL, Alican ÇEBİ, Hatice MERCAN	
Experimental Design of Reactive Extraction of Levulinic Acid Using Green Solvents	878-884
<i>Çevre Dostu Çözücüler Kullanarak Levulinik Asidin Reaktif Ekstraksiyonunun Deneysel Tasarımı</i>	
Aslı GÖK	
Effect of Fluorination Modification on Transfection Efficiency of Non-Viral Gene Carrier Systems Based on Chitosan	885-891
<i>Kitosan Esaslı Viral Olmayan Gen Taşıyıcı Sistemlerin Transfeksiyon Verimliliği Üzerine Florlama Modifikasyonunun Etkisi</i>	
Mehmet Koray GÖK	
Fatty Acid and Amino Acid Profiles in Some Dune Vegetation Species from Istanbul.....	892-903
<i>İstanbul'daki Bazı Kumul Bitkilerinde Yağ Asidi ve Amino Asit Profilleri</i>	
Samet TAÇ, Tamer ÖZCAN	
Optimization of the Immobilization Conditions of Horseradish Peroxidase on TiO ₂ -COOH nanoparticles by Box-Behnken Design.....	904-916
<i>Horseradish Peroksidaz Enziminin TiO₂-COOH Nanopartiküller Üzerine İmmobilizasyon Koşullarının Box Behnken Metodu ile Optimize Edilmesi</i>	
Selmihan SAHİN	
Diyarbakır'da Pamuk Alanlarından Toplanan <i>Tetranychus urticae</i> (Koch) (Acari: Tetranychidae) Popülasyonlarında Abamectin Duyarlılık Düzeyleri ile Esteraz ve GST Enzim İlişkileri.....	917-921
<i>Abamectin Susceptibility Levels and Esterase and GST Enzyme Relationships in <i>Tetranychus urticae</i> (Koch) (Acari: Tetranychidae) Populations Collected from Cotton Fields in Diyarbakır</i>	
Sibel YORULMAZ SALMAN, Emine BAYRAM ÖZATA	

- Genea lobulata, A New Hypogeous Ascomycete Record for Turkish Mycobiota 922-924
Genea lobulata, Türkiye Mikobiyotası İçin Yeni Bir Toprak Altı Askomiset Kaydı
Osman BERBER, Yasin UZUN, Abdullah KAYA
- Türkiye’de Üniversiteye Yerleşme Başarısının Bootstrap Örnekleme Yöntemi Kullanılarak Yapılan Hiyerarşik Kümeleme Analizi ve İki Yönlü Kümeleme Analiziyle İncelenmesi 925-935
The Analysis of the Success of University Placement in Turkey with Hyerarchical Cluster Analysis and Biclustering Analysis Done by Using Bootstrap Sampling Method
Tuğba TUĞ KAROĞLU, Hayrettin OKUT
- Olea europaea* L. Polenlerinin Aydın, Manisa ve Muğla Atmosferindeki Dağılımları..... 936-942
The Distribution of Olea europaea L. Pollen in the Atmospheres of Aydın, Manisa and Muğla
Ulaş UĞUZ, Aykut GÜVENSEN
- Flexible Beacon Design For 60 GHz Wireless Personal Area Networks 943-947
60 GHz Kablosuz Kişisel Ağlar İçin Esnek Kılavuz İşaret Tasarımı
Tunçer BAYKAŞ
- Bozburun Yarımadası (Marmaris-Muğla) Florasına Katkılar 948-953
Contributions to The Flora of Bozburun Peninsula (Marmaris-Muğla)
Kenan AKBAŞ, Ömer VAROL
- Hızlı Soğutma Sürecinde Dörtlü $Zr_{48}Cu_{36}Ag_8Al_8$ İri Hacimli Metalik Camının Atomik Yapısının Gelişimi 954-962
The Evolution of Atomic Structure of the $Zr_{48}Cu_{36}Ag_8Al_8$ Bulk Metallic Glass in the Rapid Cooling Process
Murat ÇELTEK, Sedat ŞENGÜL, Ünal DÖMEKELİ
- Loratadin ve Desloratadin’in İyonlaşma Sabitlerinin HPLC Yöntemi ile Tayini 963-969
Determination of Ionization Constants of Loratadine and Desloratadine by HPLC Method
Dilara BAŞAT DERELİ, Yasemin TEKİN KOCABAY
- Geraghty Contractions in Ordered Uniform Spaces 970-973
Sıralı Düzgün Uzaylarda Geraghty Büzülmeler
Vildan OZTURK
- Büyükkuşluk Barajı’nda Bulamaç Hendeği Yöntemi ile Geçirimsizlik Perdesi Uygulaması ve Sızma Analizi 974-980
Application and Seepage Analysis of Cutoff Wall with Slurry Trench Method in Buyukkuşluk Dam
Eda Nur ÇAKIR, Yeşim Sema ÜNSEVER
- Artvin Çoruh Üniversitesi Yerleşkelerine Gelen Şebeke Sularının Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Araştırılması 981-991
Investigation of Some Physical and Chemical Properties of Network Water from Campuses of Artvin Çoruh University
Kazım Onur DEMİRARSLAN, Serden BAŞAK
- Modern Kontrol Yöntemleri ile Bulanık Mantık Temelli Oda Sıcaklık Kontrolü..... 992-999
Fuzzy Logic Based Room Temperature Control with Modern Control Methods
Mustafa Fatih TOSUN, Ahmed Aycan GENÇKAL, Ramazan ŞENOL
- Çumra- Konya Bölgesindeki Yüksek Genlikli Gravite Anomalilerine Neden Olan Yapıların Araştırılması..... 1000-1005
Investigation of The Structures Causing High Gravity Anomalies in Çumra-Konya Region
Ezgi ERBEK, M. Nuri DOLMAZ
- Kağıt ve Kağıt Ürünleri Üretimi ve Gayri Safi Yurt içi Hasılanın Elektrik Enerjisi Tüketimine Etkisi 1006-1012
The Effect of Production of Paper and Paper Products and Gross National Product on Electricity Consumption
Özlem AKAY
- Yeşil Yeni Düzen ve Yeşil Büyüme Bağlamında Kayseri, Sakarya, Hatay ve Samsun Örnekleri..... 1013-1031
The Cases of Kayseri, Sakarya, Hatay and Samsun Provinces in The Context of Green New Deal and Green Growth
Kübra YILDIRIM ÖZCAN

Bir Hidroksiazoz Bileşiği Kullanılarak Gerçek Örneklerde Nikelin Eser Miktarlarının Spektrofotometrik Tayini

Tufan GÜRAY*¹ 

¹Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 26480, Eskişehir, Türkiye

(Alınış / Received: 12.06.2019, Kabul / Accepted: 19.09.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 15.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Nikel,
Spektrofotometrik tayin,
2,3,4,6/-tetrahidroksi-3/-
sülfoksiazobenzen,
THSA

Özet: Bu makalede, nikel tayini için, herhangi bir ön deriştirme işlemi uygulamadan, pH 5,5 (5-6) 'da 2,3,4,6/-tetrahidroksi-3/-sülfazobenzen (THSA) ile şelat oluşturarak seçici ve duyarlı bir spektrofotometrik yöntem önerilmiştir. Metal ligand oranı 1: 1 olan kompleksin, 485 nm'de, molar absorplama katsayısı $1,60 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹'dir. Kompleks bileşik 3 saat kararlılığını korumaktadır. Ayrıca, 50 °C'ye kadar bozulmadan kalır. Geliştirilen yöntem 0,040-2,348 µg mL⁻¹ Ni (II) tayin aralığında Beer'in kanununa uyar. Toprak alkali elementler, alkalın elementler, nadir toprak elementler, halojenürler, fosfatlar, askorbik asit ve katyonlar nikel tayini engellemez. Önerilen yöntem hızlı ve basittir ve nikel tayini için sertifikalı alaşımlara ve çevre suyu örneklerine kolayca uygulanabilir.

Spectrophotometric Determination of Trace Amount of Nickel in Real Samples by Using Hydroxyazo Compound

Keywords

Nickel,
Spectrophotometric
determination,
2,3,4,6/-Tetrahydroxy-3/-
sulphoazobenzene,
THSA

Abstract: In this article, a selective and sensitive spectrophotometric by chelating with 2,3,4,6/-tetrahydroxy-3/-sulfoazobenzene (THSA) at pH 5.5 (5-6) without applying any preconcentration process for nickel determination method is proposed. A selective and sensitive spectrophotometric method has been proposed for the determination of nickel by forming chelate at pH 5.5 (5-6) with 2,3,4,6/-tetrahydroxy-3/-sulfoazobenzene (THSA). Molar absorptivity of the complex having metal ligand ratio of 1:1 is 1.60×10^4 L mol⁻¹ cm⁻¹ at 485 nm. The complex compound is stable for 3 hours. Furthermore, it is stable up to 50 °C. The developed method obeys Beer's law for 0.040-2.348 µg mL⁻¹ Ni(II). Earth alkaline elements, alkaline elements, rare earth elements, halides, phosphates, ascorbic acid and cations do not interfere nickel determination. The proposed method is rapid and simple, and it can be easily applied on certificated alloys and environmental water samples for determining nickel.

1. Giriş

Biyolojik öneme sahip olan nikel, insan beslenmesinde önemli bir iz elementtir. Nikel, bitkiler ve bazı evcil hayvanlar için çok önemli olan üreaz enziminin yapısında bulunan element olması [1] nedeniyle bunların insanlar tarafından tüketilmesinin sonucu olarak önem kazanmaktadır. Nikel, elektro kaplamada, Ni-Cd pillerin imalatında, ark kaynağı çubuklarında, boya pigmentlerinde, seramik, cerrahi ve dental protezlerde, manyetik bantlarda ve bilgisayar bileşenlerinde ve nikel katalizörlerinde yaygın olarak kullanılır [2].

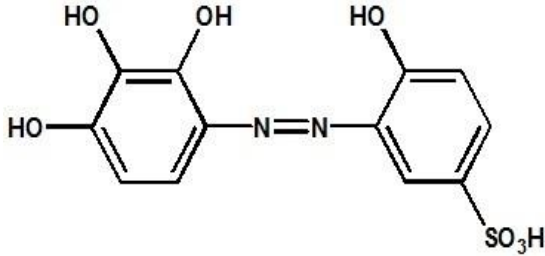
Nikel içeren ürünlerin fazla tüketimi, nikel ve bileşenlerinin üretimi, kullanımı ve imhasında oluşan çevre kirliliği kaçınılmazdır. İnsanlar solunum yoluyla, ağız yoluyla, içme sularıyla, bazı gıdaların tüketimiyle veya sigara içilmesiyle nikel maruz kalabilir. Bu durum, nikel alerjisi, akciğer kanseri, gırtlak kanseri ve böbrek hastalıkları gibi önemli rahatsızlıklara yol açmaktadır[3].

Nikelin insan ve çevreye karşı sözü edilen bu etkilerinden dolayı tayini için yeni yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yöntemlerden en kolay, en kısa sürede sonuç veren, en ucuz olan ve uzman gerektirmeyenlerinden biri olan

*İlgili yazar: tufanguray@gmail.com

UV-görünür bölge spektrofotometresi yöntemidir. Bu cihaz ile yapılan katyon tayinlerinde kullanılan ligandların tayini yapılacak katyona seçici ve hassas olması temel hedeflerdendir. Bu sebeptendir ki, bu çalışmada nikel tayini için uygun bir ligand yardımıyla yeni bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Nikel için geliştirilen yöntemlerde suda çözünürlüğü yüksek, geniş pH aralıklarında (özellikle asidik bölgede) kompleks oluşturabilen, seçiciliği yüksek, görünür bölgede absorpsiyon veren, eser miktarlardaki tayini için düşük gözlenebilme sınırı sağlayan ligandlara ihtiyaç duyulmaktadır. Nikel iyonunun ara asit olması, azotun da bir ara baz olması nedeniyle nikel azotlu ligandlarla kompleksleşme yatkınlığındadır [4]. Bu kapsamda nikel tayini için bir hidroksiazoo boyar madde olan 2,3,4,6/-tetrahidroksi-3/-sülfoksiazobenzen (THSA) [5] (Şekil 1) kullanılmıştır.



Şekil 1. 2,3,4,6/-tetrahidroksi-3/-sülfoksiazobenzen (THSA)

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan kimyasal ve cihazlar

Standart nikel çözeltisi (ICP 1000mg/L, CertiPUR®, Merck) stok çözelti olarak kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan nikel çözeltileri, bu stok çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlanmıştır. Literatürdeki [5] gibi sentezlenmiş olan, 2,3,4,6/-tetrahidroksi-3/-sülfoksiazobenzen (THSA) ligandının 500 mL'lik stok çözeltisi 0,1653 ± 0,0005 g tartılıp gerekli hacimde çözülmesiyle hazırlanmıştır.

Sigma Aldrich tarafından tedarik edilen referans nikel esaslı iki alaşıma (sertifika değerleri nikel/bakır alaşımı, BCBF5693V-51870, %: Ni, 66,58; Cu, 30,48; Pb, 0,0134; Mg, 0,035; Al, 0,086; Ti, 0,063; Nb, 0,156; Co, 0,029; Mo, 0,023; Cr, 0,073; Fe, 1,24; Mn, 1,00; P, 0,0054; S, 0,0069; Si, 0,293; C, 0,0051 ve alüminyum/nikel alaşımı, 72240, %: Al:50; Ni:50) nikel tayini için uygulanmıştır.

Bölgesel çeşme sularında nikel tayini yapılmıştır. Spektrofotometrik ölçümler Unicam 2-UV Spectrometer Double Beam UV-Visible spektrofotometrisi ile yapılmıştır. Bu ölçümlerde 1,00 cm'lik ışık yollu kuvartz hücreler kullanılmıştır. pH ölçümleri için Orion 720 A marka pH-metre ve Orion marka 71-03 model cam elektrot kullanılmıştır. Yöntemin karşılaştırması için Perkin Elmer (USA) marka, dört oyuk katot lamba bölmesi olan, AAnalyst

400 model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılmıştır. Nikel tayini için cihaz; dalga boyu 232 nm, yarık aralığı 1,8/1,35, lamba akımı 30 mA, yanıcı gaz asetilen (2,34 L/dk) ve yakıcı gaz olarak hava (10,00 L/dk) ayarlanmıştır.

2.2. Genel yöntem

25 mL'lik balon joje içine tayin aralığında (0,040-2,348 µg mL⁻¹) olacak şekilde nikel çözeltisinden alınmıştır. Üstüne 2,5 mL 1,0×10⁻³ mol L⁻¹ (son derişim 10,0×10⁻⁵ M) THSA çözeltisi eklenmiştir. Balon jolenin kalibrasyon çizgisine kadar pH' 5,5 olan tampon çözelti ile tamamlanmıştır. Son olarak, hazırlanan bu çözelti 1 cm 'lik kuvars UV küvetin içine alınıp, 485 nm'de köre karşı ölçüm alınmıştır.

2.3. Yöntemin analitik uygulamaları

2.3.1. Nikel içerikli alaşımlara uygulaması

0,1005±0,0005 g tartılan alaşım örnekleri, 15 mL kral suyu ile çözülmüştür. Çözelti kuruyuncaya kadar ısıtılmıştır. Bu kalıntıya 5 mL HCl asit eklenerek tekrar kuruyuncaya kadar ısıtılmıştır. Devamında kalıntı, 100 mL de iyonize suda çözülmüş [6] ve tayin için kullanılmıştır.

2.3.2. Su örneklerine uygulaması

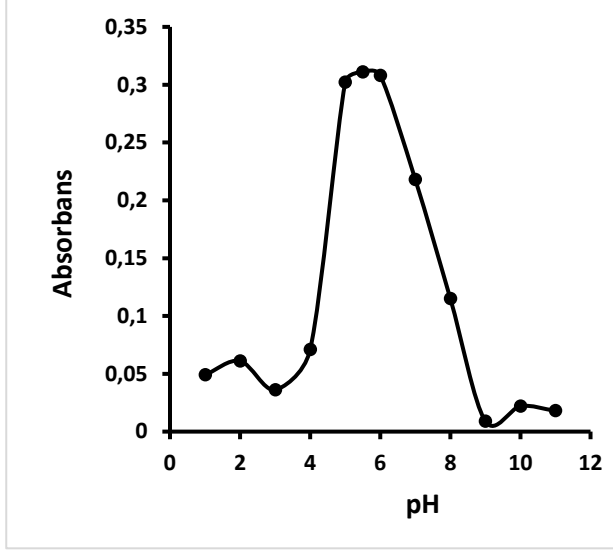
250 mL nehir suyu veya kaynak suyu bir beher içine alınmış üstüne 30 mL derişik HNO₃ ve 10 mL H₂O₂ (% 30'luk) organik bileşiklerin uzaklaştırılması için eklenmiştir [7]. Suyun hacminin onda birine düşene kadar ısıtılmıştır. Numunelerin pH'ının istenen değere ayarlanmasından sonra, spektrofotometrik tayin, genel yöntemde (Bölüm 2.2) tarif edildiği gibi yapılmıştır.

3. Bulgular

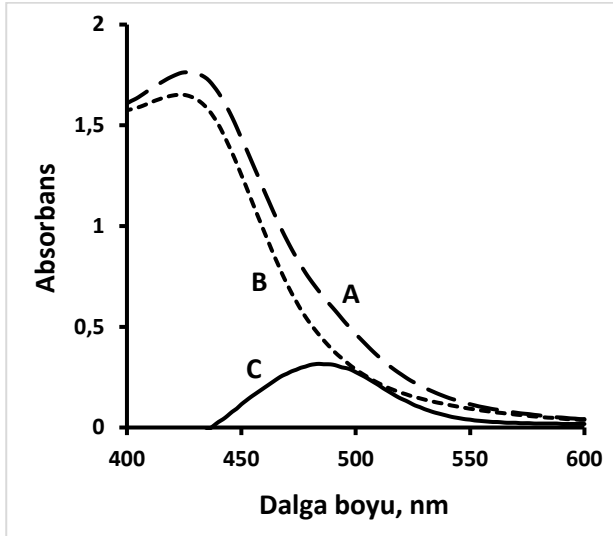
3.1. pH etkisi

THSA ligandının nikel ile oluşturduğu kompleks bileşiğin absorpsiyonunun pH'a ve dalga boyuna göre değişimi incelenmiştir. Bu amaçla kompleksin pH 1'den 11'e kadar hazırlanmış olan tampon çözeltiler içindeki absorpsiyonları ölçülmüştür. 25 mL'lik ölçü balonuna 5,0×10⁻⁴ M'lik nikel çözeltisinden 1 mL konulup (son derişim 2,0×10⁻⁵ M) üzerine 2,5 mL 1,0×10⁻³ M ligand (son derişim 10,0×10⁻⁵ M) eklendikten sonra, pH'ı ayarlı tampon çözeltiler ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH ayarları yapılmıştır. Karşılaştırma standardı olarak önce suya karşı ve sonrasında standart ligand çözeltisine karşı ölçümler yapılmıştır. Ligand karşılaştırma standardı hazırlanırken 2,5 mL ligand çözeltisi, uygun tampon çözeltisi ile 25 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Aynı işlemler diğer tampon çözeltileri kullanılarak tekrar edilmiştir. Ligandın suya karşı, kompleks çözeltisinin suya karşı ve kompleks çözeltisinin ligand karşılaştırma

standardına karşı ölçümleri alınmıştır. Bu işlemler sonucunda kompleks oluşum pH'nın 5-6 yani 5,5 olarak alınmıştır. Komplekslerin pH'a bağlılığı Şekil 2'de verilmiştir. Bu pH'da gözlenen spektrumdaki kompleksin optimum dalga boyu da 485 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 3).



Şekil 2. THSA-Ni kompleksine pH etkisi $C_{\text{Nikel}}=2,0 \times 10^{-5}$ M, $C_{\text{THSA}}=10,0 \times 10^{-5}$ M, $l=1$ cm.



Şekil 3. THSA-Ni kompleksinin suya karşı (A), liganda karşı (C) ve THSA ligandının suya karşı (B) UV-görünür bölge spektrumları; pH: 5,5 $C_{\text{Nikel}}=2,0 \times 10^{-5}$ M, $C_{\text{THSA}}=10,0 \times 10^{-5}$ M, $l=1$ cm.

3.2. THSA ligand konsantrasyonunun etkisi

Artan miktarlarda THSA ligandı nikel çözeltisine eklendiğinde, nikel-THSA kompleksinin absorbans değerleri artmaya başlamıştır. THSA'nın son derişimi $10,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} ve üzeri derişimlerinde 485 nm'deki absorbans değerlerinin değişmeden kaldığı gözlenmiştir. Böylece, optimum ligand konsantrasyonu $10,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} olarak kullanılmıştır.

3.3. Ni-THSA kompleks oluşumuna sıcaklık ve zamanın etkisi

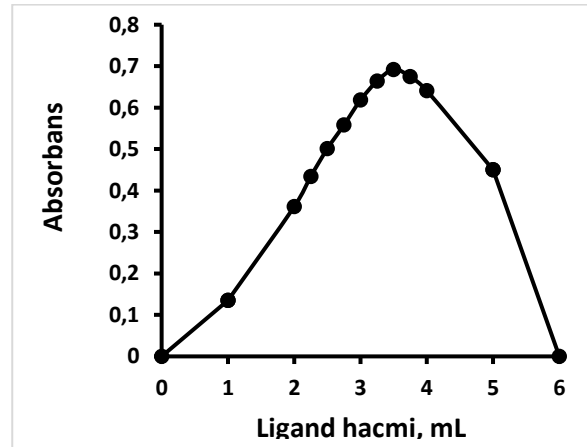
Kompleks bileşik hazırlandığı anda oda sıcaklığında absorbansı ölçülmüştür. Çeşitli zaman aralıklarında tekrar ölçüm alındığında absorbansın en az 3 saat sabit kaldığı gözlenmiştir. Aynı şekilde kompleks bileşik hazırlandığı anda oda sıcaklığında absorbans ölçülmüştür. Sıcaklık artırılarak farklı sıcaklıklara kadar su banyosunda ısıtılıp tekrar oda sıcaklığına soğutulan kompleks bileşiklerin absorbansları tekrar ölçülmüştür. Absorbansların 50 °C'ye kadar değişmediği ($\Delta A = \pm 0,03$), kompleks bileşiklerin bu sıcaklığa kadar dayanıklı oldukları gözlenmiştir. 50 °C sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda komplekslerin absorbansları azalmıştır.

3.4. Kalibrasyon eğrisinin belirlenmesi

Optimum koşullarda, kalibrasyon eğrisini çizmek için farklı derişimler deki nikel çözeltilerinden alınıp üzerine $1,0 \times 10^{-3}$ M ligand çözeltisinden 2,5 mL (son derişim $10,0 \times 10^{-5}$ M) konulup, pH 5,5 tamponu ile 25 mL'ye seyreltilmiştir. Çözeltilerin absorbansları karşılaştırma standardı olarak ligand çözeltisi alınarak ölçülmüştür. Her ölçüm beş defa tekrarlanmıştır. Bu ölçümlere göre tayin aralığı 0,040-2,348 $\mu g mL^{-1}$ dir. Molar absorplama katsayısı $1,60 \times 10^4$ $L mol^{-1} cm^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon doğrusunun denklemi de $Abs = 0,2204C + 0,0091$ ($R^2=0,9990$) olarak bulunmuştur.

3.5. Kompleks stokiyometrisinin belirlenmesi

Oluşturulan Ni(II) iyonlu THSA kompleks bileşiğinin stokiyometrisinin belirlenmesinin için Job Yöntemi (izomolar seriler) kullanılmıştır. Bu yöntemde metal-ligand hacimleri toplamı sabit kalacak şekilde farklı oranlarda alınan $1,0 \times 10^{-3}$ M ligand ve $1,0 \times 10^{-3}$ M nikel çözeltileri 25 mL'lik bolon jode pH 5,5 tamponu ile seyreltilerek optimum koşullarda ölçümler alınmıştır. Bu sonuçlara göre kompleks stokiyometrisi M:L = 1:1 olduğu görülmüştür (Şekil 4).



Şekil 4. THSA-Ni kompleksinin Job yöntemi ile kompleks stokiyometrisinin belirlenmesi. 485nm, $l=1$, pH=5,5, $C_{\text{THSA}} = C_{\text{Nikel}} = 1,0 \times 10^{-3}$ M.

3.6. Bozucu etki yapan türlerin incelenmesi

Yöntemin seçiciliği incelenirken, tayin aralığında kalacak şekilde nikel derişimi kullanılarak optimum şartlarda kompleksin absorpsiyonu ölçülmüştür. Daha sonra bozucu etki yapan iyonik ve moleküler türler ortama eklenerek pH ayarı yapılmış ve ölçümler alınmıştır. Kalay (SnCl₂) dışında, katyonlar genel olarak, nitrat ve sülfat tuzlarından, anyonlarda sodyum ve potasyum tuzlarından hazırlanmıştır. Bu tuzların 1000'lik ppm stok çözeltilerinden reaksiyon ortamına, çeşitli miktarlarda ilaveler yapılmıştır. Nikelin yanına, azalan miktarlardaki bozucu etki yapan türlerin ayrı ayrı ilavesine bağlı olarak, kompleksleşme sonucu ölçülen absorpsiyon değerleri ile tek başına nikelin ligand ile oluşturduğu kompleksin ölçülen absorpsiyon değeri arasında $\Delta A_{\max} = \pm 0,05$ olacak şekilde bir aralık belirlenerek, bu türlerin bozucu etki yapma yapmadıkları belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Bazı türlerin kompleks oluşumuna etkileri, $\Delta A_{\max} = \pm 0,05$ (Alınan Ni²⁺ miktarı 1,174 $\mu\text{g mL}^{-1}$ dir.)

Bozucu etki yapan türler	Bozucu etki yapma sınırı ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Cl ⁻	1:1000
Br ⁻	1:1300
I ⁻	1:2700
F ⁻	1:6100
SO ₄ ²⁻	1:1500
AsO ₂ ⁻	1:1000
B ₄ O ₇ ²⁻	1:650
HPO ₄ ²⁻	1:1000
C ₂ O ₄ ²⁻	1:650
NaF	1:5100
NH ₄ F	1:6100
Tiyoüre	1:2000
SCN ⁻	1:1700
Tartarik asit	1:1000
Üre	1:1700
Fe ³⁺ + NaF ^a	1:5
Al ³⁺ + NaF ^a	1:20
Cu ²⁺ + Na ₂ S ₂ O ₃ ^b	1:30
Cd ²⁺ + Na ₂ S ₂ O ₃ ^b	1:100
Ca ²⁺	1:100
Sr ²⁺	1:1300
Mn ²⁺	1:15
Cr ²⁺	1:15
Pb ²⁺	1:65
Bj ³⁺	1:15
Hg ²⁺	1:2
Sn ²⁺	1:10
Na ⁺	1:5000
K ⁺	1:5000
NH ₄ ⁺	1:600
S ₂ O ₃ ²⁻	1:16

3.7. Geliştirilen yöntemin gerçek örneklerle uygulaması

Geliştirilen spektrofotometrik yöntem standart nikel alaşımlarına ve bölgesel su örneklerine başarı ile uygulanmıştır.

Bu yöntem, nikel bazlı (nikel/bakır alaşımı, BCBF5693V-51870 ve alüminyum/nikel alaşımı,

72240) standart alaşım numunelerinde nikel (II) içeriğinin belirlenmesi için de uygulanmıştır. Her bir çözeltilerin uygun miktarları alınıp bölüm 2.2. deki "Genel Yöntem" kullanılarak nikel (II) tayini için uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar, Tablo 2'de verilmiştir.

Uygun miktarlarda alınan su örnekleri, bu yöntem ile geliştirilen spektrofotometrik nikel tayinine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar atomik absorpsiyon spektrometrisi ile bulunan sonuçlar ile karşılaştırılmıştır (Tablo 3).

Tablo 2. Nikel esaslı alaşım örneklerinde nikelin spektrofotometrik tayini (n=5, %95 G.S.)

Örnek	Sertifika değeri, Ni (%)	Bulunan Ni (%) değeri, $\bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$	S.S., (s)	B.S.S. ^a , % $\frac{S}{\bar{X}} \times 100$
Ni/Cu alaşımı	66,58	66,26 ± 0,21	0,18	0,27
Ni/Al alaşımı	50,00	50,62 ± 0,62	0,54	1,07

Tablo 3. Su örneklerinde nikelin geliştirilen UV-görünür spektrofotometrik yöntem ve atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) ile tayinin karşılaştırılması

Örnek	Geliştirilen UV-Gör. Spek. Yöntemi (n=5, %95 G.S.)	AAS yöntemi (n=5, %95 G.S.)
Nehir suyu	\bar{X} ($\mu\text{g mL}^{-1}$) S.S., (s) B.S.S. ^a , % G.S.(p = 0.05) ^b	0,561 0,009 1,604 0,496 ± 0.013
Kuyu suyu	\bar{X} ($\mu\text{g mL}^{-1}$) S.S., (s) B.S.S. ^a , % G.S.(p = 0.05) ^b	0,922 0,005 0,523 0,922 ± 0.006

$$^a \text{B. S. S.} = \frac{S}{\bar{X}} \times 100$$

$$^b \%95 \text{ G.S.} = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

4. Tartışma ve Sonuç

Yeni bir UV-Görünür spektrofotometrik nikel tayini yöntemi geliştirilmiştir. Nikel derişiminin 0,040-2,348 $\mu\text{g mL}^{-1}$ olduğu tayin aralığında yöntem Lambert-Beer yasasına uygunluk göstermiştir. Ni-THSA kompleksinin molar absorpsiyon katsayısı (M:L; 1:1) $1,60 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen bu yeni yöntemin nispeten seçici ve hassas olduğu gözlenmiştir. Yöntemin seçiciliği için kullanılan yabancı iyon türlerinden büyük bir kısmının, geliştirilen yöntemle etki etmediği belirlenmiştir. Bu çalışmada, THSA ligandı ile yapılan tayinde, herhangi bir ön ayırma tekniği kullanılmamıştır. Yöntemin seçiciliği ve hassasiyetini arttırmak için herhangi bir yüzey aktif maddeye ihtiyaç duyulmamıştır. Geliştirilen yöntemin karşılaştırılması son birkaç yıldaki benzer çalışmalar dikkate alınarak Tablo 4'te verilmiştir. Sonuç olarak, önerilen yöntemin nikel tayini için basit, tekrarlanabilir, kolay ve hassas olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca, geliştirilen bu yeni yöntem, nikelin

tayini için sertifikalı alışımlara ve su örneklerine başarıyla uygulanabilmiştir. Bu bakımdan literatürdeki çalışmalara alternatif olarak kolaylıkla kullanılabilir olması sağlanmıştır.

Tablo 4. Son bir kaç yılda literatürde bildirilen nikelin spektrofotometrik tayin yöntemlerinin bazı özelliklerinin karşılaştırılması

Reaktif	pH	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Tayin aralıkları ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Yöntemlerin dikkat çekici noktaları	Kaynak
5-metil-2-asetilfuran-4-metil-3-tiosemikarbazone (5-MAFMT)	9,5	1,87×10 ⁴	0,060-0,600	1-Yüksek pH nedeniyle katyonların çökme riski var.	[8]
Nikotinohidroksamik asit (NHA)	9,0	1,37×10 ⁴	0,430-8,560	1-Yüksek pH nedeniyle katyonların çökme riski var. 2-Hassasiyeti arttırmak için yüzey aktif madde kullanılmıştır.	[9]
N, N'-bis(4-metoksisalisiliden) etilendiamin	-	0,65×10 ⁴	0,250-1,500	1-Yöntemin hassasiyeti düşüktür. 2-Kompleks ortamında çözücü olarak n-hekzan ve aseton karışımı kullanılmıştır.	[10]
N'-(2-hidroksibenzilidene)-3-(4-olilpiperazin-1-yl) propanehidrazide (HTP)	9,0	0,72×10 ⁴	1,170-12,910	1-Yüksek pH nedeniyle katyonların çökme riski var. 2-Yöntemin hassasiyeti düşüktür.	[11]
4-hidroksi-3-thiolbenzoic asit (HTBA) ve difenilguanidinden (DPG)	4,2-5,8	3,35×10 ⁴	0,100-12,000	1-Kompleks oluşumu için ikili ligand karışımı kullanmışlardır.	[12]
1-[[5-benzil-1,3-tiyazol-2-il]diazenil]naftalen-2-ol (BnTAN)	5,5	1,56×10 ⁴	0,006-0,073	1-Ligand çözücüsü olarak etanol kullanılmıştır. 2-Yüzey aktif madde kullanılarak ekstraksiyon yapılmıştır.	[13]
2,3,4,6/-tetrahidroksi-3/-sülfoksiazobenzen (THSA)	5,5	1,60×10 ⁴	0,040-2,348	1-Asidik bölgede analiz. 2-Ligand çözücüsü sudur. 3-Herhangi ekstraksiyon işlemi gerektirmez.	Yeni Yöntem

Kaynakça

- [1] Zerner, B., 1991. Recent advances in the chemistry of an old enzyme, ureas, *Bioorganic Chemistry*, 19, 116-131.
- [2] Merian, E., Anke, M., Stoppler, M. 2004. Elements and their compounds in the environment. WILEY VCH Weinheim, 116 s.
- [3] Kasprzak, K.S., Sunderman, F.W., Salnikow, K. 2003. Nickel carcinogenesis. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 533 (1-2), 67-97.
- [4] Tunalı, N.M., Özkar, S. 1997. Anorganik kimya, Gazi Üniversitesi Yayın No: 185, İkinci Baskı, Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, Türkiye, 250 s.,
- [5] Güray, T., Öğretir C., Gedikbey, T., Hüseyinli, A. A. 2011. Synthesis and spectrophotometric determination of acidity constants of 2,3,4,6/-tetrahydroxy-3/-sulfoazobenzene and their use in determination of aluminum. *Turkish Journal of Chemistry*, 35, 291-305.
- [6] Ramachandriah, C., Kumar J. R., Reddy, K. J., Narayana, S. L., Reddy A. V. 2008. Development of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel(II) from environmental matrices using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone. *Journal of Environmental Management*, 88(4),729-736.
- [7] Ghaedi M. 2007. Selective and sensitized spectrophotometric determination of trace amounts of Ni(II) ion using -benzyl dioxime in surfactant media. *Spectrochimica Acta Part A*, 66(2), 295-301.
- [8] Weldeabzgi, A., Reddy, D. N., Mekonnen, K. N. 2017. Spectrophotometric determination of nickel(II) in soil and standard alloy samples using 5-methyl-2-acetyl-furan-4-methyl-3-thiosemicarbazone (5-MAFMT). *Journal Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 48(4), 439-448.
- [9] Muthuselvi, R. 2017. Determination of nickel (II) by spectrophotometry in micellar media. *Pharmaceutical Analytical Chemistry: Open Access*, 3(3), 1-4.
- [10] Tokay, F. 2017. Development of UV-Vis. spectrophotometric method for rapid nickel determination in original oil matrix. *Süleyman Demirel University Journal of Natural and Applied Sciences*, 21(2), 332-337.
- [11] Ravichandran, C., Benzil, D., Ramachandriah C., Chandrasekha K. B. 2015. Extraction and spectrophotometric determination of nickel in water, alloys and edible oil samples.

- International Journal of Bioassays, 4(11), 4468-4472.
- [12] Zalov, A. Z., Kuliev, K. A., Shiraliev, S.M., Askerova, Z. Q. 2018. Extraction spectrophotometric study on the complex formation in the nickel (II)- 4-hydroxy-3-thiolbenzoic acid - diphenylguanidine system, Indo American Journal Of Pharmaceutical Sciences, 5(12), 15681-15689.
- [13] Bazel, Y., Tupys, A., Ostapiuk, Y., Tymoshuk, O., Matyichuk, V. 2017. A green cloud-point microextraction method for spectrophotometric determination of Ni(II) ions with 1-[(5-benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazonyl]naphthalene-2-ol. Journal of Molecular Liquids, 242, 471-477.

Termal ve Kimyasal Önışlemlerin Atıksu Çamuru ve Şeker Pancarı Küspesi Karışımından Biyogaz Eldesindeki Etkilerinin Belirlenmesi

Burak PEKER^{ID}, Filiz DADAŞER ÇELİK^{ID}

Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Müh. Bölümü, 38280, Kayseri, Türkiye

(Alınış / Received: 05.12.2018, Kabul / Accepted: 06.11.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler
Biyogaz,
Kimyasal önışlem,
Termal önışlem,
Şeker pancarı küspesi,
Arıtma çamuru

Özet: Bu çalışmada, evsel atık suların arıtılması sonrası oluşan arıtma çamuru ve şeker fabrikalarından atık olarak çıkan şeker pancarı küspesi kullanılarak biyogaz üretim düzeyleri incelenmiştir. Bu maddelerden biyogaz üretim veriminin artırılması için termal ve kimyasal önışlemlerin etkileri değerlendirilmiştir. Çalışmada 30 gün süreyle mezofilik şartlarda anaerobik işlem uygulanmış, biyogaz üretim düzeyleri ve biyogaz içindeki metan oranları ölçülmüştür. Önışlem uygulanmamış şeker pancarı küspesinden metan üretim düzeyleri 84 L/kg UKM (uçucu katı madde) olarak gerçekleşirken, önışlem uygulanmamış arıtma çamuru 67 L/kg UKM düzeyinde metan üretmiştir. Şeker pancarı küspesi ve arıtma çamuru birlikte hammadde olarak kullanıldığında ise metan üretim düzeyi 103 L/kg UKM olarak gerçekleşmiştir. Şeker pancarı küspesi ve arıtma çamuru karışımlarına termal ve kimyasal (O₃ ve NaOH) ön işlemler uygulanmıştır. Termal ön işlemlerli karışımın metan üretim düzeyi 116 L/kg UKM, NaOH ile önışlem uygulanmış karışımın metan üretim düzeyi 99 L/kg UKM ve ozon ile önışlem uygulanmış karışımın metan üretim düzeyi ise 133 L/kg UKM olarak gerçekleşmiştir. Sonuç olarak, kimyasal ve termal önışlemlerin atıklardan biyogaz eldesini artırdığı tespit edilmiştir. Hammaddelere uygulanan önışlemler organik maddenin daha kolay bozunabilir hale gelmesini sağlamış, böylece daha yüksek biyogaz üretimi gerçekleşmiştir.

Determination of the Effects of Thermal and Chemical Pretreatment on Biogas Production from Sewage Sludge and Sugar Beet Pulp

Keywords
Biogas,
Chemical pretreatment,
Thermal pretreatment,
Sugar beet pulp,
Wastewater sludge

Abstract: In this study, biogas production from sugar beet pulp and sewage sludge was examined. In order to increase the efficiency of biogas production from these materials, the effects of thermal and chemical pretreatments were evaluated. During the study, anaerobic treatment was carried out under mesophilic condition for 30 days. Biogas production levels and methane contents in biogas were measured daily. The sewage sludge produced methane at the level of 67 L/kg VS (volatile solids) without pretreatment, while the methane production from the sugar beet pulp without pretreatment was 84 L/kg VS. When sugar beet pulp and wastewater sludge were used together as raw materials, the production level of methane was 103 L/kg VS. Thermal and chemical (O₃ and NaOH) pretreatments were applied to sugar beet pulp and sewage sludge mixtures. The methane production level of the mixture with thermal pretreatment was 116 L/kg VS, the methane production level with basic pretreatment with NaOH was 99 L/kg VS and the methane production level of the mixture subjected to ozone pretreatment was 133 L/kg VS. As a result, chemical and thermal pretreatments were found to increase biogas production from waste materials. Pretreatments applied to raw materials converted the organic material to more degradable forms and higher biogas yields were obtained.

1. Giriş

Artan enerji ihtiyacı ve tükenmekte olan fosil yakıtlar yenilenebilir enerjiye olan ilgiyi arttırmıştır. Enerji günümüzde büyük oranda fosil yakıtlardan sağlansa da, gelecekte yenilenebilir enerji kaynaklarına

yönelmek bir gereklilik haline gelecektir. Bu enerji kaynaklarından biri de biyogazdır.

Biyogaz organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından havasız ortamda parçalanması sonucu ortaya çıkan, bileşiminde %50-%80 metan (CH₄) ve

%20-%50 karbondioksit (CO₂) ve eser miktarda hidrojen sülfür (H₂S), hidrojen (H₂), karbon monoksit (CO), ve azot (N₂) bulunduran, yanıcı bir biyolojik süreç ürünüdür [1,2]. Biyogaz üretimi üç aşamada gerçekleşir [3]. Birinci aşama olan hidrolizde karmaşık yapılı organik maddeler (karbonhidrat, protein, yağlar) enzimler yardımıyla bakteriler tarafından basit şekerler, gliserin, amino asit, yağ asitleri ve çözülebilir uçucu organik maddelere dönüştürülür. İkinci aşama olan asit üretimi aşamasında asetojenik bakteri grupları tarafından hidroliz sonucu açığa çıkan uçucu organik maddeler karbondioksit, asetik asit, uçucu yağ asitleri ve hidrojene dönüştürülür. Son aşama olan metan üretimi aşamasında ise CH₄ oluşturan bakteriler tarafından CO₂ ve H₂ ve asetik asit kullanılarak CH₄ ve CO₂ oluşturulmaktadır.

Biyogaz üretiminde çeşitli organik maddeler (hububat atıkları, mısır, şeker pancarı yaprakları, yabani otlar, organik yapılı katı atıklar, hayvansal atıklar ve arıtma çamurları gibi) kullanılmaktadır [4, 5]. Evsel nitelikli arıtma çamuru bu malzemeler arasında hakkında en fazla çalışma yapılan maddeler arasındadır. Evsel arıtma çamurlarından biyogaz üretim düzeyleri, optimum işletme koşulları, biyogaz üretim düzeylerini artırmak için yapılacak işlemler hakkında çalışmalar literatürde mevcuttur [6, 7]. Şeker pancarı atıkları ise biyogaz üretiminde son yıllarda ilgi çekmeye başlamıştır ve yapılan çalışmalar sınırlı sayıdadır [8-12]. Bu çalışmada evsel atıksu arıtımından kaynaklanan arıtma çamurları ve şeker pancarı endüstrisi atıkları ve bu atıkların birlikte arıtılabilirliği konu edilmektedir. Arıtma çamuru ve şeker pancarı küspesinin bertarafı ve ekonomik fayda sağlamak için kullanılması son derece önemlidir. Halen pek çok işletmede şeker pancarı küspesi ucuz fiyata hayvancılık yapan kişi ve kurumlara satılmakta ve fazlasının bertaraf edilmesi bir maliyet ve çevresel kirlilik oluşturmaktadır. Arıtma çamuru ve biyogaz karışımının biyogaz üretiminde kullanılması hem arıtma çamurlarının hem de şeker pancarı atıklarının ekonomik değeri yüksek olacak şekilde bertaraf edilmesini sağlayacaktır.

Daha önce yapılan pek çok çalışmada farklı maddelerin birlikte kullanımının biyogaz üretimleri üzerinde olumlu etki oluşturduğu gösterilmiştir [13-14]. Bunun yanı sıra metan üretim verimlerinin artırılması için bazı önişlemler uygulanabilmektedir [15, 16, 17]. Önişlemler fiziksel/mekanik önişlemler, biyolojik önişlemler, kimyasal önişlemler ve termal önişlemler olmak üzere dört ana başlık altında toplanabilir [17, 18, 19]. Fiziksel/mekanik önişlemler maddelerin fiziksel yapısını değiştirme özelliğine sahip olup, ultrases, yüksek basınçlı homojenizasyon gibi teknikleri içerirler. Biyolojik önişlemler biyolojik aktivitelerle (örneğin enzimler kullanılarak) maddelerin bozunabilirliğini artırılması esasına dayanır. Kimyasal önişlemlerde, karmaşık yapılı organik maddelerin parçalanması için kuvvetli

mineral asit veya baz veya ozon (O₃) kullanılmaktadır. 60-180 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen termal ön işlemler, hücre duvarlarını parçalayarak, mikroorganizmalarca maddenin daha kolay kullanılabilir hale gelmesini sağlamaktadır. Önişleme uğramış maddelerin anaerobik çürümesi, karmaşık yapıdaki organik maddenin parçalanması sebebiyle daha iyi bir stabilizasyona imkân sağlamakta ve bu işlem sonrasında atık miktarı klasik anaerobik çürüme işlemi ile karşılaştırıldığında %30-40 oranında azaltılabilmektedir.

Bu çalışmanın iki temel amacı bulunmaktadır. Birinci amaç arıtma çamuru ve şeker pancarı küspesi karışımından biyogaz üretim potansiyelinin araştırılmasıdır. İkinci amaç ise arıtma çamuru ve şeker pancarı küspesi karışımından biyogaz üretimde termal ve kimyasal önişlemlerin etkilerinin belirlenmesidir. Çalışmada bazik (sodyum hidroksit-NaOH) ve ozon kimyasal önişlemleri ve termal önişlemlerin etkileri araştırılmaktadır.

Yukarıda sıralana çalışmalar göz önüne alındığında şeker pancarı küspesi ve arıtma çamurları biyogaz üretim potansiyeli oldukça yüksek iki hammaddedir. Bu maddelerle biyogaz üretimi yapılması Türkiye’de birçok ilde büyük şeker fabrikalardan atık olarak çıkan şeker pancarı küspesi ve arıtma tesislerinde en yüksek maliyete neden olan arıtma çamuru bertarafına çözüm sunacaktır. Bu çalışma sayesinde şeker fabrikalarında biyogaz üretim tesisleri kurularak atıkların azaltılması ve geri kazanımının uygulanabilirliği gösterilebilir. Ayrıca fabrikaların atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarından bu sistemle materyal ve enerji kazanımı sağlanabilir.

2. Materyal ve Metot

Çalışma dört aşamada tamamlanmıştır. Bu aşamalar, çalışmada kullanılacak maddelerin karakterizasyonunun yapılması, önişlemlerin uygulanması, reaktörlerin kurulması ve izlenmesi ve sonuçların değerlendirilmesi olarak sıralanabilir. Aşağıda aşamalar ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

2.1. Çalışmada kullanılan maddelerin karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan şeker pancarı küspesi Kayseri Şeker Fabrikası’ndan temin edilmiştir. Arıtma çamuru ve aşu maddesi Kayseri Su ve Kanalizasyon İdaresi tarafından işletilen atık su arıtma tesisinin aktif olarak biyogaz üretiminin yapıldığı anaerobik çürütme reaktöründen alınmıştır. Anaerobik çürütücüye beslenen çamur ön ve son çökeltme tanklarından sağlanmakta olup, sistem mezofilik koşullarda (37-38°C) çalışmaktadır. Maddelerin karakterizasyonu amacıyla yapılan analizler toplam katı madde (KM), toplam uçucu katı madde (UKM), pH ve elemental analizi (C, N) içermektedir (Tablo 1).

Bu analizlerle biyogaz üretiminde etkili olan besin/aşı oranı, C/N oranı, pH, katı madde oranı gibi özellikleri belirlenmiştir. Biyogaz üretimine olumlu etki yaptığı önceki çalışmalarda belirlenen bazal besin maddesi reaktörlere eklenmiştir [20].

2.2. Önışlemlerin uygulanması

Çalışmanın kapsamında organik maddelere termal ve kimyasal ön işlemler uygulanmıştır. Önışlemler öncesinde arıtma çamuru ve şeker pancarı küspesi kullanılarak %4 katı madde içeriğine sahip bir karışım hazırlanmıştır. Anaerobik sistemlerde maksimum biyogaz üretim veriminin reaktöre verilen hammaddedeki katı madde derişiminin kütlece %6 ile %10 arasında olduğunda gerçekleştiği ve metan üretim verimi, katı madde derişimi % 12'den fazla olması durumunda ise düştüğü görülmektedir [21]. Farklı bir çalışmada %4.5 ve %19.2 aralığında katı madde içeriklerinin etkileri incelenmiş ve katı madde miktarı arttıkça metan veriminin düştüğü gözlenmiştir [22]. Daha önce yemek atıkları ile yapılan bir çalışmada %4, %8 ve %12 katı madde oranları ile sistem verimi araştırılmış ve %4 katı madde oranının optimum olduğu tespit edilmiştir [23]. Bu çalışmada kullanılan arıtma çamurunun katı madde içeriği %1-2 civarındadır. Buna karşılık şeker pancarı küspesinin sıvı içeriği düşüktür. Uygun koşulları sağlamak için bu çalışmada karışım %4 katı madde oranında olacak şekilde hazırlanmıştır.

Termal önışlem yaygın olarak 60-180°C arasında yer alan sıcaklıklarda uygulanmaktadır [24]. 100°C altındaki uygulamalar düşük sıcaklık uygulamaları olarak adlandırılmakta ve daha uzun işlem süresine ihtiyaç duymaktadır. 100°C üzerindeki sıcaklıklarda ise 30-60 dakikalık uygulamalar yeterli olmaktadır [24]. Bu çalışmada yüksek sıcaklık uygulaması tercih edilmiştir. Şeker pancarı küspesi arıtma çamuru karışımına kimyasal madde eklenmeden otoklavda 120°C de 2 saat ısıl işlem yapılmıştır.

Kimyasal önışlemden NaOH ve ozon uygulanmıştır. Daha önce yapılan çalışmalar [15, 16, 17, 18, 19, 31] incelenmiş ve şeker pancarı küspesi arıtma çamuru

karışımının kütlece %4 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımındaki katı maddenin kütlece %5'i kadar NaOH eklenerek oluşturulan 1 litrelik sulu çözeltide 1 gün bekletilerek ön işlem uygulanmıştır. NaOH ön işlemi sonrası bir pH ayarlaması yapılmamıştır. Metan üretiminin başlamasıyla ortamdaki pH düştüğü için NaOH ile ön işlem sisteme yüksek pH gibi bir zarar vermemektedir. Ozon ile deaktive olmuş biyokatılar biyolojik parçalanma için çok iyi bir besin kaynağı olmaktadır. Bu biyokatıların anaerobik çürütmede kullanılması çürütme verimini artırmaktadır. Organik madde parçalanma oranı klasik anaerobik çürütme işleminde ortalama %45 iken 0.06 g O₃/g katı madde ozon dozu kullanılarak yapılan önışlem ile ortalama %65 olmakta, aynı zamanda biyogaz oluşumu da klasik sisteme oranla %30-40 artış göstermektedir [25]. Ozon önışleminde ise karışımındaki katı madde başına 0.1 g O₃/g KM ozon gazı verilerek önışlem uygulanmıştır.

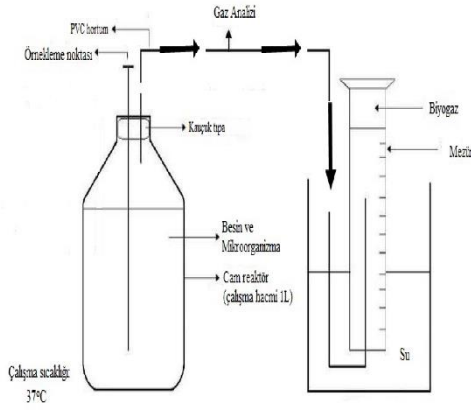
2.3. Reaktörlerin kurulması ve işletilmesi

Çalışmanın üçüncü aşamasında biyogaz üretiminin gerçekleştirileceği reaktör sistemi kurulmuştur. Reaktörler kesikli yapıda çalıştırılmıştır. Şeker pancarı küspesi ve arıtma çamuru, mikroorganizmalar (aşı maddesi) katı madde oranları hesaplandıktan sonra Şekil 1'de gösterilen solda yer alan ve cam şişeler şeklinde planlanmış 1000 ml'lik ağzı tıpalı serum şişelere aktarılmıştır. Ardından azot gazından geçirilerek havasız ortam oluşması sağlanmış ve 37°C sıcaklıktaki Binder marka ED 53 model etüvde takibi başlatılmıştır. Biyogaz üretimleri sıvı yer değiştirme prensibiyle belirlenmiştir. Biyogazın içerisindeki CH₄ ve CO₂ oranları Shimadzu GC-2010 marka gaz kromatografi cihazıyla ölçülmüştür.

Öncelikle şeker pancarı küspesi, arıtma çamuru ve şeker pancarı küspesi+arıtma çamuru için 3'er adet reaktör kurulmuştur. Ardından şeker pancarı küspesi+arıtma çamuru karışımına NaOH, ozon ve termal önışlemler uygulanmıştır. Ön işlem görmüş numuneler için de 3'er adet reaktör hazırlanmıştır. Bütün reaktörler 30 gün takip edilmiştir.

Tablo 1. Çalışma kapsamında yapılan analizler ve kullanılan analiz yöntemleri

Parametre	Analiz Yöntemi	Kullanılan Teçhizat/Cihaz	Marka/Model/Menşei
pH	SM 4500H	pH metre	Hach Lange, HQ-40D multimetre, ABD
Toplam Katı Madde (KM)	SM 2540 G	Desikatör, Etüv	Derkimlab, Cam 150 Mm Desikatör, Türkiye, Binder, ED 53 Etüv, Almanya
Toplam Uçucu Katı Madde (UKM)	SM 2540 G	Desikatör, Yakma Fırını	Derkimlab, Cam 150 Mm Desikatör, Nüve MF 120, Kül Fırını, Türkiye
C, N		Elemental Analiz Cihazı	Leco, TruSpec Micro CHNS, ABD



Şekil 1. Reaktör Sistemi

2.4. Sonuçların değerlendirilmesi

Her bir reaktöre ait günlük ve toplam metan üretimleri belirlenmiş, bu değerler grafiksel olarak gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek şeker pancarı küşpesinin, arıtma çamurunu, şeker pancarı küşpesi+arıtma çamuru karışımının biyogaz potansiyeli ve önışlem uygulamalarının biyogaz üretimi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir.

3. Bulgular

3.1. Çalışmada kullanılan materyallerin özellikleri

Bu çalışma kapsamında kullanılan şeker pancarı küşpesi, arıtma çamuru ve aşımın özellikleri Tablo 2'de sunulmaktadır. Bu değerler kullanılarak katı madde oranı %4 olacak şekilde reaktörler hazırlanmıştır.

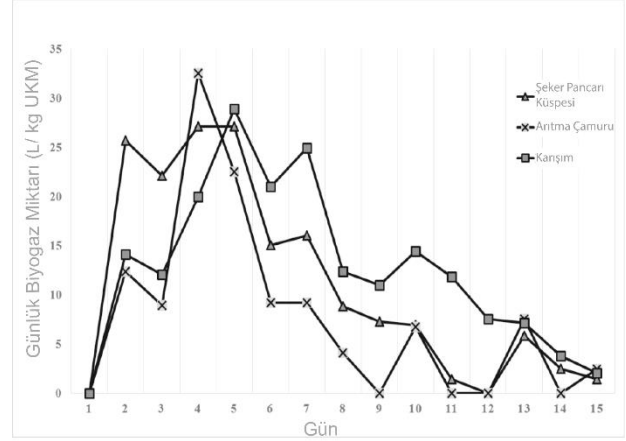
Tablo 2. Kullanılan materyallerin özellikleri

Kullanılan Malzemeler	Şeker Pancarı Küşpesi	Arıtma Çamuru	Aşım
C (%)	45	39	35
N (%)	6	6	6
KM (%)	25,8	1.1	2.7
UKM (%)	24.2	0.6	1.4
Nem (%)	74.2	98.9	97.3
C/N	13	17	17

3.2. Günlük biyogaz üretimi

Şeker pancarı küşpesi, arıtma çamuru ve şeker pancarı küşpesi+arıtma çamuru karışımı için günlük biyogaz üretimleri Şekil 2'de sunulmaktadır. Bütün reaktörlerde günlük biyogaz üretimleri 14. günden sonra oldukça düşmüştür. Bu düşüşün sebebi kullanılan sistemle alakalıdır. Kapalı reaktör sistemi kullanıldığından ortamdaki besin maddesi belli bir süre sonra tükenmekte mikroorganizmalar beslenememekte ve bu nedenle biyogaz üretimi düşmektedir. Belli bir süre daha biyogaz üretiminin olması ortamdaki canlıların ölmesi ve içsel solunumla yani ortamdaki ölen hücrelerle beslenmesiyle

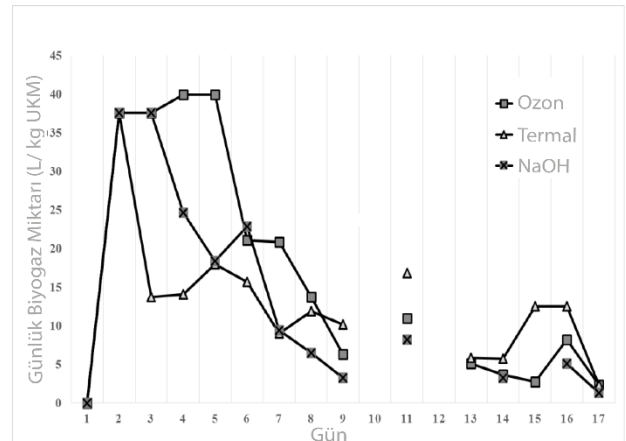
açıklanabilir. Biyogaz üretimleri uçucu katı madde (UKM) başına litre şeklinde hesaplanmıştır. Şeker pancarı küşpesi, arıtma çamuru ve şeker pancarı küşpesi+arıtma çamuru karışımı için günlük ortalama biyogaz üretimleri sırasıyla 12(± 10), 8(± 7), 14(± 9) L/kg UKM olarak gerçekleşmiştir. En yüksek günlük biyogaz üretimi arıtma çamurunda 33 L/kg UKM olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 2. Şeker pancarı küşpesi, arıtma çamuru ve şeker pancarı küşpesi + arıtma çamuru karışımı için günlük biyogaz üretimleri

Şeker pancarı küşpesi+arıtma çamuru karışımına önışlem uygulanarak günlük biyogaz verimleri değerlendirilmiştir (Şekil 3). Bütün reaktörlerde günlük biyogaz üretimleri 17. güne kadar devam etmiştir. Ozon, Termal, NaOH ile önışleme tabi tutulmuş olan maddeler için sırasıyla günlük ortalama biyogaz üretimleri 18(± 15), 13(± 11), 15(± 13) L/kg UKM olarak gerçekleşmiştir. En yüksek günlük biyogaz üretimi ozon önışlemi uygulanan reaktörde gerçekleşmiştir (40 L/kg UKM).

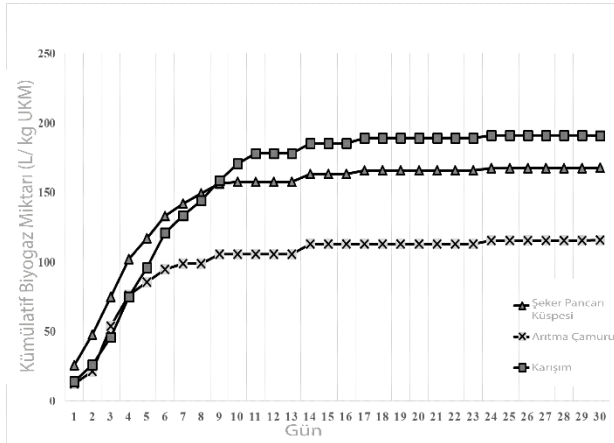
Ön işlemlenmiş ve ön işlemsiz günlük biyogaz verimleri incelendiğinde, ozon ve NaOH önışlemlerinin daha yüksek günlük üretime neden oldukları ve gerçekleşen maksimum günlük biyogaz üretiminin de önışlemler sonrasında yükseldiği görülmektedir.



Şekil 3. Termal ve kimyasal önışlemler sonrası şeker pancarı küşpesi + arıtma çamuru karışımı için günlük biyogaz üretimleri

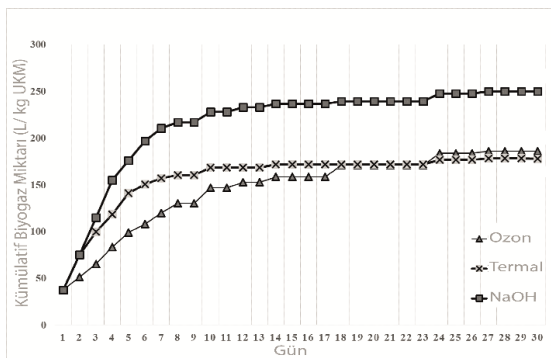
3.3. Kümülatif biyogaz üretimi

Önişlem uygulanmamış ve uygulanmış maddelerin kümülatif toplam biyogaz üretim verimleri belirlenmiştir (Şekil 4 ve Şekil 5). Önişlem uygulanmamış şeker pancarı küspesi, arıtma çamuru ve şeker pancarı küspesi+arıtma çamuru karışımı için toplam biyogaz üretiminin büyük bir kısmı ilk 10 günlük periyotta gerçekleşmiştir. 30 günlük izleme sonunda toplam biyogaz üretimi önişlem uygulanmamış şeker pancarı küspesinin de 168(±46) L/kg UKM arıtma çamurunda 116(±34) L/kg UKM ve şeker pancarı küspesi +arıtma çamuru karışımında 191(±68) L/kg UKM olarak gözlenmiştir.



Şekil 4. Şeker pancarı küspesi arıtma çamuru ve şeker pancarı küspesi+arıtma çamuru karışımı için kümülatif biyogaz üretimi

Termal, NaOH ve ozon önişlemi uygulanmış şeker pancarı küspesi+arıtma çamuru karışımı için toplam biyogaz üretiminin sırasıyla 186(±63) L/kg UKM, 178(±42) L/kg UKM ve 250(±64) L/kg UKM olarak gerçekleşmiştir. Özellikle ozon önişlemi ile üretilen biyogaz veriminde önemli ölçüde (yaklaşık %30) artış gerçekleşmiştir. IBM SPSS programı kullanılarak non-parametrik Wilcoxon Sıralama testi uygulanmıştır. Bu istatistiksel analiz %95 güven aralığında yapılmıştır. Buna göre ozon ve NaOH önişlemleri reaktör ve karışım reaktörleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu tespit edilmiştir. Termal önişlemleri reaktör ve karışım arasında anlamlı bir farklılık bulunmamaktadır.

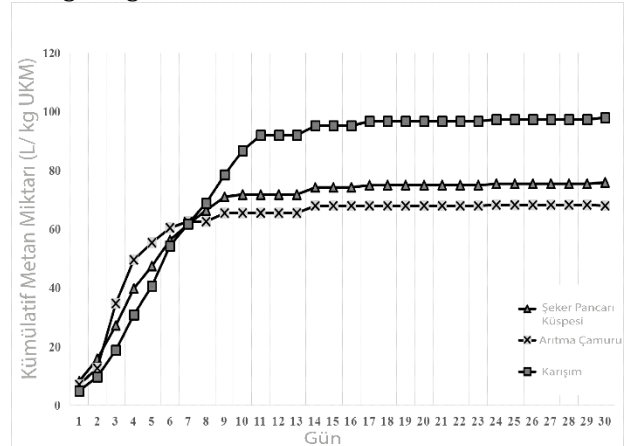


Şekil 5. Termal ve kimyasal önışlemler sonrası şeker pancarı küspesi+arıtma çamuru karışımı için toplam kümülatif biyogaz üretimi

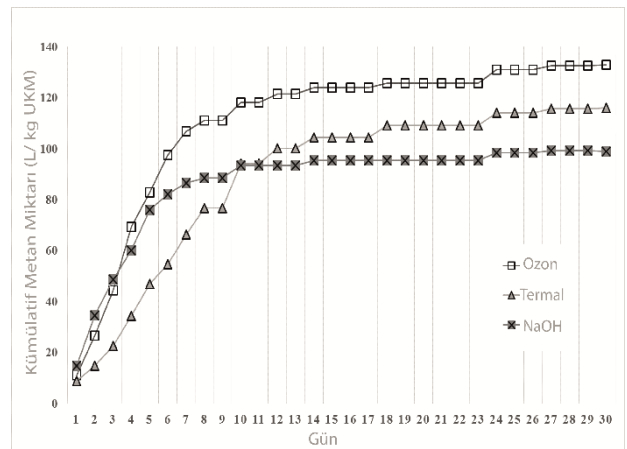
3.4. Kümülatif metan üretimi

Önişlem uygulanmamış ve uygulanmış maddelerin toplam metan üretim verimleri belirlenmiştir (Şekil 6 ve Şekil 7). 30 günlük izleme sonunda şeker pancarı küspesi için 76 L CH₄/kg UKM, arıtma çamuru için 68 L CH₄/kg UKM ve şeker pancarı küspesi+arıtma çamuru karışımı için 98 L CH₄/kg UKM metan üretimine ulaşılmıştır.

Termal, NaOH ve ozon önişlemi uygulanmış şeker pancarı küspesi+arıtma çamuru karışımı için toplam metan üretimi sırasıyla 116(±39) L/kg UKM, 96(±26) L/kg UKM ve 133(±38) L/kg UKM olarak gerçekleşmiştir. Kümülatif toplam biyogazın yaklaşık %50-%70'inin metan olduğu görülmüştür. En yüksek metan üretiminin ozon önişlemi uygulandığında olduğu görülmüştür. Wilcoxon testine göre Termal ve ozon önişlemleri reaktörleri arasında p değeri <0.001 bulunmuştur. NaOH ve ozon önişlemleri reaktörleri arasındaki istatistiksel analiz sonucu p değeri <0.001 olarak belirlenmiştir. NaOH ve termal ön işlemleri reaktörleri arasındaki anlamlılık düzeyi <0.001'dir. Bulunan bu değerler reaktörleri arasında 0.001 düzeyinde için istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. Şeker pancarı küspesi arıtma çamuru ve şeker pancarı küspesi+arıtma çamuru karışımı için kümülatif toplam metan üretimi



Şekil 7. Termal ve kimyasal önışlemler sonrası şeker pancarı küspesi+arıtma çamuru karışımı için kümülatif toplam metan üretimi

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada şeker pancarı küşpesi ve arıtma çamurunun biyogaz üretim potansiyelleri ayrı ayrı ve birlikte kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca termal ve kimyasal önışlemlerin şeker pancarı küşpesi+arıtma çamuru karışımından biyogaz üretimine etkileri değerlendirilmiştir. Kimyasal önışlem olarak NaOH ve ozon önışlemleri kullanılmıştır.

Şeker pancarı küşpesi ve arıtma çamurunun karıştırılması biyogaz ve metan üretimlerini arttırmıştır. Arıtma çamurunun bitkisel atıklarla karıştırıldığında verimde görülen artış daha önce farklı çalışmalarda da gözlenmiştir. Maragkaki ve diğ. [26] tarafından yapılan çalışmada arıtma çamurunun yemek atıkları, peynir ve zeytin işleme atıkları ile karıştırılmasının biyogaz verimini 1.2-2.7 kat arttırdığı tespit edilmiştir. Park ve diğ. [27] gerçek ölçekli bir çalışmada arıtma çamuru ve meyve ve sebze atıklarının karıştırılmasının biyogaz verimini arttırdığını tespit etmişlerdir. Bu çalışmada da şeker pancarı küşpesi ve arıtma çamurunun birlikte kullanılması durumunda metan eldesi arıtma çamuruna göre %44, şeker pancarı küşpesine göre ise %28 artmıştır.

Kimyasal ve termal önışlemlerin şeker pancarı küşpesi+arıtma çamuru karışımına uygulanması biyogaz ve metan üretim verimlerinde değıışimlere neden olmuştur. NaOH ile yapılan önışlem toplam metan verimini %1 arttırmıştır. Termal önışlem metan veriminde %18 artışa neden olmuştur. En yüksek değıişim ozon önışleminde gözlenmiştir. ozon ile önışlem metan verimini %35 arttırmıştır. Ön işlemler uygulandıktan sonra biyogaz üretiminin arttığı ve önışlemlerin organik maddelerin parçalanmasını kolaylaştırdığı ve mikroorganizmalar tarafından bu besi maddelerini kolayca tüketilmesine olumlu etki yaptığı görülmektedir. Bu sebeple uygulanan ön işlemler katı maddelerin sudaki çözünürlüğünü etkileyerek metan verimini arttırmıştır. Ön işlemlerin uygulanması sonrası gerçekleşmiş bir yapısal değıişiklik görülmemiştir. Kapalı reaktör ile çalışıldığından ve biyogaz üretimi sonrası tüm reaktörlerde besin maddelerinin tükendiği veya çok küçük parçalar halinde sulu halde bulunduğu görülmüştür.

NaOH, ozon ve termal önışlemlerinin biyogaz üretimi üzerindeki etkilerini değerlendirmek üzere daha önce bazı çalışmalar yapılmıştır. Bazı koşullar hidrolizi hızlandırarak hidrokarbonlar, yağlar ve proteinlerin alifatik polisakkaritler, alifatik asitler ve aminoasitler gibi daha küçük maddelere dönüşümünü sağlamaktadır [16]. NaOH ile önışlem uygulanmış mısır koçanı mezofilik şartlarda işletilmiş ve NaOH ön işleminin biyogaz eldesini ise ortalama %13.1 ile %48.3 arasında arttırdığı tespit edilmiştir [28]. Hurma yağı boş meyve demetlerinden biyogaz üretiminin iyileştirilmesinin amaçlandığı çalışmada biyogaz üretimini iyileştirmek için NaOH ve fosforik

asit kullanılarak ön işlem yapılmıştır. Çalışma sonucunda 60 dakika boyunca %8'lik NaOH ile ön işlem uygulanması sonucunda biyogaz veriminde %100 artış gerçekleşmiştir.[29] Neves ve diğ. [30] yaptıkları bazı önışlem çalışmasında metan üretiminde %89 artış sağlamıştır. Pang ve diğ. [31] yaptığı alkali önışlem ile mısırdan elde edilen metan miktarı %63 attığı görülmüştür.

Ozon ön işleminin amacı kısmi oksidasyon olup, zor ayrışan bileşiklerin kolay ayrışan bileşiklere dönüştürülmesi hedeflemektedir [32]. Bougrier ve diğ. [33] yaptıkları çalışmada ozonla önışlem uygulamış ve metan üretiminde 2.4 kat artış olduğunu belirlemişlerdir. Dewil ve diğ. [34] tarafından yapılan bir çalışmada, ozonlama ile biyogaz üretiminde yaklaşık 2.5 kat artış olduğu belirlenmiştir.

Termal önışlem yönteminde sıcaklık etkisiyle maddenin bozunabilirliği artmaktadır. Climent ve diğ. [24] çürütülmüş aktif çamurdan termofilik koşullarda (55°C) biyogaz üretiminde, termofilik önışlemin verimi %20-%30 arttırdığını belirlemişlerdir.

Bu çalışmada büyük miktarlarda üretilen ve değerlendirilmeyen arıtma çamuru ve şeker pancarı küşpesi değerlendirildiğinde enerji eldesinin mümkün olabileceği saptanmıştır. Şeker pancarı küşpesinden biyogaz üretiminin mümkün olduğunu ve arıtma çamurlarının bertarafı büyük bir sorun oluşturduğundan bu iki atığın birlikte kullanılmasıyla daha yüksek biyogaz üretimlerine ulaşılabileceği belirlenmiştir. Ayrıca ileride yapılması planlanan çalışmalarda, biyogaz üretimindeki artış ve ön işlemlerin etkisi araştırılacaktır. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar, anaerobik çürütmede önışlem uygulanarak metan üretim veriminin artırılabilceğini göstermiştir.

5. Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK'ın 2209/A Üniversite Öğrencileri Yurt İçi Araştırma Projeleri Destek Programı kapsamında desteklenmiştir. Katkılarından dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Elango, D., Pulikesi, M., Baskaralingam, P., Ramamurthi, V., Sivanesan, S. 2006. Production of Biogas From Municipal Solid Waste with Domestic Sewage. Journal of Hazardous Materials, 141(2006), 301-304.
- [2] Lantz, M., Svensson, M., Bjornsson, L, Börjsson, P. 2006. The Prospects for an Expansion of Biogas Systems in Sweden, Incentives, Barriers and Potentials. Energy Policy 35(2006), 1830-1843
- [3] Speece, R.E. 1995. Anaerobik Biotechnology for Industrial Wastewater. Vanderbilt University, Tennessee.

- [4] Mata-Alvarez, J., Macé, S., Llabrés, P. 2000. Anaerobic Digestion Of Organic Solid Wastes. An Overview Of Research Achievements And Perspectives. *Bioresource Technology* 74(1), 3-16.
- [5] Weiland, P. 2010. Biogas Production: Current State and Perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(2010), 849-860.
- [6] Kim, J., Park, C., Kim, T-H., Lee, M., Kim, S., Kim, S-W., Lee, J. 2003. Effects of Various Pretreatments for Enhanced Anaerobic Digestion with Waste Activated Sludge. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 95(2003), 271-275.
- [7] Yeom, I.T., Lee, K.R., Lee, Y.H., Ahn, K.H. and Lee, S.H., 2002. Effects of ozone treatment on the biodegradability of sludge from municipal wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*, 46(4-5), 421-425.
- [8] Hutnan, M., Drtil, M., Derco, J., Mrafkova, L., Hornak, M. and Mico, S., 2001. Two-step pilot-scale anaerobic treatment of sugar beet pulp. *Polish Journal of Environmental Studies*, 10(4), 237-244.
- [9] Demirel, B. and Scherer, P., 2008. Production of methane from sugar beet silage without manure addition by a single-stage anaerobic digestion process. *Biomass and Bioenergy*, 32(3), 203-209.
- [10] Koppar, A. and Pullammanappallil, P., 2008. Single-stage, batch, leach-bed, thermophilic anaerobic digestion of spent sugar beet pulp. *Bioresource Technology*, 99(8), 2831-2839.
- [11] Brooks, L., Parravicini, V., Svoldal, K., Kroiss, H., Prendl, L. 2008. Biogas From Sugar Beet Press Pulp as Substitute of Fossil Fuel in Sugar Beet Factories. *Water Science and Technology*, 58 (2008), 1497-1504.
- [12] Fang, C., Boe, K., Angelidaki, I. 2011. Anaerobic Co-Digestion of By-Products From Sugar Production With Cow Manure. *Water Research*, 45(2011), 3473-3480.
- [13] Neves, L., Oliveria, R. and Alves, M. M. 2006. Anaerobic Co-digestion of Coffee Waste and Sewage Sludge. *Waste Management*, 26(2006), 176-181.
- [14] Parawira, W., Murto, M., Zvauya, R., Mattiasson, B. 2004. Anaerobic Batchdigestion of Solid Potato Waste Alone And In Combination With Sugar Beet Leaves. *Renewable Energy*, 29(2004), 1811-1823
- [15] Nieves, D. C., Karimi, K., Horvath, I.S. 2011. Improvement of Biogas Production From Oil Palm Empty Fruit Bunches (OPEFB). *Industrial Crops and Products*, 34(2011), 1097-1101.
- [16] Ofoefule, A.U., Uzodinm, E.O., Onukwuli, O.D. 2009. Comparative Study of The Effect of Different Pretreatment Methods On Biogas Yield From Water Hyacinth (*Eichhornia Crassipes*). *International Journal of Physical Sciences*, 4(2009), 535-539.
- [17] Müller, J.A., Winter, A. and Struenkmann, G., 2004. Investigation and assessment of sludge pre-treatment processes. *Water Science and Technology*, 49(10), 97-104.
- [18] Ariunbaatar, J., Panico, A., Esposito, G., Pirozzi, F., Lens, P. N. L. 2014. Pretreatment Methods To Enhance Anaerobic Digestion of Organic Solid Waste. *Applied Energy*, 25(2014), 143-156.
- [19] Deepanraj B., Sivasubramanian V., Jayaraj S. 2013. Enhancement of Biogas Production by Pretreatment: A review, IV th International Conference on Advances in Energy Research, Indian Institute of Technology Bombay, Mumbai (2013), 309-319
- [20] Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, A. J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P., van Lier, J. B. 2009. Defining the Biomethane Potential (BMP) of Solid Organic Wastes and Energy Crops: A Proposed Protocol for Batch Assays. *Water Science and Technology*, 59 (2009), 927-934.
- [21] Desai, M., Patel, V., Madamvar, D. 1994. Effect of Temperature And Retention Time On Biomethanation of Cheese Whey-Poultry Waste-Cattle Dung. *Environmental Pollution*, 83(1994), 311-315
- [22] Liotta, F., d'Antonio, G., Esposito, G., Fabbricino, M., van Hullebusch, E.D., L. Lens, P. N., Pirozzi, F., Pontoni, L. 2014. Effect Of Total Solids Content on Methane and Volatile Fatty Acid Production in Anaerobic Digestion of Food Waste. *Waste Management & Research*, 32(2014), 947-953.
- [23] Dadaser-Celik, F., Azgin S. T., Yildiz Y. S. 2016. Optimization Of Solid Content, Carbon/Nitrogen Ratio and Food/Inoculum Ratio for Biogas Production From Food Waste. *Waste Management and Research*, 34(2016), 1241-1248
- [24] Climent, M., Ferrer, I., Baeza, M., Artola, A., Vazquez, F. and Font, X. 2007. Effects of Thermal and Mechanical Pretreatments of Secondary Sludge on Biogas Production under Thermophilic Conditions. *Chemical Engineering Journal*, 133(2007), 335-342
- [25] Vranitzky, R., Lahnsteiner, J. 2005. Sewage Sludge Disintegration Using Ozone – A Method of Enhancing the Anaerobic Stabilization of Sewage Sludge. VA TECH WABAH, R&D Process Engineering, Siemensstrasse, Vienna, Austria, 89(2005), 1211.
- [26] Maragkaki, A. E., Vasileiadis, I., Fountoulakis, M., Kyriakou, A., Lasaridi, K., Manios, T. 2018. Improving Biogas Production. From Anaerobic

- Co-Digestion of Sewage Sludge With A Thermal Dried Mixture Of Food Waste, Cheese Whey And Olive Mill Wastewater. *Waste Management*, 71(2018), 644-651.
- [27] Park, N. D., Thring, R. W., Garton, R. P., Rutherford, M. P., Helle, S. S. 2011. Increased Biogas Production in A Wastewater Treatment Plant by Anaerobic Co-Digestion of Fruit And Vegetable Waste And Sewer Sludge - A Full Scale Study. *Water Science and Technology*, 64(2011), 1851-1856.
- [28] Li, X., Zheng, M., Fu, G., Lar, J. S. 2009. Anaerobic Co-Digestion of Cattle Manure with Corn Stover Pretreated by Sodium Hydroxide for Efficient Biogas Production, *Energy & Fuels* 23(9), 4635-4639
- [29] D.C. Nieves, K. Karimi, I.S. Horvath. 2011. Improvement of Biogas Production From Oil Palm Empty Fruit Bunches (OPEFB). *Ind Crops Prod.* 34(2011), 1097-1101.
- [30] Pang, Y. Z., Liu, Y. P., Li, X. J., Wang, K. S., Yuan, H. R. 2008. Improving Biodegradability and Biogas Production Of Corn Stover Through Sodium Hydroxide Solid State Pretreatment. *Energy & Fuels*, 22(2008), 2761-2766.
- [31] Perez-Elvira, S. I., Nieto Diez, P., Fdz-Polanco, F., 2006. Sludge Minimisation Technologies. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 5(2006), 375-398
- [32] Bougrier, C., Battimelli, A., Delgenes, J., Carrere, H. 2007. Combined Ozone Pretreatment and Anaerobic Digestion For The Reduction of Biological Sludge Production in Wastewater Treatment. *Ozone: Science and Engineering*, 29(2007), 201-206.
- [33] Dewil, R., Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J. 2007. Peroxidation Enhances the Biogas Production in the Anaerobic Digestion of Biosolids. *Journal of Hazardous Materials*, 31(2007), 577-581.

Katı Atık Yükleme ve Taşıma Amaçlı Çok Fonksiyonlu Modüler Römorklu Araç Tasarımı

Osman UZUN¹, Ramazan KAYACAN²

Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 21.12.2018, Kabul / Accepted: 16.10.2019, Online Yayınlanma/ Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Katı atık,
Taşıma aracı,
Küçük ve orta ölçekli
besihane,
Çapa makinası,
Modüler römork,
Konveyör bant

Özet: Günümüzde katı atıkların yüklenmesi ve taşınması için geliştirilen sistemler küçük ve orta ölçekli işlerle uğraşan çiftçilere cevap verememektedir. Bu nedenle küçük ve orta ölçekli besihaneleri olan çiftçiler temizlik için insan gücü ile katı atıkları çıkarma yoluna gitmektedir. Fakat bu temizlik, zorluğundan dolayı, her gün yapılamadığı için hayvanlarda göğüs ve turnak iltihabı oluşabilmekte, ayrıca temizlik yapan kişilerde bel fıtığı gibi hastalıklara yol açabilmektedir. Bu çalışmada çiftçilerin özellikle küçük ve orta ölçekli besihaneler başta olmak üzere muhtelif alanlardaki çeşitli katı atıkları toplayabilmeleri, taşıyabilmeleri ve istenilen alana boşaltabilmeleri için römork kısmı küçültülüp büyütülebilen, kürüme ünitesi ile kürüme ve bantlı konveyör ile römorka yükleme işlemi yapabilen, hidrolik gücünü çapa makinasından alan araç tasarlanmış ve prototipi imal edilmiştir. Aracın tasarımında Prof. Stuard Pugh tarafından geliştirilen ve Toplam Tasarım adı verilen tasarım metodu kullanılmıştır. Tasarlanan araç, hafif ve ağır katı atıkla 150–250 m² alanda test edilmiştir. Aracın uygulama alanı, toplama ve boşaltma süreleri göz önünde bulundurulduğunda 250 m² 'yi geçmeyen küçük ve orta ölçekli besihanelerde kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır.

Design and Production of Solid Waste Loading and Carrying Vehicle with Modular Trailer

Keywords

Solid waste,
Transportation vehicle,
Small and medium sized barns,
Hoe machine,
Modular trailer,
Conveyor belt

Abstract: Nowadays, the systems developed for the loading and transportation of solid wastes are unable to respond to farmers engaged in small and medium scale works. Therefore, farmers having small and medium sized barns prefer to remove the solid wastes by using manpower for cleaning. However, due to the difficulty of such a cleaning, it could not be performed every day, and this causes breast and nail inflammation in animals and may also cause diseases such as herniated disc in people. In this thesis, modular device that can be used with a hoeing machine was designed and prototyped to collect, transport and discharge various solid wastes, especially in the small and medium sized barns. The modular device is composed of a trailer that its capacity be decreased or increased, a shoveling unit and a loading unit with a belt conveyor and it receives the hydraulic power it needs from the hoeing machine. Pugh's total design method developed by Prof. Stuard Pugh was used to design the device. The modular vehicle was tested with light and heavy solid wastes in areas from 150 m² to 250 m². From the test results, it was concluded that the modular device can be used effectively in small and medium sized barns not exceeding 250 m².

1. Giriş

Günümüzde besihanelerde oluşan katı atıkların toplanması, yüklenmesi ve taşınması için geliştirilmiş birçok sistem bulunmaktadır. Bu sistemler genellikle büyük ölçekli besihanelerde kullanılmakta, küçük ve nispeten küçük alanlı orta ölçekli besihanelerin

çoğunda alanın küçüklüğü, maliyet gibi nedenlerle kullanılamamaktadır.

Büyük ölçekli besihanelerde temizleme işlemi genellikle besihane içerisine yerleştirilen gübre sıyrıcı sistemiyle yapılmakta ve katı atıklar toplama havuzlarında depolanmaktadır (Şekil 1).



Şekil 1. Gübre sıyrıcı [1]

Gübre sıyrıcının dışında traktöre bağlanan kürüme küreği de (Şekil 2) büyük ölçekli besihanelerde katı atıkların toplanması için kullanılmaktadır.



Şekil 2. Traktör kürüme küreği [1]

Toplanan katı atıklar traktöre takılan kepçe (Şekil 3) yardımıyla başka bir alana taşınmak üzere yüklenmektedir.



Şekil 3. Traktör kepçesi [2]

Küçük ve nispeten küçük alanlı orta ölçekli besihanelerde katı atıkları insan gücü ile çıkarma ve yükleme yoluna gidilmektedir. Katı atıkları toplamak için genellikle gelberi denilen el aleti (Şekil 4) ya da çapa makinasına takılan kürüme küreği kullanılmakta (Şekil 5) ve kürek yardımıyla başka bir alana taşınmak üzere yüklenmektedir.



Şekil 4. Gelberi [1]

Günümüzde besicilikle uğraşan özellikle küçük ve nispeten küçük alanlı orta ölçekli işletme temizlik için insan gücü kullandığından besihanelerini her gün temizleyememektedir. Her gün temizlenemeyen besihaneler hem insanlar hem de hayvanlarda çeşitli hastalıklara neden olabilmekte, bu da işletme için önemli giderler arasında yer almaktadır. Örneğin;

Mastitis (meme iltihabı) adı verilen bir hastalık hayvanların bulunduğu çevrenin durumuna göre ortaya çıkabilmektedir. Mastitis hastalığı hayvanların bulunduğu ortam günlük olarak temizlenmiyorsa, o ortamda bulunan mikropların meme kanalından girip meme dokusu içinde yayılması ile oluşur. Yapılan araştırmalarda ayrıca hayvanların bulunduğu ortamın düzenli olarak temizlenmemesine bağlı olarak insanların da sığır tüberkülozu hastalığına yakalanabildikleri tespit edilmiştir [3].



Şekil 5. Çapa makinası kürüme küreği [1]

Ayrıca ağır yük kaldırma ve taşımaya bağlı olarak insanlarda bel ağrısı meydana gelir. Örneğin; kronik hastalıklar içinde bel ağrısı, en çok karşılaşılan, kişinin günlük aktivitelerini kısıtlayan ve iş gücü kaybına neden olan durumlardan biridir. Bel ağrısı; kişinin iş gücünde azalma, tanı ve tedavi maliyetleri nedeniyle, ekonomik açıdan önemli sorun teşkil eder. Yapılan araştırmalarda bel ağrısına sebep olan faktörler en çok yaş ve ağır yük kaldırma, sık öne eğilme, çekme itme, rotasyonel hareketler, postürel deformiteler, kas gücünde zayıflık, immobilizasyon, sigara ve psikolojik faktörler olarak belirlenmiştir [4].

Ticari ürünler arasında traktörle kullanılan ekipmanların yük taşıma veya yükleme kapasitesi avantaj olarak gözükse de çalışma alanının sınırlı olması, katı atık yükleme ve taşıma için ayrı ekipmanlara ihtiyaç duyulması dezavantajdır. Gübre sıyrıcı sistemi özellikle büyük besihaneler için kullanılmaktadır ve sınırlı bir alanda çalışması dezavantajdır. Çapa makinasıyla kullanılan kürüme küreği hareket kolaylığı ve makinanın boyutlarının küçük olmasından dolayı geniş bir kullanım alanı sağlamakta, ayrıca yükleme ve taşıma işlemleri birlikte yapılmaktadır (Tablo 1).

Bu çalışma kapsamında tarımsal amaçla yaygın olarak kullanılan çapa makinasına eklenerek kullanılacak modüler römorklu katı atık toplama aracı tasarımı ve imalatı yapılmıştır. Tasarlanan araçla çiftçilerin özellikle küçük ve orta ölçekli besihanelerde ve muhtelif arazilerdeki çeşitli katı atıkları toplaması, yüklemesi, taşınması ve istenilen alana boşaltması hedeflenmektedir. Tasarlanan

aracın küçük ve nispeten küçük alanlı orta ölçekli besihanelerde insan gücü kullanımından kaynaklı hastalıkları önlemede, iş gücü ve zaman kayıplarını en aza indirmede önemli katkısı olacağı ve benzer amaçlı daha kapsamlı ve daha verimli yeni araçların tasarımına yol açacağı düşünülmektedir.

Tablo 1. Ticari katı atık küreme sistemlerinin karşılaştırılması

	Gübre Sıyırıcı Sistem	Traktör Küreme Küreği	Traktör Keçesi	Çapa Makinası Küreme Küreği
Çalışma Hızı	1 m/sn	5 m/sn	3 m/sn	3 m/sn
Ağırlık	250 kg	200 kg	225 kg	25 kg
Güç Kaynağı	20 BG (Min.)	45 BG (Min.)	45 BG (Min.)	15 BG (Min.)
Yük	400	300	250	65 kg/dak
Kapasitesi	kg/dak	kg/dak	kg/dak	
Çalışma Alanı	1.5 m	2.5 m	2.5 m	1 m
Genişliği	(Min.)	(Min.)	(Min.)	(Min.)

Çapa makinası tarım işlerinde kullanılan bir arazi aracıdır. Araca farklı ekipmanlar takılarak toprağın çapalanması, ot biçilmesi, tohum ekilmesi, ağaçların ilaçlanması, römork takılıp yük taşınması gibi farklı amaçlar için kullanılabilir. Yapılan literatür araştırmasında çapa makinası ile çalışan katı atık toplama aracı ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamakla birlikte farklı amaçlarla kullanılan ve benzer çalışma prensibine sahip makineler bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak asfalt kazıma makinası, balya yükleme makinası ve taş toplama makinası verilebilir.

Asfalt kazıma makinası yerden kazınan asfaltı konveyör bant yardımıyla taşıyıcı kamyonu aktarmak için kullanılmaktadır (Şekil 6).

Balya toplama makinası traktöre bağlanmakta ve yerdeki balyaları taşıyıcı zincirlerle traktör römorkuna aktarmak için kullanılmaktadır (Şekil 7).

Taş toplama makinası traktöre bağlanmakta ve taşlı arazilerdeki taşları toplayarak uygun alanlara boşaltmak için kullanılmaktadır (Şekil 8).

Asfalt kazıma, balya toplama ve taş toplama makinelerinin teknik özellikleri bu çalışma kapsamında tasarlanan katı atık toplama aracının teknik özellikleri ile karşılaştırılmalı olarak Tablo 2'de verilmektedir.

2. Materyal ve Metod

Katı atık toplama aracının tasarımında Strathclyde Üniversitesi öğretim üyelerinden Prof. Stuard Pugh tarafından geliştirilen ve Toplam Tasarım adı verilen tasarım metodu kullanılmıştır [8]. Pugh'a göre pazar/kullanıcı ihtiyacının tanımlanmasından ihtiyacı karşılayacak başarılı bir ürünün satışına kadar olan süreçte gerekli olan sistematik aktivitelerin bütünü Toplam Tasarım'dır. Toplam Tasarım'da mühendislik

ve mühendislik dışı birçok alandan girdiye ihtiyaç duyulmakta ve bu girdiler sadece tasarlanması düşünülen ürüne özel olan bir karışım şeklinde olmaktadır (Şekil 9).



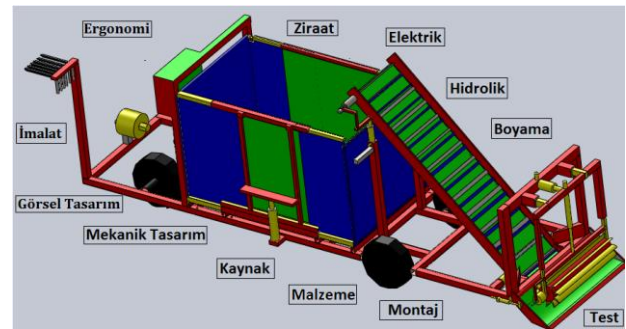
Şekil 6. Asfalt kazıma makinası [5]



Şekil 7. Balya yükleme makinası [6]



Şekil 8. Taş toplama makinası [7]



Şekil 9. Katı atık toplama aracı için gerekli olan disiplin girdileri

Toplam tasarım, faaliyetlerinin bütünü basamaklardan oluşan bir merdiven olarak yorumlanabilir ve toplam tasarım basamakları bütün

tasarımlar için zorunludur. Şekil 10, ana hatlarıyla Toplam Tasarım'ın basamaklarını göstermektedir.

Tablo 2. Katı atık toplama aracı ile benzer çalışma prensibine sahip makinelerin karşılaştırılması

	Asfalt Kazıma Makinası	Balya Yükleme Makinası	Taş Toplama Makinası	Katı Atık Toplama Aracı
Çalışma Hızı	0.5 m/sn	1 m/sn	0.5 m/sn	3 m/sn
Ağırlık (araç dahil tüm sistem)	30 ton	3200 kg	5500 kg	300 kg
Güç Kaynağı	500 BG (Min.)	50 BG (Min.)	100 BG (Min.)	15 BG (Min.)
Yükleme kapasitesi	1000 kg/dak	120 kg/dak	750 kg/dak	65 kg/dak
Çalışma Alanı Genişliği	5 m (Min.)	5 m (Min.)	3 m (Min.)	1 m (Min.)



Şekil 10. Toplam tasarım basamakları [8]

Bu çalışmada, Toplam Tasarım metoduna göre, öncelikle piyasada satışı yapılan ve yaygın olarak kullanılan katı atık toplama araçlarının ve benzer araçların özellikleri incelenmiş, bir marka-özellikler Tablosi oluşturulmuş ve araçların karşılaştırılması yapılmıştır. Daha sonra tasarımı yapılacak katı atık toplama aracının sahip olması gereken teknik özellikler maddeler halinde listelenmiş ve araç üzerinde bulunan bölümler fonksiyonlar halinde belirtilmiştir. Her bir fonksiyon için gerekli olan teknik özellikleri karşılayacak şekilde konseptler oluşturmak için beyin fırtınası yapılmıştır. Oluşturulan konseptler Pugh diyagramı yardımıyla her fonksiyonun kendine özgü kriterleri baz alınarak değerlendirilmiş ve en yüksek puanı alan konsept detay tasarım için seçilmiştir.

Detay tasarım aşamasında aracın her bir bölümünün teknik resimleri çizilerek katı modelleri oluşturulmuş ve sanal montajı gerçekleştirilmiştir. Belirlenmiş olan teknik özellikleri karşılayacak çapa makinası, hidromotor, hidrolik dişli pompa, hidrolik piston gibi bileşenler için piyasa araştırması yapılmıştır. Bu araştırmalar sonrasında en uygun parçalar seçilerek satın alınmış ve tasarım boyutlarına uygun olarak

imal edilmiş ana gövde üzerine monte edilmiştir. İmalat öncesinde ana gövde için statik yükleme şartlarında Ansys Workbench ticari yazılımı kullanılarak gerilme analizi yapılmıştır.

İmalatı yapılmış olan prototip katı atık toplama aracı hafif ve ağır katı atıklarla 150m² - 250m² 'lik alanlarda teste tabi tutulmuş ve var olan eksiklikler tespit edilmiştir. Daha sonra katı atık toplama aracının tespit edilen eksiklikleri tamamlanarak son halini almıştır.

3. Kavramsal Tasarım

Bu çalışma kapsamında tasarlanan katı atık toplama aracı; toplama bölümü, yükleme bölümü, römork bölümü ve çapa makinasının çıkarılıp takılacağı motor bölümü olmak üzere dört bölümden oluşmaktadır. Katı atık toplama aracının sahip olması istenen teknik özellikler şunlardır:

1. Güç kaynağı : standart çapa makinası
2. Çapa makinasına montaj : pimli geçme
3. Araç çalışma alanı : 150-250 m²
4. Kumanda bölümü yüksekliği : 80-120 cm
5. Katı atık yükleme yüksekliği : 80 cm
6. Kürüme bölümü genişliği : 60 cm
7. Konveyör bant yükleme hızı : 0,5 m/sn
8. Konveyör bant yükleme ağırlığı : 70-100 kg/dak
9. Römork uzunluğu : 80-120 cm
10. Römork kapasitesi : 700 kg
11. Römork yana boşaltma açısı : 45°-60°
12. Römork doldurma süresi : 7-10 dak
13. Römork boşaltma süresi : 0.5-1 dak

3.1. Konsept geliştirme

Bu kısımda araç üzerinde bulunan bölümler fonksiyonlar halinde belirtilmiş, avantaj ve dezavantajları açıklanmıştır. Belirlenen fonksiyonlar şunlardır: 1. Motor bölümü, 2. Römork bölümü, 3. Yükleme bölümü, 4. Toplama bölümü, 5. Hidrolik piston

3.2. Konseptlerin değerlendirilmesi

Konseptler Pugh diyagramı yardımıyla her fonksiyonun kendine özgü kriterleri baz alınarak değerlendirilmiştir.

Değerlendirmede Tablo 3' de gösterilen performans değerine göre belirlenen oranlar ve proje içerisindeki yüzdelik önemleri kullanılmış ve her bir fonksiyon için en yüksek puanı alan konsept seçilmiştir. Seçilen konseptler fonksiyonlara ait konsept Tablolarında yeşile boyanarak gösterilmiştir.

3.2.1. Motor bölümü

Motor bölümü çapa makinası, kumanda kolları, tahrik tekerleri, araç yönlendirme kolları ve yağ deposundan oluşmaktadır. Çapa makinası aracın

hareketi ve diğer bölümlerin çalışması için gerekli olan gücü sağlamaktadır. Bu bölümde çapa makinası sabit olmayıp istenildiği zaman çıkarılıp takılabilmektedir. Araca ait hidromotorlar ve hidrolik pistonların çalışması çapa makinasının kuyruk mili çıkışına kaplinle bağlı olan dişli pompa sayesinde sağlanmaktadır.

Tablo 3. Performans değerleri ve oranları

Performans değeri	Oran
Referans göre daha kötü	1
Referansa göre kötü	2
Referans ile aynı	3
Referansa göre iyi	4
Referansa göre çok iyi	5

Çapa makinasının araçtaki konumu ile ilgili olan motor bölümü çalışmaları için üç tip konsept sunulmuştur. Bu konseptlere ait avantaj ve dezavantajlar; montaj kabiliyeti, manevra kabiliyeti, tork seviyesi, tekerlek deformasyonu, maliyet, zemine bağlı hareket, ağırlık gibi bu montaja özgü kriterler yardımıyla açıklanmıştır (Tablo 4). Bu kriterler aynı zamanda Pugh diyagramı yardımıyla en iyi çapa makinası montaj yerini belirlemede kullanılan kriterlerdir.

Tablo 4. Motor bölümü için en iyi konsept seçimi

Değerlendirme kriterleri	Önem	Sabit montaj (REFERANS)		Ön tarafa montaj		Arka tarafa montaj	
		Oran	Önem	Oran	Önem	Oran	Önem
Montaj kabiliyeti	20 %	3	0.6	4	0.8	4	0.8
Manevra kabiliyeti	25 %	3	0.75	4	1	5	1.25
Maliyet	10 %	3	0.3	4	0.4	4	0.4
Tork seviyesi	10 %	3	0.3	2	0.2	2	0.2
Ağırlık	5 %	3	0.15	3	0.15	3	0.15
Eğime bağlı hareket	10 %	3	0.15	2	0.2	2	0.2
Zemine bağlı hareket	10 %	3	0.3	4	0.4	4	0.4
Tekerleklerin deformasyonu	10 %	3	0.3	2	0.2	2	0.2
Toplam		2.85		3.35		3.6	
Sıralama		3		2		1	
Sonuç		Uygun değil		Uygun değil		Uygun	

Tablo 5. Römork bölümü için en iyi konsept seçimi

Değerlendirme kriterleri	Önem	Yan tarafa genişleme (REFERANS)		Her iki tarafa genişleme		Arka tarafa genişleme	
		Oran	Önem	Oran	Önem	Oran	Önem
Montaj kabiliyeti	20 %	3	0.6	2	0.4	4	0.8
Manevra kabiliyeti	25 %	3	0.75	2	0.5	5	1
Maliyet	10 %	3	0.3	2	0.2	4	0.4
Mukavemet	15 %	3	0.45	2	0.3	4	0.6
Ağırlık	5 %	3	0.15	4	0.2	2	0.1
Eğime bağlı hareket	5 %	3	0.15	4	0.2	3	0.15
Denge	20 %	3	0.6	4	0.8	4	0.8
Toplam		3		2.6		3.85	
Sıralama		2		3		1	
Sonuç		Uygun değil		Uygun değil		Uygun	

Karşılaştırma sonucunda çapa makinasının aracın arka tarafına yerleştirilmesi, referans alınan sabit montaja göre zemine bağlı hareket, manevra kabiliyeti, maliyet ve montaj kabiliyeti kriterlerinde öne çıkmış ve bu bölüm için en iyi çözüm olarak seçilmiştir. Seçimde tork seviyesi, tekerlek deformasyonu ve eğime bağlı hareket kriterleri negatif etki oluşturmuştur.

3.2.2. Römork bölümü

Römork bölümü katı atıkların yüklendiği bölümdür. Bu bölümün hacmi ihtiyaç durumuna göre genişletilebilmektedir. Römork bölümünün genişletilmesi için birbiri içine geçen profiller ve kanallı kapaklar kullanılmaktadır.

Römork bölümünün hacminin genişleme yönüyle ilgili olan römork bölümü çalışmaları için üç tip konsept sunulmuştur. Bu konseptlere ait avantaj ve dezavantajlar; denge, eğime bağlı hareket, montaj kabiliyeti, manevra kabiliyeti, ağırlık gibi bu montaja özgü kriterler yardımıyla açıklanmıştır (Tablo 5). Bu kriterler aynı zamanda Pugh diyagramı yardımıyla en iyi römork genişleme yönünü belirlemede kullanılan kriterlerdir.

Tablo 6. Yükleme bölümü için en iyi konsept seçimi

Değerlendirme kriterleri	Önem	Kepçe sistemi (REFERANS)		Elevatör sistemi		Konveyör bant sistemi	
		Oran	Önem	Oran	Önem	Oran	Önem
Montaj kabiliyeti	10 %	3	0.3	2	0.2	5	0.5
Maliyet	10 %	3	0.3	3	0.3	2	0.2
Ağırlık	5 %	3	0.15	2	0.1	3	0.15
Mukavemet	10 %	3	0.3	3	0.3	4	0.4
Hız	10 %	3	0.3	4	0.4	5	0.5
Hidrolik sistem	10 %	3	0.3	4	0.4	4	0.4
Yük kapasitesi	20 %	3	0.6	4	0.8	4	0.8
Koordineli çalışma	25 %	3	0.75	4	1	5	1.25
Toplam			3		2.5		4.2
Sıralama			2		3		1
Sonuç			Uygun değil		Uygun değil		Uygun

Karşılaştırma sonucunda römork bölümünün referans alınan yan tarafa genişlemesine göre römorkun arka tarafa genişlemesi manevra kabiliyeti, montaj kabiliyeti, maliyet, mukavemet ve denge gibi kriterlerde öne çıkarak bu bölüm için en iyi çözüm olarak seçilmiştir. Ağırlık bu bölüm için dezavantaj olarak negatif etki oluşturmuştur.

3.2.3. Yükleme bölümü

Yükleme bölümü, toplama bölümünden gelen katı atıkların elevatör, kepçe veya konveyör bant yardımıyla römork bölümüne aktarıldığı bölümdür.

Yükleme bölümünün katı atığı dolduracak sistemi ile ilgili olan yükleme bölümü çalışmaları için üç tip konsept sunulmuştur. Bu konseptlere ait avantaj ve dezavantajlar; montaj kabiliyeti, ağırlık, mukavemet, yük kapasitesi, hız gibi bu montaja özgü kriterler yardımıyla açıklanmıştır (Tablo 6). Bu kriterler aynı zamanda Pugh diyagramı yardımıyla en iyi yükleme sistemini belirlemede kullanılan kriterlerdir.

Karşılaştırma sonucunda referans alınan kepçe sistemine göre konveyör bant sistemi montaj kabiliyeti, mukavemet, hız, hidrolik sistem, yük kapasitesi ve koordineli çalışma kriterlerinde öne çıkmış ve bölüm için en iyi çözüm olarak seçilmiştir. Seçimde maliyet negatif etki oluşturmuştur.

3.2.4. Toplama bölümü

Toplama bölümünde zeminden toplanan katı atıkların yükleme sistemi üzerine aktarılmasına yardımcı olacak sistem bulunmaktadır. Bu sistem yükleme sistemine göre değişim gösterebilmektedir. Zeminden toplanan katı atıkların yükleme sistemine aktarılması ile ilgili toplama bölümü çalışmaları için üç tip konsept sunulmuştur. Bu konseptlere ait avantaj ve dezavantajlar; ağırlık, maliyet, zemine bağlı hareket, yük kapasitesi, hız gibi bu montaja özgü kriterler yardımıyla açıklanmıştır (Tablo 7). Bu kriterler aynı zamanda Pugh diyagramı yardımıyla en

iyi toplama sistemini belirlemede kullanılan kriterlerdir.

Karşılaştırma sonucunda referans alınan kapaklı kürüme sistemine göre kanatlı döner sistem zemine bağlı hareket, yük kapasitesi, hız ve konstrüksiyon kriterlerinde öne çıkmış ve bu bölüm için en iyi çözüm olarak seçilmiştir. Seçimde ağırlık, maliyet ve montaj kabiliyeti kriterleri negatif etki oluşturmuştur.

3.2.5. Hidrolik piston

Römorka monte edilen hidrolik piston, katı atıkla dolan römorku sağ veya sol tarafına boşaltmak için kullanılmaktadır.

Hidrolik piston konumu için üç tip konsept sunulmuştur. Bu konseptlere ait avantaj ve dezavantajlar; montaj kabiliyeti, ağırlık, yük kapasitesi, mukavemet gibi bu montaja özgü kriterler yardımıyla açıklanmıştır (Tablo 8).

Bu kriterler aynı zamanda Pugh diyagramı yardımıyla en iyi hidrolik piston konumu belirlemede kullanılan kriterlerdir.

Karşılaştırma sonucunda “alt tarafa yatay pozisyonda yerleştirme”, referans alınan “alt tarafa dikey pozisyonda yerleştirme” ye göre konstrüksiyon, mukavemet ve yük kapasitesi kriterlerinde öne çıkmış ve bu bölüm için en iyi çözüm olarak seçilmiştir. Seçimde montaj kabiliyeti ve maliyet kriterleri negatif etki oluşturmuştur.

3.3. En iyi konsept

Konsept geliştirme sürecinde ortaya atılan konseptlerin değerlendirilmesi ile detay tasarımına başlanacak en iyi konsept belirlenmiştir. Seçilen en iyi konseptler morfolojik Tablo şeklinde gösterilmiştir (Tablo 9). En iyi çözümleri içeren araç montajı ise Şekil 11’de gösterilmiştir.

Tablo 7. Toplama bölümü için en iyi konsept seçimi

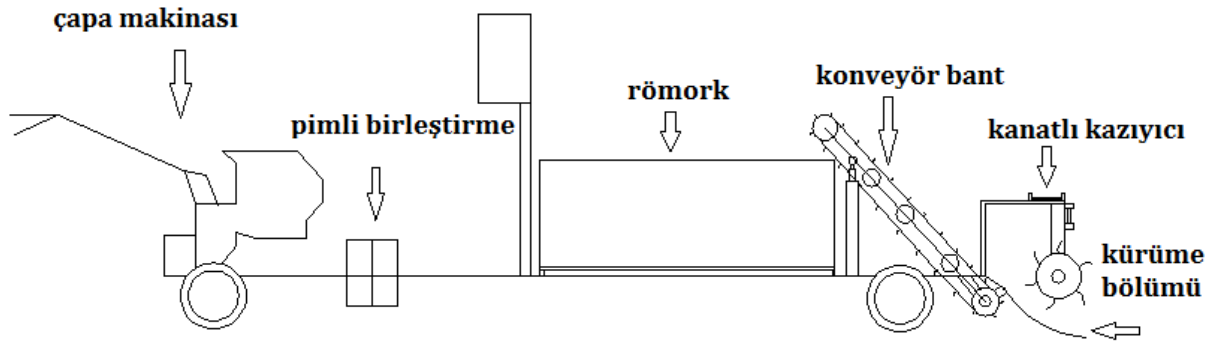
Değerlendirme kriterleri	Önem	Kapaklı kürüme sistemi (REFERANS)		Pistonlu çektirme		Kanatlı döner sistem	
		Oran	Önem	Oran	Önem	Oran	Önem
Ağırlık	15 %	3	0.45	3	0.45	2	0.3
Maliyet	5 %	3	0.15	2	0.1	2	0.1
Montaj kabiliyeti	15 %	3	0.45	2	0.3	2	0.3
Zemine bağlı hareket	15 %	3	0.45	4	0.6	4	0.6
Yük kapasitesi	15 %	3	0.45	2	0.3	5	0.75
Hız	15 %	3	0.45	2	0.3	5	0.75
Konstrüksiyon	20 %	3	0.6	2	0.4	4	0.8
Toplam			3		2.45		3.6
Sıralama			2		3		1
Sonuç			Uygun değil		Uygun değil		Uygun

Tablo 8. Hidrolik piston konumu için en iyi konsept seçimi

Değerlendirme kriterleri	Önem	Alt tarafa dikey pozisyon (REFERANS)		Yan tarafa dikey pozisyon		Alt tarafa yatay pozisyon	
		Oran	Önem	Oran	Önem	Oran	Önem
Montaj kabiliyeti	10 %	3	0.3	4	0.4	2	0.2
Maliyet	10 %	3	0.3	4	0.4	2	0.2
Ağırlık	15 %	3	0.45	3	0.45	3	0.45
Yük kapasitesi	20 %	3	0.6	2	0.4	4	0.8
Konstrüksiyon	10 %	3	0.3	2	0.2	4	0.4
Denge	25 %	3	0.75	3	0.75	3	0.75
Mukavemet	10 %	3	0.3	2	0.2	5	0.5
Toplam			3		2.8		3.3
Sıralama			2		3		1
Sonuç			Uygun değil		Uygun değil		Uygun

Tablo 9. En iyi çözümler için morfolojik Tablo

Fonksiyon	Konsept		
Motor bölümü	Sabit montaj	Ön tarafa montaj	Arka tarafa montaj
Römork bölümü	Yan tarafa genişleme	Her iki tarafa genişleme	Arka tarafa genişleme
Yükleme bölümü	Konveyör bant sistemi	Kepçe sistemi	Elevatör sistemi
Toplama bölümü	Pistonlu çektirme sistemi	Kapaklı kürüme sistemi	Kanatlı döner sistem
Hidrolik piston	Alt tarafa dikey pozisyonda montaj	Yan tarafa dikey pozisyonda montaj	Alt tarafa yatay pozisyonda montaj

**Şekil 11.** En iyi konsept

4. Detay Tasarım

Detay tasarım aşamasında normal tasarım aşamasında olduğu gibi bileşenlerin birbiriyle olan uyumları göz önünde bulundurularak detay tasarım yapılmıştır. Teknik şartname gereksinimleri doğrultusunda en iyi konseptte ait teknik

hesaplamalar ve analizler yapılmış, parça seçimleri tamamlanmıştır.

4.1. Hidromotor seçimi

Şekil 12' de konveyör bant sistemi için gerekli güç satıcı firmanın geliştirdiği program yardımıyla

minimum 0,56 kW olarak hesaplanmıştır [9]. Hesaplanan güç değerine bağlı olarak seçim için değerlendirilen hidromotorların teknik özellikleri Tablo 10'da verilmektedir.

Tablo 10'dan hesaplanan güç değerine en yakın değer olarak maksimum çıkış gücü 4 kW olan BMP-400 model hidromotor seçilmiştir.

Tablo 10. Hidromotorun teknik özellikleri [10]

MODEL	BMP 200	BMP 250	BMP 315	BMP 400
Deplasman	196,4	241,8	317,3	392,9
Basınç (bar)	140	110	90	70
Mak. Tork (Nm)	365	378	378	378
Hız (dev/dak)	7-	5-	5-192	5-
Debi (lt/dak)	310	250	155	155
Güç (kW)	60	60	60	60
Ağırlık (kg)	8	6	5	4
	6,4	6,6	6,9	7,4

Katı atık toplama aracında biri konveyör bant sisteminde, diğeri toplama sisteminde olmak üzere iki adet hidromotor gerekmektedir ve özellikleri aynı olacaktır. Hidromotor yağ iletim hacmi (dişli pompadan gelen) Denklem 1 kullanılarak bulunur.

$$T = \frac{V \cdot \Delta p \cdot \eta}{20\pi} \quad (1)$$

Burada T hidromotorun verdiği tork (Nm), V hidromotorun iletim hacmi (cm³/dev), Δp hidromotorun kullandığı basınç (giriş ve çıkış basınç farkı, bar) ve η hidromotor verimidir.

Denklem 1'de seçilen hidromotor için T değeri 378 Nm, Δp değeri 0.5 bar ve η değeri 0.95 alındığında;

$$378 * 10^2 = \frac{V \times 0.5 \times 0.95}{20\pi} \quad (2)$$

Hidromotorun iletim hacmi V=5 cm³/dev bulunur. Hesaplanan değer 1 adet hidromotor içindir. Buna göre seçilecek olan dişli pompanın minimum 5 cm³/dev sağlayacak bir pompa olması gerekmektedir.

Konveyör bant çalışma açısı 45° olarak belirlendiğinden çavuş bant (tırnak yüksekliği 15 mm olan bant) tipi seçilmiştir. Bantın uzunluğu 2,5 metre olup yerden toplanan atıkların bant kenarından taşmadan römorka aktarılması için rulolarla bantın yanlarına eğim verilmiştir.

4.2. Hidrolik piston seçimi

Römork bölümünde kullanılacak ve maksimum 7500 N yükü kaldıracak olan hidrolik pistonun seçimi için Denklem 3 kullanılır:

$$F = p * A * n * 10 \quad (3)$$

Burada F pistonu gelen yük (N), p sıvı basıncı (bar), A piston kesit alanı (cm²), d piston çapı (cm) ve n silindirin etki derecesidir.

Denklem 3'de F değeri 7500 N, p değeri 150 bar (dişli pompanın maksimum çıkış basıncı 250 bar) ve n değeri 1 alındığında;

yr.com.tr/?Page=App-Conveyors

YILMAZ REDÜKTÖR

ANASAYFA HAKKIMIZDA ÜRÜNLER HİZMETLER ÜRÜN&DÖKÜMAN ÇÖZÜMLER ÇOKLU ORTAM İRTİBAT ÖDEME İŞLEMİ TR

GST > Uygulamalar > Konveyörler

Konveyörler

Yük Tipi : Dökme Yük

Konveyör Tipi : Lastik Bantlı Merdaneli

Eğim Açısı[derece] : 45

Yük Hızı[m/sn] : 1

Kapasite[t/saat] : 1

Metre Başına Bant Ağırlığı[Kg/m] : 30

Makaraların Çapı[mm] : 80

Makaraların Yatak Çapı[mm] : 15

Konveyör Uzunluğu[m] : 2.5

Tahrik Tamburu Çapı[mm] : 170

Tahrik Sistemi İle Tahrik Tamburu Arasındaki Tahvil : 1

Tek Parça Yük Ağırlığı[kg] :

Yükler Arası Min. Mesafe[m] :

Destek Makaraları Yataklaması : Bilyalı Masuralı

Ortam Durumu : Tozlu

Emniyet Katsayısı : 1.2

Tahrik Verimi : 0.8

Hesapla

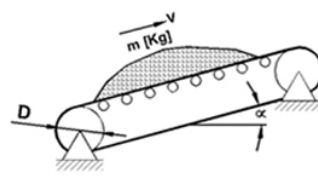
Gerekli Güç[kW] : 0.559

Gerekli Devir[d/d] : 112.34

Seçilen motor gücüne göre yaklaşık motor kalkış süresini hesapla

Kalkış Zamanı[sn] :

Seçilen Güç[kW] :



Şekil 12. Konveyör bant sistemi için gerekli olan hidromotor gücünün belirlenmesi [9]

$$7500 = 150 * \left(3,14 * \frac{d^2}{4}\right) * 1 * 10 \quad (4)$$

piston çapı, $d=2.52$ cm bulunur. Bu durumda en yakın standart değer olarak çapı 3.2 cm olan bir hidrolik silindir römork sistemi için uygun olacaktır. Seçilen hidrolik pistonun teknik özellikleri şu şekildedir: çap 32 mm, strok boyu 700 mm, maksimum çalışma basıncı 150 bar. Hidrolik piston maksimum 0.5 m/sn hızda çalışacak olup gerektiğinde hızın düşürülmesi mümkündür. Hidrolik pistonun şase ve römorka bağlantı şekli oynar mafsallı olacaktır.

4.3. Dişli pompa seçimi

Seçilen hidromotor ve piston özelliklerine göre uygun bir dişli pompanın debisi şu formülle bulunmaktadır:

$$Q = \frac{V.n.\eta}{1000} \quad (5)$$

Burada Q pompa debisi (lt/dak), V pompa iletim hacmi (cm^3/dev), n kullanılan elektrik motorunun devri (dev/dak) ve η pompa volümetrik verimidir.

Araçtaki bir hidromotorun çalışması için gerekli iletim hacmi $V=5 \text{ cm}^3/\text{dev}$ olarak belirlenmiştir. Pompanın seçiminde aracın yokuş yukarı çalışması, çalışma zemini şartları ve çapa makinasının motor performansı gibi etkiler göz önünde bulundurularak dişli pompa Tablosundan (Tablo 11) yağ iletim hacmi $9,5 \text{ cm}^3/\text{dev}$ olan pompa seçilmiştir.

Tablo 11. Dişli pompa özellikleri [10]

Model	İletim hacmi, cm^3/dev	Debi (1500 dev/dak) lt/dak	Mak. çıkış basıncı, bar
1PN-040	4	5,7	250
1PN-061	6,1	8,7	250
1PN-082	8,2	11,8	250
1PN-095	9,5	13,6	250
1PN-119	11,9	17,1	250
1PN-135	13,5	19,4	250

Tüm modellerde minimum hız 600 dev/dak, maksimum hız 3000 dev/dak'dır.

Denklem 5' de V değeri $9.5 \text{ cm}^3/\text{dev}$, n değeri 1500 dev/dak ve η değeri 0.95 alındığında;

$$Q = \frac{9,5 * 1500 * 0,95}{1000} \quad (6)$$

pompa debisi, $Q=13.56 \text{ lt/dak}$ bulunur.

Kürüme sistemi ile konveyör bant sisteminin hidromotorlarının aynı anda çalışması gerektiğinden her iki hidromotor ve römork hidrolik pistonu için üç ayrı pompa kullanılması kararlaştırılmıştır. Dişli pompaların üçü de aynı özellikte olduğundan üç ayrı pompa yerine bir adet üçlü tandem pompa kullanılması uygun görülmüştür. Tandem pompanın üç bölümü birbiri ile bağlantılı olup, tek bir

bölümünün çalışmasıyla bütün bölümleri aynı anda çalışmaktadır.



Şekil 13. Üçlü tandem dişli pompa [10]

4.4. Çapa makinası seçimi

Hesaplanan pompa debisine uygun olan çapa makinasının seçimi için öncelikle motor gücünün hesaplanması gerekir. Bunun için şu formül kullanılmaktadır:

$$P = \frac{p * Q}{540} \quad (7)$$

Burada P motor gücü (kW), p pompa basıncı (bar) ve Q pompa debisidir (lt/dak).

Denklem 7'de p değeri 150 bar, Q değeri 13.56 lt/dak ve motor verimi 0.9 alındığında;

$$P = \frac{150 * 13,56}{540} \quad (8)$$

motor gücü, $P=3.76 \text{ kW}$ bulunur. Dolayısıyla seçilen üçlü tandem dişli pompanın tek bir bölümünün minimum güç gereksinimi 3.76 kW 'dır. Üçlü tandem dişli pompanın bütünü için gerekli olan minimum güç $3.76 * 3 = 11.28 \text{ kW}$ yani 15 BG olacaktır. Araçta bulunan hidromotorların ve hidrolik pistonun ayrı güç gereksinimleri göz önünde bulundurulduğunda araçtaki tüm bölümleri aynı anda çalıştırmak için minimum 15 BG' lik çapa makinası kullanılması gerekmektedir. Araçta kullanılmak üzere seçilen çapa makinasının teknik özellikleri Tablo 12'de verilmektedir.

Tablo 12. Çapa makinasının teknik özellikleri [11]

Güç	22 HP (16,5 kW)
Silindir hacmi	510 cc
Devir sayısı	3000 dev/dak
Debriyaj	Kuru konik kavramalı
Şanzıman	3 ileri 1 geri vites, kol ile kumandalı
Ağırlık	1422 N (145 kg)
Tekerlek grubu	6,50x80-12 (opsiyonel)

Çapa makinasında 2 adet kuyruk mili bulunmaktadır. Bunlardan birisi vitesten bağımsız motor mili şanzıman miliyle aynı dönme hızına sahiptir. Diğer ise vitesle beraber çalışan kuyruk mili vites değiştirme hızına bağlıdır. Tablo 13'de motor devri 3000 dev/dak 'da iken vites durumuna göre kuyruk millerinin devir sayıları verilmektedir.

Tablo 13. Maksimum motor devrinde (3000 dev/dak) kuyruk mili devirleri [11]

	1.Vites	2. Vites	3.Vites
Motor mili (dev/dak)	3000	3000	3000
Vites mili (dev/dak)	900	300	210
Yol mili (dev/dak)	105	35	25
Geri vites (dev/dak)	95		

Aracın düz, eğimli ve çamurlu zeminde çalışma durumlarına göre çapa makinası ve römork için traktör desenli tekerlekler seçilmiştir.

4.5. Araç şasesinin gerilme analizi

Tasarlanan aracın şasesinin üzerindeki yükleri emniyetle taşıyıp taşıyamayacağını ve kullanılan metal profil kesit ölçülerinin mukavemet açısından yeterli olup olmadığını belirlemek amacıyla ANSYS Workbench programı ile gerilme analizi yapılmıştır.

Aracın römork bölümünün maksimum hacmi 0,67 m³, minimum hacmi 0,39 m³ dür. Römork bölümünün maksimum hacimde alabileceği maksimum yük 702 kg iken minimum hacimde alabileceği maksimum yük 396 kg' dır. Şase malzemesi olarak St37-2 yapı çeliği (akma mukavemet değeri 235 MPa, çekme mukavemet değeri 340 MPa) seçilmiştir. Römork bölümünün 70 cm' lik kısmı 50mmx50mmx2mm kesit ölçüleri olan kare profilden, römorkun diğer bölümleri ise römork hacmini genişletebilmek için 40x40x2 mm kesit ölçüleri olan kare profilden imal edilmiştir. En düşük hacimde 40mmx40mmx2mm kesit ölçüsüne sahip profiller 50mmx50mmx2mm kesit ölçülü kare profilin içinde durmaktadır. Römork bölümünün kapakları 1 mm kalınlığındaki st37 sac malzemeden imal edilmiştir.

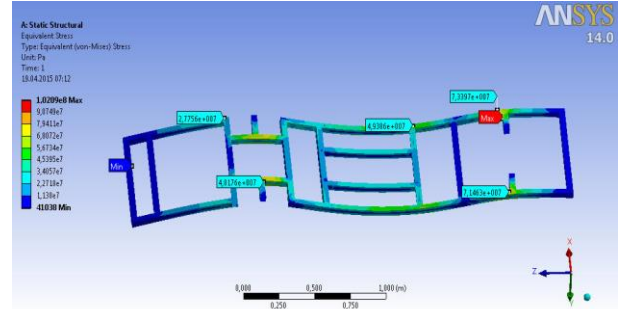
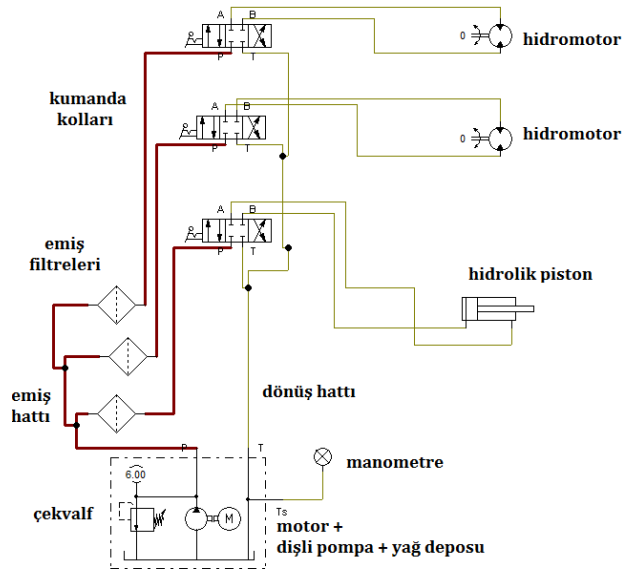
Sonlu elemanlar modeli, 7844 eleman ve 15085 düğümden oluşturulmuştur. Araç şase modeli tekerlerin oturacağı bölümlerden mesnetlenmiştir. Şase üzerine 10 kN' luk yayılı yük uygulanmıştır.

Analiz sonucunda maksimum Von Mises gerilmesinin 103 MPa olduğu ve motor bölümünde (çapa makinası tarafında) arka tekerlerin bağlandığı bölgede meydana geldiği görülmüştür (Şekil 14). Buna rağmen meydana gelen maksimum VonMises gerilmesi seçilen malzemenin akma mukavemet değerinden yaklaşık %60 oranında düşük olduğundan şasesinin maksimum yüklemeye karşı emniyetli olduğu sonucuna varılmıştır.

4.6. Hidrolik sistem

Araç bölümlerinin montaj işlemi tamamlandıktan sonra aracın römork ve yükleme bölümlerinin

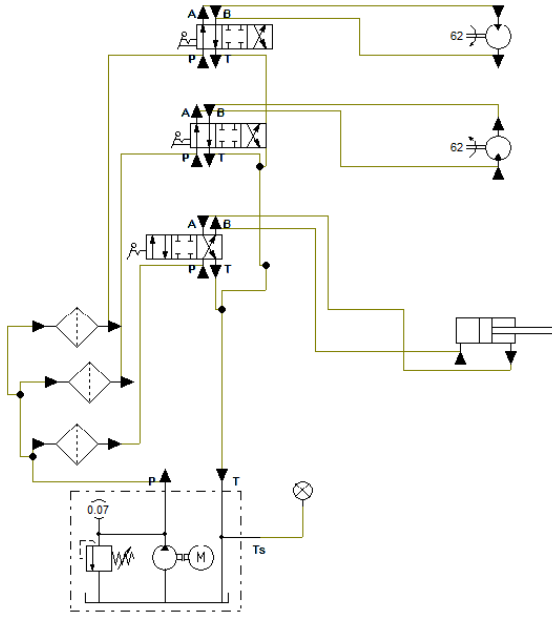
hidrolik sistem bağlantıları yapılmıştır. Şekil 15 ve Şekil 16 sırasıyla araç yüksüz çalışırken (konveyör bant, hidrolik piston ve toplama bölümü devre dışı) ve tam yükte çalışırken (konveyör bant, hidrolik piston ve toplama bölümü devrede) hidrolik devre şemalarını gösterilmektedir.

**Şekil 14.** Araç şasesi VonMises gerilme dağılımı**Şekil 15.** Araç yüksüz çalışırken hidrolik devre şeması

Araç yüksüz halde çalışırken, yani yükleme bölümü, toplama bölümü ve hidrolik piston devre dışı iken, hidrolik devre şu şekilde çalışmaktadır: Çapa makinası prizdirek kuyruk miline elastik kaplinle bağlanan dişi pompanın tahrik edilmesiyle yağ deposundan yağ emilerek basınçlı halde yağ deposundan yağ emilerek kumanda kollarına ulaşır. Kumanda kollarına gelen yağ hidromotorlara veya hidrolik pistonu yönlendirilmemişse geri dönüş hattı üzerinden yağ deposuna geri döner (Şekil 15).

Araç yüklü halde çalışırken, yani yükleme bölümü ve toplama bölümü hidromotorları devrede iken, hidrolik devre şu şekilde çalışmaktadır: Dişi pompanın tahrik edilmesiyle yağ deposundan yağ emilerek basınçlı halde yağ kumanda kollarına ulaşır. Kumanda kollarına gelen yağ hidrolik hortumlarla hidromotorlara ulaştırılır. Basınçlı yağ hidromotorları çalıştırdıktan sonra geri dönüş hattından yağ deposuna geri döner. Kumanda kolları yönlendirmeyi kapatmadığı müddetçe yağın döngüsü

devam eder (Şekil 16). Sistemdeki hidrolik piston için de aynı çalışma şekli söz konusudur.



Şekil 16. Araç yükte çalışırken hidrolik devre şeması

5. Bulgular

Katı atık toplama aracına ait bileşenlerin işçilik maliyeti hariç yaklaşık maliyetleri ve aracın yaklaşık toplam maliyeti Tablo 14'de verilmektedir. Katı atık toplama aracının çapa makinası hariç ağırlığı yaklaşık 150 kg olmuştur.

Tablo 14. Katı atık toplama aracı bileşenlerinin yaklaşık maliyetleri (işçilik hariç)

Araç / Parça /Malzeme	Maliyet (TL)
Çapa makinası (1 adet)	11.000 - 13.000
Tandem dişli pompa (3'lü, 1 adet)	1.200 - 1.500
Hidromotor (2 adet)	650 - 800
Hidrolik piston (1 adet)	350 - 500
Konveyör bant (2.5 m)	450 - 750
Hidrolik hortum	700 - 950
Hidrolik ekipman	800 - 950
Metalik malzeme (profil, sac vb.)	700 - 850
Hidrolik yağ (M46, 4x18 lt)	400 - 550
Teker (4 adet)	250 - 350
Yataklı Rulman (6 adet)	75 - 100
Toplam Maliyet (TL)	16.575 - 20.300

Katı atık toplama aracının montaj işlemlerinden sonra arazide test etmek için gerekenden daha düşük güce sahip (5 BG) çapa makinası kullanılmış ve araç hareket ettirilerek test edilmiştir (Şekil 17).

5 BG' ne sahip çapa makinası araçtaki sistemleri çalıştıracak yeterli güce sahip olmadığından ve uygun çapa makinası maddi nedenlerle tedarik edilemediğinden test aşamasında çapa makinası yerine gereken gücü sağlayan traktör (48 BG) kullanılmıştır (Şekil 18).



Şekil 17. Aracın çapa makinası ile arazide test edilmesi



Şekil 18. Traktöre monte edilmiş katı atık toplama aracı

Aracın traktörle yapılan denemelerinde ilk olarak aracın yükleme bölümünde bulunan kazıyıcı aktif halde çalıştırılarak kontrol edilmiştir. Daha sonra konveyör bant bölümü denenmiş ve konveyör bantın gergi tamburundan kayarak sistemi durdurduğu gözlemlenmiştir. Gergi tamburu çevresine ek parçalar kaynak yapılarak rijitliği artırılmış ve konveyör bant sistemi tekrar denenmiştir. Konveyör bant sisteminin sorunsuz halde çalıştığı gözlemlenmiştir. Sonra konveyör bant ve kazıyıcı bölümleri aynı anda çalıştırılarak test edilmiş ve birlikte sorunsuz çalıştıkları gözlemlenmiştir (Şekil 19).

Son olarak römork bölümü denenmiş ve deneme sırasında hidrolik pistonun araç gövdesine bağlı bulunduğu milin yerinden çıktığı görülmüştür. Mil gerekli kaynak işlemleriyle gövdeye monte edilmiş ve römork bölümü tekrar denenmiştir. Römorkün istenilen eğim açısında sorunsuz çalıştığı gözlemlenmiştir (Şekil 20).

Farklı uygulama alanlarında denenilen aracın yükleme bölümündeki kazıyıcı (toplayıcı) kısmı, küreme küreğinin sıyırdığı katı atıkları konveyör bant üzerine aktarmakta ve konveyör bantta üzerine aktarılan katı atıkları römorka aktarmaktadır.

Aracın arazide yapılan testlerinde iki farklı katı atık kullanılmıştır: hafif atık ve ağır atık. Hafif atık olarak, kurumuş silaj atığı, saman gibi atıklar değerlendirilmiştir. Ağır atık olarak ise hayvansal atık, kum, toprak gibi atıklar değerlendirilmiştir.

Şekil 21’de araç hafif atıkla, Şekil 22’de araç ağır atıkla denenirken çekilmiş resimler verilmektedir.



Şekil 19. Aracın konveyör bant ve kazıyıcı sistemlerinin test edilmesi



Şekil 20. Römorkün test edilmesi



Şekil 21. Aracın hafif atıkla test edilmesi

Arazi testlerinde atıkla doldurulmuş olan römorkün boşaltma işlemleri Şekil 23’ de gösterilmektedir.

Aracın arazide hafif ve katı atıklarla gerçekleştirilen testlerinden elde edilen rakamsal sonuçlar Tablo 15’de verilmektedir.

Aracın yapılan testlerinde hafif atıkların ağır atıklara göre daha kısa sürede toplanıp römork bölümüne

aktarıldığı görülmüştür. Römorka yüklenen hafif atıklar değiştirilebilen römork hacmine bağlı olarak 200kg ile 350kg arasında değişkenlik göstermektedir. Römorka yüklenen ağır atıklar ise değiştirilebilen römork hacmine bağlı olarak 400kg ile 550kg arasında değişkenlik göstermektedir. Her iki atık türü için römork doldurma kapasitesi ve ağır katı atık için römork doldurma süresi açısından hedef kriterden bir miktar sapma söz konusudur.



Şekil 22. Aracın ağır atıkla test edilmesi



Şekil 23. Atıkla dolu römorkün boşaltılması

6. Tartışma ve Sonuç

Katı atık toplama aracının tasarımı aşamasında yükleme bölümünde konveyör bant ya da elevatörlü sistem seçenekleri düşünülmüş olup römorkün dengeli şekilde ve hızlı doldurulması amacıyla konveyör bant sistemi seçilmiştir. Konveyör bant sisteminde mesafe kısa olmasına rağmen tamburlar haricinde bant 45° eğimde çalışacağı için belli aralıklarla rulo ile desteklenmiştir. Yükleme bölümünde eğimden dolayı biriken katı atıkları konveyör bant sistemi üzerine aktarmak için pistonlu çektirme sistemi düşünülmüş fakat kullanımının pratik olmayacağı düşünülerek kanatlı kazıyıcı sistemi tasarlanmıştır.

Tablo 15. Aracın arazi test sonuçları

Özellik	Hafif Katı Atık		Ağır Katı Atık	
	Hedef Kriter	Uygulama Sonucu	Hedef Kriter	Uygulama Sonucu
Atık toplama alanı (m ²)	150 - 250	200	150 - 250	150
Konveyör bant yükleme hızı (m/sn)	1	1	1	0,5
Konveyör bant kapasitesi (kg/dk)	70 - 150	70	70 - 150	100
Konveyör bant yükleme yüksekliği (cm)	65 - 80	80	65 - 80	80
Römorka kapasitesi (kg)	700	350	700	550
Römork doldurma süresi(dk)	7 - 10	8	7 - 10	15
Römork boşaltma süresi (dk)	0,5 - 1	0,5	0,5 - 1	1

Katı atıkların konveyör bant sistemine aktarılmasını sağlayan kazıyıcı sistemin ileri-geri ve yukarı-aşağı hareketlerinin biribiri içine geçen profiller yerine pistonlu sistemle daha pratik ve kolay bir şekilde yapılabileceği düşünülmektedir. Kazıyıcı bölümün konveyör banttan mesafeli olmasından dolayı toplanan katı atıkların tamamının bant üzerine aktarılamadığı görülmüştür. Kazıyıcının banta yaklaştırılması ve kazıyıcı kanatlarının düz yapılmasıyla daha çok katı atığın bant üzerine aktarılabilmesi değerlendirilmektedir. Kazıyıcı üstündeki kapalı bölümün kazıyıcıya yaklaştırılmasının da bant üzerine aktarılacak atık miktarını artırabileceği düşünülmektedir.

Aracın tasarımında römork bölümünün hacmi birbiri içine geçen profillerle çalışma ortamına göre artırılıp azaltılacak şekilde tasarlanmıştır. Biribiri içine geçen profiller yerine pistonlu sistemle daha pratik ve kolay bir şekilde hacmin artırılıp azaltılabileceği düşünülmektedir. Römork bölümüne ait hidrolik pistonun ilk olarak römorkun yan tarafına monte edilmesi düşünülmüş fakat piston bağlantısında yaşanacak mukavemet yetersizliği nedeniyle piston römorkun alt bölümüne monte edilmiştir.

Araçtaki tüm sistemler için ayrı ayrı dişli pompa seçilerek üçlü tandem pompa sisteme monte edilmiştir. Üçlü tandem pompa yerine tek bir dişli pompa seçilip tüm sistem için kullanılacak olması durumunda sistemdeki hidromotorlara giden tüm hidrolik hortumların çaplarının değiştirilmesi gerekecektir. Ayrıca sistemde tek bir dişli pompanın kullanılması kumanda kolları, yağ tankı, dişli pompa ve hidromotorlar arasındaki montaj işlemini nispeten zorlaştıracaktır. Buna rağmen toplama ve yükleme bölümlerindeki hidromotorlarla römork yükünü boşaltma amacıyla kullanılan hidrolik pistonun aynı anda çalıştırılmayacakları değerlendirildiğinde üçlü tandem pompa yerine ikili tandem pompa kullanılabilir. Bu durumda gerekli olan 22 BG 'lük çapa makinası yerine 12 BG'lük çapa makinası yeterli olacaktır. Bu da hidrolik devre şemasında değişikliğe gidilmesini gerektirecektir.

Aracın 150 - 250 m² alanda yapılan testlerinde, 7 ile 15 dk arasında değişen bir zamanda katı atıkları topladığı ve katı atıkların toplanıp yüklenmesinde kolaylık sağlandığı görülmüştür. Aracın uygulama

alanı, toplama süresi ve boşaltma süreleri göz önünde bulundurulduğunda 150 - 250 m² gibi alanlara sahip küçük ve nispeten küçük alanlı orta ölçekli besihanelerde rahatlıkla kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Aracın 500 m² lik bir alanda yapılacak uygulamasında ise, 30 ile 40 dk arasında bir sürede katı atıkları toplayıp boşaltması öngörülmektedir.

Bu çalışma ile ilgili aşağıda verilen sınırlamalar bulunmaktadır:

Araç şasesinin sonlu elemanlar analizinde;

1. aracın gövde montajında kaynak bağlantılarının eksiksiz yapıldığı kabul edilmiştir,
2. mesnetlemeler tekerlerin gövdeye bağlı olduğu noktalardan yapılmıştır,
3. gerilme analizi statik yükleme şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Aracın uygulama testlerinde;

1. kullanılan hafif veya ağır olarak nitelendirilen atıkların kategorisine göre eşit özellikte oldukları kabul edilmiştir,
2. atıkların içerisinde büyük çaplı taş, sıvı halde atık veya yoğunluğu artmış tezek olmadığı varsayılmıştır.

Yukarıda listelenen sınırlamalara göre, araç sınırlı katı atıklarla ve sınırlı çalışma alanına sahip olmakla birlikte araç bölümlerinde yapılacak tasarım değişiklikleri ile farklı alanlarda farklı amaçlar için kullanılabilecektir.

Teşekkür

5038-YL1-17 No'lu proje ile çalışmamı maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Kaynakça

- [1] Almix Makina İmalat İnşaat. Nak. San. Tic. Ltd. Şti, 2018. Gübre Yönetimi. <http://www.almix.com.tr/Urunler.aspx?KatID=11> (Erişim Tarihi: 25.07.2018).
- [2] Anıl Yatağanlı Tarım Makinaları, 2018. Ürünlerimiz. <http://www.aniltarim.com/tr/urunlerimiz/> (Erişim Tarihi: 25.07.2018).

- [3] Anonim, 2019. Sığır Hastalıkları. http://www.tarimkutuphanesi.com/sigir_hastalıkları_00145.html____(Erişim Tarihi: 26.09.2019).
- [4] Ay, S., Evcik, D. 2008. Kronik Bel Ağrılı Hastalarda Depresyon ve Yaşam Kalitesi. Yeni Tıp Dergisi, 25: 228-231.
- [5] Karyer-Tatmak, 2019. Asfalt Kazıma Makinaları. <https://karyer-tatmak.com/category/bomag/page/4/> (Erişim Tarihi: 26.09.2019).
- [6] Ziraat Tarım Market, 2018. Çelikel Balya Yükleme Makinası. <https://www.ziraattarimmarket.com/urun/celikel-balya-yukleme-makinası.html> (Erişim Tarihi: 09.12.2018).
- [7] Tutkun Kardeşler, 2019. Taş Toplama Makinası. <http://www.tutkunkardesler.com/urunler.html> (Erişim Tarihi: 26.09.2019).
- [8] Pugh, S. 1991. Total Design: Integrated Methods for Successful Product Engineering, Addison-Wesley Publishing Company, Boston, 278s.
- [9] Yılmaz Redüktör, 2017. Konveyörler. <https://www.yr.com.tr/?Page=App-Conveyors> (Erişim Tarihi: 18.12.2017).
- [10] Türk Sanayi Market, 2017. Dişli Pompalar. <https://www.turksanayimarket.com/hidrolik-tr/pompalar-tr/dili-pompalar/> (Erişim Tarihi: 12.12.2017).
- [11] Yağmur Tarım Makinaları, 2019. Çapa Makinaları. <https://www.yagmur.com/urunler/capa-makineleri/> (Erişim Tarihi: 09.10.2019).

ONO Tip Schiff Baz Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik Özellikleri ve Termal Çalışmaları

Hatice Gamze SOGUKOMEROGULLARI¹ , Mehmet SÖNMEZ*² , Gökhan CEYHAN³ 

¹Gaziantep Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri MYO, Tıbbi Hizmetler ve Teknikleri Bölümü, 27310, Gaziantep, Türkiye

² Gaziantep Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 27310, Gaziantep, Türkiye

³Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş MYO, Gıda Teknolojisi Bölümü, 46100, Kahramanmaraş, Türkiye

(Alınış / Received: 25.01.2019, Kabul / Accepted: 12.09.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

ONO tip Schiff baz kompleks,
N-aminopirimidin-2-on,
5-kloro-2-
hidroksiasetofenon,
Katalitik özellik

Özet: 5-kloro-2-hidroksiasetofenon ve 1-Amino-5-Benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on'dan (*N*-aminopirimidin-2-on) türeyen Schiff bazının bazı metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bütün bileşikler elementel analiz, molar iletkenlik, manyetik moment ölçümü, IR, UV-Vis, kütle ve NMR (sadece Pd(II)) gibi spektral ve analitik tekniklerle karakterize edilmiştir. Pd(II) kompleksi kare düzlem geometriye sahipken, diğer kompleksler oktahedral yapıya sahiptir. Kompleksler iletkenlik özelliğine sahip değildir. Cu(II) ve Co(II) kompleksleri kısmi antiferromanyetik özellik gösterirken, Pd(II) kompleksi diyamanyetik özelliktedir. Schiff baz bileşiği ve yeni sentezlenen kompleksleri mikrodalga ışını altında sikloheksan oksidasyonu için incelenmiştir. Hem mikrodalga gücü hem de yeni katalizörlerin sikloheksanın (CyH) sikloheksanon (Cy=O) ve sikloheksanole (Cy-OH) seçici yükseltgenmesini etkilediği görülmüştür. Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin liganda ve diğer komplekslere oranla sikloheksanın oksidasyonu reaksiyonunda daha aktif oldukları bulunmuştur.

Synthesis, Characterization, Catalytic Properties and Thermal Studies of ONO Type Schiff Base Complexes

Keywords

ONO type Schiff base
complexes,
N-aminopyrimidine-2-one,
5-chloro-2-
hydroxyacetophenone,
Catalytic properties

Abstract: Some metal complexes were synthesized from Schiff base derived from 5-chloro-2-hydroxyacetophenone and N-aminopyrimidine-2-one. All compounds were characterized by elemental analyses, molar conductivity and magnetic measurements, IR, UV-Vis, Mass and NMR (for Pd (II)) spectral and analytic techniques. While Pd(II) complex displayed square planar geometry, the others exhibited octahedral geometry. The whole complexes showed non-electrolytic behavior. While Cu(II) and Co(II) complexes exhibited partial antiferromagnetic properties, Pd(II) complex showed diamagnetic property. Schiff base compound and new synthesized its some complexes were evaluated for cyclohexane oxidation under microwave irradiation. Both the microwave power and the novel catalysts were found to affect the selective oxidation of cyclohexane (CyH) to cyclohexanone (Cy = O) and cyclohexanol (Cy-OH). Cu(II) and Co(II) complexes were found to be more active in the reaction of the oxidation of cyclohexane than in the ligand and other complexes.

1. Giriş

Schiff bazları primer aminler ve karbonil bileşiklerinin kondenzasyonu yoluyla oluşan ve azometin bağı içeren bileşiklerdir. Schiff bazları ve komplekslerinin birçok farklı katalitik uygulamaları vardır. Bu katalitik uygulamalar arasında oksidasyon, olefinlerin aziridasyonu ve Kumada-Tamao-Corriu birleşme reaksiyonu gibi uygulamalar gösterilebilir

[1-3]. Literatür incelemesi yapıldığında genel olarak katalitik aktivite uygulamalarında metal komplekslerin ligandlara oranla çok daha aktif oldukları görülmektedir [4-7]. Bu da son zamanlarda metal komplekslerine olan ilgiyi artırmıştır. Araştırmalar Schiff baz komplekslerinin katalitik uygulamalarda seçici, etkili ve hatta enantioseçici özellikte olduklarını göstermektedir [8-10].

Pirimidinler DNA ve RNA yapısında bulunan, birçok önemli proseste rol alan ve farmakolojik öneme sahip olan yapılardır [11]. Pirimidinler ve türevi bileşiklerin birçok donör atomu bulunduğundan dolayı koordine olmaya eğilimli bileşiklerdir. Bu nedenle bu bileşikler metal komplekslerinin sentezinde kullanılmaktadır [12]. Bu çalışmada 5-kloro-2-hidroksiasetofenon ile *N*-aminopirimidin-2-on bileşiğinin 1:1 kondenzasyonundan elde edilen Schiff baz ligandının Pd(II), Cu(II), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler NMR, FT-IR, kütle, UV-Vis gibi çeşitli spektroskopik yöntemlerin yanı sıra elementel analiz, manyetik duyarlılık, elektrolitik iletkenlik ve TGA-DTA ile karakterize edilip, termal çalışmaları ve katalitik özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen yeni Schiff baz komplekslerinin katalitik çalışmaları mikrodalga ışığında sikloheksanın oksidasyonu üzerine yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Asetonitril, n-bütanol, dietileter, toluen, THF, EtOH, MeOH, DMF, 5-kloro-2-hidroksiasetofenon, Co(AcO)₂·4H₂O, Cu(AcO)₂·H₂O, Ni(AcO)₂·4H₂O ve Pd(AcO)₂ gibi çalışmada kullanılan malzemeler Sigma-Aldrich ve Merck'in Türkiye'deki distribütör firmalarından sağlanmıştır. Tüm çözücüler kullanılmadan önce kurutulmuş ve saflaştırılmıştır. Başlangıç maddesi olan 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (*N*-aminopirimidin-2-on) literatüre uygun bir şekilde sentezlenmiştir [13, 14]. Elementel analiz değerleri Thermo Scientific Flash 2000 marka ve modellenli elemental analiz cihazıyla kaydedilmiştir. Schiff baz ligand ve komplekslerinin molar iletkenliği ise Thermo Scientific electron corporation model kondüktivimetre kullanılarak oda sıcaklığında ve DMF çözücüsünde belirlenmiştir. UV-Vis spektrumu PG Instruments T80+UV/Vis. Spektrometre ile ölçülmüştür. Örnekler DMF içinde çözülmüş ve spektrum 190-1100 nm arası taranmıştır. Komplekslerin manyetik moment değerleri Sherwood Scientific model cihazda ölçülmüştür. ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Bruker High Performance Digital FT-NMR (400 MHz) spektrometrede örnekler d₆-DMSO'da çözülerek ve iç standart olarak TMS kullanılarak kaydedilmiştir. FT-IR spektrumunda 4000-400 cm⁻¹ aralığında Shimadzu FTIR (8000) model FT-IR spektrometresi kullanılmıştır. Termal davranışlar ise SetaramLabsys TGA/DTA model termal analiz cihazında 20-870 °C ve hava ortamında ısıtılmıştır.

2.2. Ligand sentezi (HL)

1-[[1-(5-kloro-2-hidroksifenil)etiliden]amino]-4-fenil-5-benzoil-pirimidin-2-on [HL] Schiff bazı literatüre göre sentezlenmiştir [11]. *N* aminopirimidin-2-on (0.291 g, 0.1 mmol) 40 mL n-

bütanolde çözüldükten sonra üzerine 5-kloro-2-hidroksiasetofenon (0.17 g, 0.1 mmol) ve katalizör olarak ise sodyum asetat eklendi. Reaksiyon karışımı 24 saat 100 °C sıcaklıkta ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulunca katı ürün süzülde ve asetonitril-metanol (4:1) karışımında kristallendirildi [11].

2.3. Komplekslerin genel sentezi

0.22 g (0.5 mmol) (HL) ligand 20 mL THF/MeOH (4:1) çözücü karışımında çözüldü. 0.25 mmol M(AcO)₂·nH₂O metal tuzu 10 mL MeOH'de çözülerek yavaşça ligandın üzerine eklendi. Karışım 65 °C de 40 dakika boyunca karıştırıldı. Reaksiyon ürünü filtre edildi, soğuk metanolle yıkandı ve vakumlu desikatörde kurutuldu. [Cu(L)₂], [Co(L)₂], [Ni(L)₂].5H₂O ve [Pd(L)₂] kompleksleri sırasıyla Cu(AcO)₂·H₂O (0.25 mmol, 0.05 g), Co(AcO)₂·4H₂O (0.25 mmol, 0.063 g), Ni(AcO)₂·4H₂O (0.25 mmol, 0.062 g) ve Pd(AcO)₂ (0.25 mmol, 0.056 g) metal tuzları kullanılarak genel prosedürdeki gibi sentezlenmiştir. (Şekil 1 ve Şekil 2) Komplekslerin karakterizasyon dataları aşağıda verilmiştir.

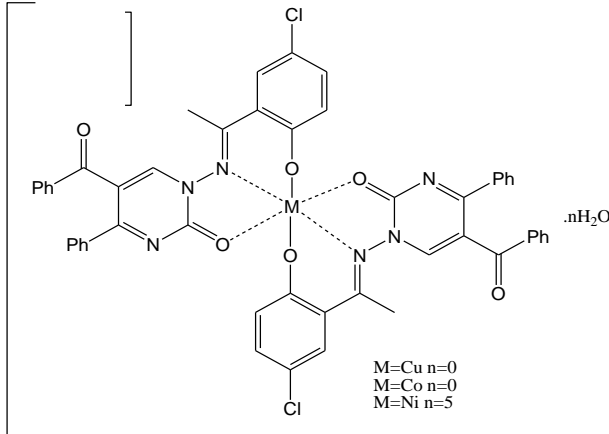
[Cu(L)₂]: [Verim: 0.094 g, 40%] Kahverengi katı bileşik. 250°C üzeri dekompoze. Elementel Analiz: Hesaplanan: C₅₀H₃₄Cl₂CuN₆O₆ (949.29): C, 63.26; H, 3.61; N, 8.85. Bulunan: C, 62.80; H, 3.55; N, 8.93 %. IR / cm⁻¹: 3121m, 1715s, 1599s, 1362w, 534w, 434w, (s, kuvvetli; m, orta; w, zayıf). μ_{eff}: 1.61 BM. İletkenlik 2.2x10⁻⁵ M DMF (Λ_M): 0.59 μS/cm. UV-Vis (DMF, nm, (Abs)): 400 (0.090), 330 (0.710), 298 (0.593), 294 (0.585). API-ES (MeOH): m/z 950.1 [Cu+2(L)+H⁺].

[Co(L)₂]: [Verim: 0.22 g, 47%] Açık kahverengi katı bileşik. 287°C üzeri dekompoze. Elementel Analiz: Hesaplanan: C₅₀H₃₄Cl₂CoN₆O₆ (943.1): C, 63.57; H, 3.63; N, 8.90. Bulunan: C, 63.95; H, 4.08; N, 9.19 %. IR / cm⁻¹: 3081m, 1688s, 1595s, 1355w; 536w; 443w, (s, kuvvetli; m, orta; w, zayıf). μ_{eff}: 1.87 BM. İletkenlik 2.2x10⁻⁵ M DMF (Λ_M): 0.57 μS/cm. UV-Vis (DMF, nm, (Abs)): 420 (0.080), 330 (0.667), 291(0.669). API-ES (MeOH): m/z 944.1 [Co + 2(L) + H⁺].

[Ni(L)₂].5H₂O: [Verim: 0.18 g, 34%] Yeşil renkli katı bileşik. 267°C üzeri dekompoze. Elementel Analiz: Hesaplanan: C₅₀H₄₄Cl₂N₆NiO₁₁ (1032,2): C, 58.05; H, 4.29; N, 8.12. Bulunan: C, 58.04; H, 4.16; N, 8.08 %. IR / cm⁻¹: 3185m, 3060m, 1655s, 1612s, 1360w, 543w, 429w, (s, kuvvetli; m, orta; w, zayıf). μ_{eff}: 2.80 BM. İletkenlik 2.2x10⁻⁵ M DMF (Λ_M): 0.41 μS/cm. UV-Vis (DMF, nm, (Abs)): 430 (0.115), 330 (0.464), 285 (0.623). API-ES (MeOH): m/z 946.1 [Ni+2(L)+2H⁺].

[Pd(L)₂]: [Verim: 0.25 g, 50%] Kiremit kırmızısı renkli katı bileşik. 260°C üzeri dekompoze. Elementel Analiz: Hesaplanan: C₅₀H₃₄Cl₂N₆O₆Pd (990.17): C,60.53; H, 3.45; N, 8.47. Bulunan: C, 60.52; H, 3.51; N, 8.63 %. IR / cm⁻¹: 3100m, 1689s, 1603s, 1349w, 551w, 435w, (s, kuvvetli; m, orta; w, zayıf). μ_{eff}: diyamanyetik. İletkenlik 2.2x10⁻⁵ M DMF (Λ_M): 0.38

$\mu\text{S/cm}$. UV-visible (DMF) [$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$, (Abs)]: 445 (0.225), 310 (0.667), 266 (0.975). API-ES (MeOH): m/z 992.1 [Pd + 2(L)+2H⁺]. ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ (ppm); s, singlet; d, dublet; m, multiplet: 9.97 (s, 2H, H-6), 7.61 (s, 4H, H-2', H-6'), 7.47 (d, 4H, $J=7.28$ Hz, H-2'', H-6''), 7.35 (d_d, 2H, H-6'''), 7.21 (d, 2H, $J=7.28$ Hz, H-4'''), 7.07-7.17 (m, 12H, Harm). 7.01 (d, 2H, $J=8.8$ Hz, H-3'''), 3.8 (t, 6H, CH₃). ¹³C NMR (d₆-DMSO, ppm), δ 195.33 (C=O)_{benzoil}, 163.88 (C=O)_{pirimidin halka}, 161.06 (C=N), 146.27, 139.76, 134.64, 131.41, 130.38, 130.01, 129.11, 128.27, 127.75, 118.59, 116.68, 107.20 (aromatik karbonlar), 59.39 (CH₃).



Şekil 1. HL ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin önerilen yapısı

Mikrodalga ışın altında sikloheksanın katalitik oksidasyon çalışmalarında sentez tüpü içerisine katalizör (0.02 mmol), sikloheksan (2 mmol) ve H₂O₂ (4 mmol) koyulmuş ve 600 watt 'da 15 dakika boyunca mikrodalga ışınlarına maruz bırakılmıştır. Katalizör:substrat:oksidant oranı sırasıyla 1:100:200 şeklindedir [15]. Her oksidasyon denemesi için kompleksler 3 mL asetonitril içerisinde çözülmüş ve üzerine sikloheksan ve H₂O₂ eklenerek mikrodalga sentez tüpüne konmuştur. Sentez tüplerinin kapakları kapatıldıktan sonra, sentez tüpleri Berghof MWS3+ mikrodalga fırının içine yerleştirilmiş ve mikrodalga programı 15 dakika boyunca 600 watt gücünde uygulanmıştır. Sıcaklık 100 °C'ye ayarlanmış ve otomatik olarak kontrol edilmiştir. Çözücü ve substratın buharlaşması nedeniyle basınç 30 bar'a yükselmiştir. Daha sonra oksidasyon işlemini durdurmak için sentez tüplerine H₂O (1.5 mL) eklenmiştir. Organik asitler dışındaki yükseltgenme ürünleri olan organik bileşikler 5 mL CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilerek ortamdan alınmıştır. Bu bileşikler GC ve GC-MS cihazıyla karakterize edilmiştir. Analizlerden önce hazırlanan harici kalibrasyon eğrilerinden CyH, Cy-OH ve Cy=O miktarları hesaplanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

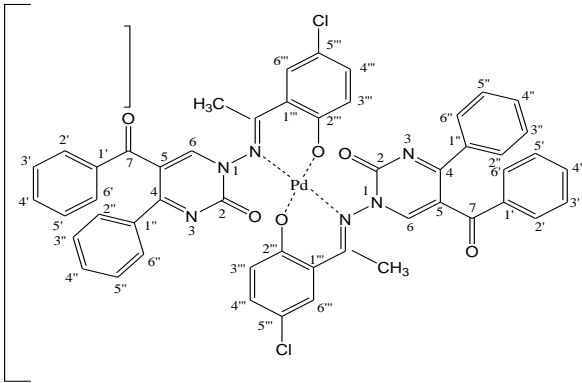
Schiff baz kompleksleri ligand (HL) ve Cu(AcO)₂·H₂O, Co(AcO)₂·4H₂O, Ni(AcO)₂·4H₂O ve Pd(AcO)₂ metal tuzlarının 1:2 oranında gerçekleşen reaksiyonundan

elde edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin hepsi renkli, hava ortamında kararlı olan katı bileşiklerdir. Genel olarak THF, DMF, MeOH ve EtOH de çözünmektedir. Komplekslerin elementel analiz dataları incelendiğinde komplekslerin genel formülünün [M(L)₂·nH₂O] olduğu görülmüştür. Bu formüldeki L HL ligandının anyonik formudur. Komplekslerin önerilen yapısı analitik datalarla oldukça uyum içerisindedir. Komplekslerin rengi, verimi, erime noktası, IR, UV-Vis ve manyetik moment sonuçları materyal metot kısmında ayrıntılarıyla belirtilmiştir. Komplekslerin DMF içerisinde 2x10⁻⁵ M konsantrasyondaki, molar iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Bu değerler 0.59-1.87 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ arasında kaydedilmiştir. Bu sonuçlara göre kompleksler elektrolitik iletkenliğe sahip değildir [16].

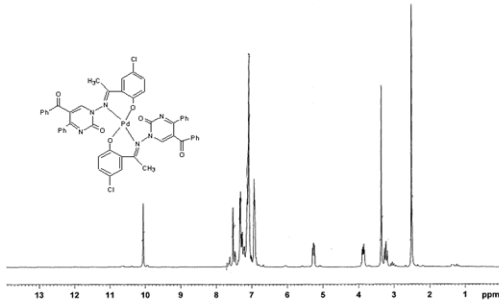
HL ligandının FT-IR spektrumu incelendiğinde 1609 cm^{-1} de karakteristik absorpsiyon bandı olan $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilmesi gözlenmektedir [17]. Komplekslerde bu karakteristik bandın yukarı (9-18 cm^{-1}) ve aşağı (17 cm^{-1}) kaydığı görülmektedir. Bu kaymalar kompleksleşmede metal iyonunun azometin azotunu kullandığını göstermektedir [18]. Ligandın FT-IR spektrumu incelendiğinde 3205 cm^{-1} de geniş bir O-H gerilme bandı gözlenmektedir. Bu band komplekslerin tamamında kaybolmuştur. Tüm komplekslerin IR spektrumlarında 1342-1360 cm^{-1} fenolik bandın aşağı ve yukarı (5-41 cm^{-1}) frekans kaydığı görülmüştür. Bu da fenolik $\nu(\text{C}-\text{O})$ grubun oksijen atomunun deproton olup metal iyonuyla koordinasyona girdiğini akla getirmektedir [19]. HL ligandında 1649 cm^{-1} de görülen zayıf absorpsiyon bandı $\nu(\text{C}=\text{O})$ pirimidin gerilme titreşimine aittir [11,20]. Bu band Cu(II) ve Co(II) da görülmemekle beraber Ni(II) de 1657 cm^{-1} 'e yüksek frekansa kaymıştır. Bu da pirimidin halkasına ait karbonil grubunun koordinasyona katıldığını göstermektedir [21]. Diğer taraftan Pd(II) kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde pirimidin halkası üzerindeki karbonil grubuna ait $\nu(\text{C}=\text{O})$ titreşim bandının olduğu gibi durduğu gözlenmiştir. Bu da Pd(II) kompleksinin oluşumunda pirimidin üzerindeki karbonil grubunun koordinasyona katılmadığını göstermektedir [22]. Pd(II) kompleksi oluşurken Schiff bazının fenolik oksijeni ve azometin grubunun azotu üzerinden bidentat olarak kompleksleşmeye girdiği düşünülmektedir (Şekil. 2). Komplekslerde 551-429 cm^{-1} aralıklarında yeni bantların oluştuğu görülmüştür. Yeni oluşan bantlar sırasıyla $\nu(\text{M}-\text{N})$ ve $\nu(\text{M}-\text{O})$ bantlarıdır [17, 18, 23]. Ni(II) kompleksindeki koordinasyon suyunun varlığı 3443 cm^{-1} deki geniş bir band, 750-800 cm^{-1} de düzlem içi sallanma ile 700-720 cm^{-1} de düzlem dışı sallanma titreşim bantları ile belirlenmiştir [23].

HL ligand ve Pd(II) kompleksinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları d₆-DMSO çözücü kullanılarak alınmıştır. Diğer Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri paramanyetik özellikte olduklarından NMR spektrumları alınamamıştır. Ligandın ¹H-NMR

spektrumu incelendiğinde δ 10.68 ppm'de singlet olarak fenolik proton [24], δ 9.97 ppm de ise piridin halkasına ait proton singlet olarak görülmektedir. Liganda ait aromatik bölgedeki protonlar multipler olarak 7.01-7.61 ppm arasında gözlemlenmiştir [11]. Pd(II) kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde tek bir farkla ligandın sinyalleriyle yaklaşık olarak aynı yerlerde olduğu gözlemlenmiştir. Liganda gözlenen fenolik proton Pd(II) kompleksinde kaybolmuştur (Şekil 3). Bu da fenolik protonun kompleksleşme de deproton olarak koordinasyona katıldığı bir kanıtı olarak görülmektedir. Ligandın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 195 ppm, 163 ppm ve 161 ppm'de görülen piklerin sırasıyla (C=O) grup (C7), (C=O) grup (C2) ve (C=N) grubuna ait olduğu düşünülmektedir (Şekil 2) [25].

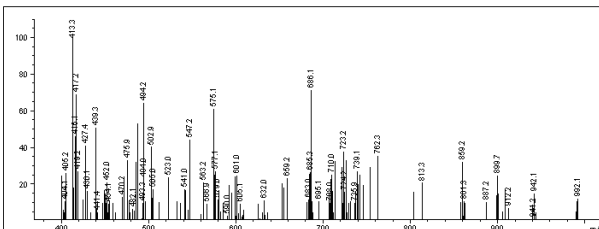


Şekil 2. Pd(II) kompleksinin önerilen yapısı

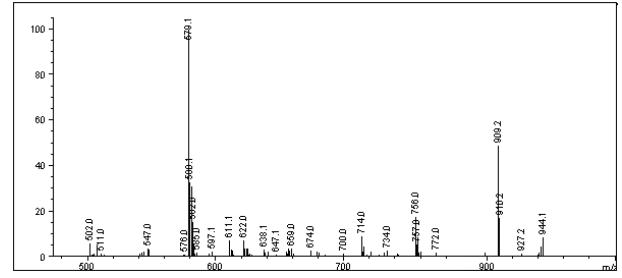


Şekil 3. Pd(II) kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Schiff baz metal komplekslerinin kütle spektrumları incelendiğinde moleküler iyon piklerinin şu şekilde olduğu gözlemlenmiştir: m/z : 950.1 [Cu+2(L)+1], m/z : 944.1 [Co+2(L)+1], m/z : 946.1 [Ni+2(L)+2], m/z : 992.1 [Pd+2(L)]. Pd(II) ve Co(II) Schiff baz komplekslerinin kütle spektrumları Şekil 4 ve Şekil 5 olarak verilmiştir.



Şekil 4. Pd(II) kompleksinin API-ES kütle spektrumu



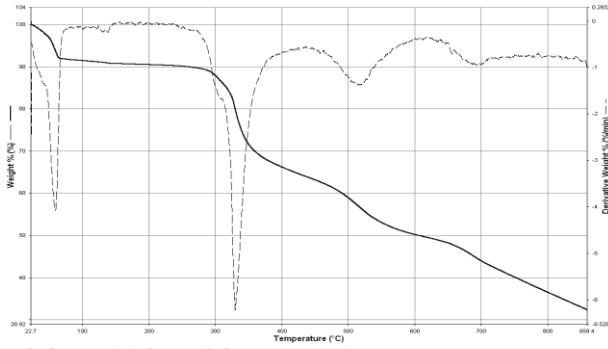
Şekil 5. Co(II) kompleksinin API-ES kütle spektrumu

Schiff baz ligand ve komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumları DMF çözücüsü içerisinde alınmıştır. Materyal ve metod bölümünde ayrıntılarıyla datalar verilmiştir. 290-303 nm dalga boyları arasında aromatik halkalardaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait absorpsiyon pikleri görülmüştür [17, 23]. Ligandın UV-Vis spektrumunda 330 nm'de C=N imin grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin olduğu gözlemlenmiştir. Kompleksleşme esnasında bu bandın aşağı dalga boylarına kaydığı görülmüştür. Bu da komplekslerde metal iyonunun imin grubunun azotu üzerinden koordine olduğu düşüncesini güçlendirmektedir. Komplekslerin UV-Vis spektrumunda 400-445 nm arasında görülen absorpsiyon bandlarının (metalden liganda ya da ligandan metale) yük transfer bandları ve fenolat donör oksijeninin ortaklanmamış elektron çiftlerinden metal iyonlarına olan geçişler olduğu düşünülmektedir [18, 26]. Tüm komplekslerin elektronik spektrumlarında benzer geçişler gözlemlenmiştir. Dahası komplekslerde görünür bölgede ligandan metale ya da metalden liganda olan yük transfer geçişleri d-d geçişlerini maskeleydiği için bu geçişler belirlenememiştir.

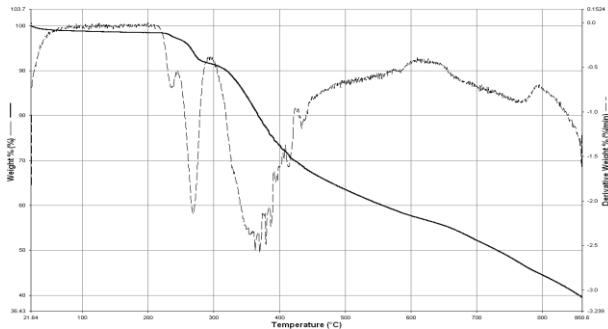
Manyetik moment değerlerine bakıldığında, Co(II) kompleksinin 1.87 BM manyetik moment değerine sahip olduğu, bu değer oktahedral kompleksler için rapor edilen değerlere göre düşük olduğu görülmüştür [27, 28]. Bakır kompleksinin manyetik moment değeri 1.61 BM'dur. Bakır kompleksindeki ortaklaşmamış bir elektron nedeniyle bozuk oktahedral geometriye sahip olabileceği düşünülmektedir [29]. Ni(II) kompleksinin manyetik moment değeri 2.88 BM olarak ölçülmüştür ve kompleksin yapısının oktahedral olabileceği sonucuna varılmıştır [30]. Pd(II) kompleksinin elektronik spektrumunda $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{B}_{1g}$ ve $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_{1g}$ geçişlerinden dolayı 445 ve 310 nm'de geçişler gözlemlenmiştir. Bu da yapının kare düzlem konfigürasyonda olduğunun bir işaretidir [31].

Termal analiz sonuçları analitik ve spektral datalarla oldukça uyum içerisindedir. Ni(II) kompleksinde 50-80 °C'de görülen kütle kaybı hidrasyon su moleküllerine aittir [32,33]. Metal komplekslerin termal kararlılıkları incelendiğinde sıralamanın şu şekilde olduğu görülür: Ni < Cu < Pd < Co (Şekil 6, 7, 8, 9). Ni(II) kompleksinde termal bozunum dört basamakta gözlemlenmiştir. İlk basamakta

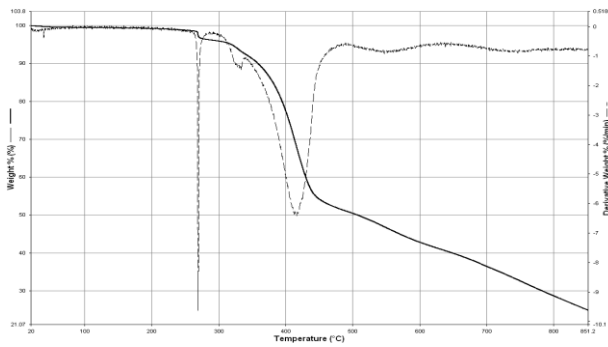
dehidratasyon reaksiyonu, ikinci basamakta HCl çıkışı, üçüncü ve dördüncü basamakta ise organik grupların termal olarak bozunması ve en sonunda ilgili metal oksidine dönüşümü gözlenmiştir (Şekil 6). Cu(II) kompleksinin termal bozunma eğrisi incelendiğinde üç basamakta bozunmanın gerçekleştiği görülür. Birinci ve ikinci basamakta HCl çıkışları görülürken üçüncü basamakta organik gruplar dekompoze olarak ilgili metal oksidine dönüşmüştür (Şekil 7). Pd(II) kompleksinin de üç basamakta bozunduğu gözlenmiştir. Tıpkı Cu(II) kompleksinde olduğu gibi ilk iki basamakta HCl çıkışı gözlenirken üçüncü basamakta organik gruplar bozularak dekompoze olmuş ve ilgili metal okside dönüşmüştür (Şekil 8). Co(II) kompleksinde termal bozunma iki basamakta gerçekleşmiştir. İki basamakta da organik grupların bozularak ortamdan çıktığı ve ilgili metal oksidine dönüştüğü gözlenmiştir (Şekil 9).



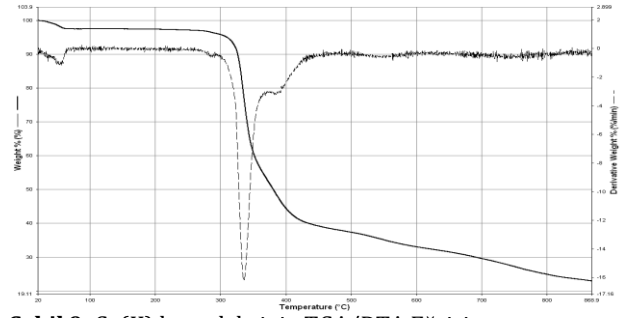
Şekil 6. Ni(II) kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 7. Cu(II) kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



Şekil 8. Pd(II) kompleksinin TGA/DTA Eğrisi



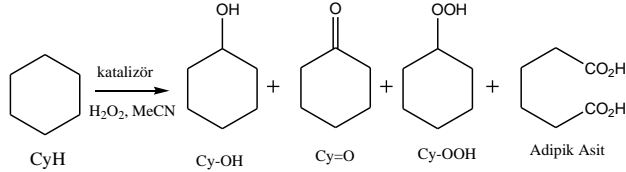
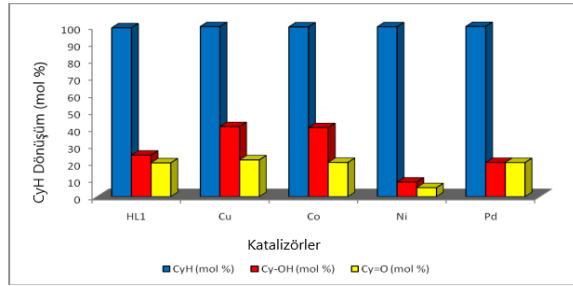
Şekil 9. Co(II) kompleksinin TGA/DTA Eğrisi

Bu kataliz reaksiyonunda ideal şartlar incelendiğinde katalizör: substrat: oksidant oranının 1:100:200 olduğu ve asetonitril çözücüsünde, 600 W mikrodalga gücünde ve 15 dakikada en etkili sonuca varıldığı görülmüştür. Sıcaklık 100 °C'de ve basınç 30 bar'da kontrollü olarak tutulmuştur. Katalizörsüz olarak da aynı şartlar altında çalışılmıştır [15]. Cu(II), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri oktahedral yapıdayken, Pd(II) kompleksi kare düzlem geometriye sahiptir. Oksidasyon mekanizmasına bakıldığında ilk ve uzun olan basamak CyH'nin Cy-OH ve ondan Cy=O ve diğer ileri oksidasyon ürünlerine yükseltgenmesi basamağıdır. Eğer ilk basamak kontrollü olarak yapılırsa, istenilen Cy-OH ve Cy=O ürünlerinin seçiciliklerindeki oran artırılabilir [34]. Bu reaksiyonda oluşabilecek ürünler Şekil 10'da gösterilmiştir. Bu çalışmada mikrodalga gücünün ve yeni katalizörlerin CyH'nin Cy=O ve Cy-OH'a seçici yükseltgenmesi reaksiyonunu etkileyebileceği gösterilmektedir. Mononükleer Cu(II) kompleksinin katalitik aktivitesinin Ni(II), Pd(II) ve Co(II) komplekslerine göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Literatüre bakıldığında Co(II) komplekslerinin katalitik aktivitelerinin iyi olduğu görülmektedir. Bu çalışmada Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin sikloheksan üzerinde yüksek katalitik aktiviteye sahip oldukları gözlenmiştir. Burada ligandın yapısının etkili olduğu düşünülmektedir. Komplekslerde ligand yapısına ait olan gruplardaki $\pi-\pi^*$ elektron delokalizasyonunun sikloheksanı etkilediği düşünülmektedir. Bu durum oksidasyon reaksiyonunu etkiler. İstenilen Cy=O ve Cy-OH ürünlerinin eldesinde en iyi seçicilik Cu(II) kompleksine aittir. (Şekil 11). Mononükleer Cu(II) kompleksinin katalitik aktivitesi daha önce rapor edilen komplekslerle kıyaslanabilir [35, 36]. Sikloheksanın yükseltgenme ürünlerine dönüşümünde Cu(II)-L'den Cu(I)-L'ye indirgenmektedir (L: Ligand). Cu(I)-L'ye indirgenme metal kation etrafındaki ligand sayesinde kolaylaşmaktadır. Bu da yükseltgenme ürünleri Cy-OH ve Cy=O'nun oluşumunda aktif bağların etkisini göstermektedir. Co(II) kompleksinin oktahedral geometriye sahip olması sikloheksan üzerindeki yüksek aktivitenin nedeni olabilir. Yükseltgenme ürünlerinin oluşumunda Co(II) kompleksinde yüksek aktiviteye sahiptir.

Tablo 1. Tüm komplekslerin FTIR Verileri

Bileşik	O-H (s.b.)	C-H (Ar s.b.)	C=O (s.b.)	C=N (s.b.)	C-O (s.b.)	C-Cl (s.b.)	(Ar M-N (s.b.)	M-O (s.b.)
(HL)	3205	3100	1686	1609	1342	1101	-	-
[Cu(L) ₂]	-	3121	1715	1599	1362	1098	534	434
[Co(L) ₂]	-	3081	1688	1596	1355	1099	536	443
[Ni(L) ₂].5H ₂ O	3185	3060	1655	1612	1318	1100	543	429
[Pd(L) ₂]	-	3100	1689	1603	1326	1095	551	435

(s.b) gerilme bandı
(Ar. s.b) Aromatik gerilme bandı

**Şekil 10.** Mikrodalga ışın altında sikloheksanın katalitik oksidasyonu**Şekil 11.** Mikrodalga ışın altında sikloheksanın oksidasyonu üzerine komplekslerin etkileri. Her reaksiyonda 0.02 mmol katalizör: 2 mmol sikloheksan:4mmol hidrojen peroksit (1:100:200) ve 5 mL asetonitril kullanılmıştır. 600W güç 15 dakika boyunca uygulanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı ve basıncı kapalı DAP60 kaplarında 100 °C ve 30 bar'da tutulmuştur.

4. Sonuç

Bu çalışmada pirimidin halkası içeren dört yeni Schiff baz metal kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Analitik dotalar, UV-Vis ve FT-IR spektrumları manyetik moment ölçümleri Cu(II), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri için uygun yapının oktahedral geometri olduğunu Pd(II) kompleksi için ise kare düzlem geometri olduğunu söylemektedir. Yeni sentezlenen Schiff baz komplekslerinin mikrodalga ışın altında sikloheksanın yükseltgenmesi üzerine katalitik çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada hem mikrodalga gücün hem de yeni katalizörlerin CyH'nin Cy=O ve Cy-OH'a seçici yükseltgenmesini etkilediği görülmüştür. Sikloheksanın yükseltgenmesi üzerine en yüksek katalitik aktiviteyi Cu(II) ve Co(II) kompleksleri göstermiştir.

Teşekkür

Bu araştırma Gaziantep Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (FEF-10-09) tarafından desteklenmiştir.

Kaynakça

- [1] Kalita, M., Gogoi, P., Barman, P., Sarma, B., Buragohain, A. K., Kalita, R. D. 2014. A new series of Ni (II), Cu (II), Co (II) and Pd (II) complexes with an ONS donor Schiff base: Synthesis, crystal structure, catalytic properties and bioactivities. *Polyhedron*, 74, 93-98.
- [2] Khorshidifard, M., Rudbari, H. A., Askari, B., Sahihi, M., Farsani, M. R., Jalilian, F., Bruno, G. 2015. Cobalt (II), copper (II), zinc (II) and palladium (II) Schiff base complexes: Synthesis, characterization and catalytic performance in selective oxidation of sulfides using hydrogen peroxide under solvent-free conditions. *Polyhedron*, 95, 1-13.
- [3] Bazarganipour, M., Salavati-Niasari, M. 2015. Grafting of copper(II) Schiff base complex on functionalized multi-wall carbon nanotubes: Synthesis, characterization and catalytic aziridination of olefins. *Appl Catal A Gen*, 502, 57-64.
- [4] Anitha, P., Manikandan, R., Vijayan, P., Prakash, G., Viswanathamurthi, P., Butcher, R.-J. 2015. Nickel(II) complexes containing ONS donor ligands: Synthesis, characterization, crystal structure and catalytic application towards C-C cross-coupling reactions. *J Chem Sci*, 127, 597-608.
- [5] Reddy, P. A. N., Datta, R., Chakravarty, A. R. 2000. Synthesis, X-ray structure and catalytic properties of a copper(II) Schiff base complex modeling the activity of the Cu_B site of dopamine β-hydroxylase. *Inorg Chem Commun*, 3, 322-324.
- [6] Dolaz, M., McKee, V., Uruş, S., Demir, N., Sabik, A. E., Gölcü, A., Tümer, M. 2010. Synthesis, structural characterization, catalytic, thermal and electrochemical investigations of bidentate Schiff base ligand and its metal complexes. *Spectrochim Acta Part A*, 76, 174-181.
- [7] Tong, J., Li, Z., Xia, C. 2005. Highly efficient catalysts of chitosan-Schiff base Co(II) and Pd(II) complexes for aerobic oxidation of cyclohexane in the absence of reductants and solvents. *J Mol Catal A Chem*, 231, 197-203.

- [8] Fukuda, T., Katsuki, T. 1997. Highly enantioselective cyclopropanation of styrene derivatives using Co(III)-salen complex as a catalyst. *Tetrahedron*, 53, 7201-7208.
- [9] Masterson, D. S., Shirley, C., Glatzhofer, D. T. 2012. N-(4-[2.2]paracyclophanyl)-2'-hydroxyacetophenone imine: An effective paracyclophane Schiff-base ligand for use in catalytic asymmetric cyclopropanation reactions. *J Mol Catal A Chem*, 361-362, 111-115.
- [10] Genet, J. P., Juge, S., Achi, S., Mallart, S., Montes, J. R., Levif, G. 1988. Synthesis of α -amino acids using transition metal catalysis - alkylation of schiff bases derived from α -amino acid esters (regio, stereo - selectivity). *Tetrahedron*, 44, 5263-5275.
- [11] Soğukömeroğulları, H. G., Taşkın Tok, T., Yılmaz, F., Berber, İ., Sönmez, M. 2015. Synthesis, characterization, biological studies, and molecular modeling of mixed ligand bivalent metal complexes of Schiff bases based on N-aminopyrimidine-2-one/2-thione. *Turk J Chem*, 39, 497-509.
- [12] Sönmez, M., Sogukomerogullari, H. G., Öztemel, F., Berber, İ. 2014. Synthesis and biological evaluation of a novel ONS tridentate Schiff base bearing pyrimidine ring and some metal complexes. *Med Chem Res*, 23, 3451-3457.
- [13] Akçamur, Y., Altural, B., Sarıpınar, E., Kollenz, G., Kappe, O., Peters, K., Peters, E., Schering, H. 1988. A convenient synthesis of functionalized 1H-pyrimidine-2-thiones. *J Heterocyclic Chem*, 25, 1419-1422.
- [14] Akçamur, Y., Altural, B., Sarıpınar, E., Kollenz, G. 1989. A Simple Synthesis of Functionalized 1H-Pyrimidines. Reaction of Cyclic Oxalyl Compound. *Monats für Chem*, 120, 1015-1020.
- [15] Ceyhan, G., Çelik, C., Uruş, S., Demirtaş, İ., Elmastaş, M., Tümer, M. 2011. Antioxidant, electrochemical, thermal, antimicrobial and alkane oxidation properties of tridentate Schiff base ligands and their metal complexes. *Spectrochim Acta Part A*, 81, 184-198.
- [16] Emara, A. A. A., El-Sayed, B. A., Ahmed. E. A. E. 2008. Syntheses, spectroscopic characterization and thermal behavior on novel binuclear transition metal complexes of hydrazones derived from 4,6-diacetylresorcinol and oxalyldihydrazine. *Spectrochim Acta Part A*, 69, 757-769.
- [17] Sönmez, M., Şekerci, M. 2007. The template synthesis, spectral characterization and thermal behavior of new binuclear Schiff base complexes derived from N-aminopyrimidine with 2, 3-butandion. *J Serb Chem Soc*, 72, 259-264.
- [18] Belal, A. A. M., El-Deen, I. M., Farid, N. Y., Zakaria, R., Refat, M. S. 2015. Synthesis, spectroscopic, coordination and biological activities of some transition metal complexes containing ONO tridentate Schiff base ligand, *Spectrochim Acta Part A*, 149, 771-787.
- [19] Sönmez, M., Berber, İ., Akbaş, E. 2006. Synthesis, antibacterial and antifungal activity of some new pyridazinone metal complexes. *Eur J Med Chem*, 41, 101-105.
- [20] Önal, Z., Altural, B. 1999. Reactions of N-Aminopyrimidine Derivatives, with 1,3-Dicarbonyl Compounds. *Turk J Chem*, 23, 401-405.
- [21] Abd-Elzaher, M. M. 2001. Spectroscopic characterization of some tetradentate Schiff bases and their complexes with nickel, copper and zinc. *J Chin Chem Soc*, 48, 153-158.
- [22] Gülcan, M., Sönmez, M., Berber, İ. 2012. Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of a new pyrimidine Schiff base and its Cu (II), Ni (II), Co (II), Pt (II), and Pd (II) complexes. *Turk J Chem*, 36, 189-200.
- [23] Sönmez, M., Şekerci, M. 2003. Synthesis, Characterization and Thermal Investigation of Copper (II), Nickel (II), Cobalt (II) and Zinc (II) Complexes with 5-Benzoyl-1-(phenylmethylenamino)-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-thione. *Synth React Inorg Met-Org Chem*, 33, 1689-1700.
- [24] Sönmez, M., Çelebi, M., Berber, İ. 2010. Synthesis, spectroscopic and biological studies on the new symmetric Schiff base derived from 2, 6-diformyl-4-methylphenol with N-aminopyrimidine. *Eur J Med Chem*, 45, 1935-1940.
- [25] Tümer, M., Deligönül, N., Gölcü, A., Akgün, E., Dolaz, M., Demirelli, H., Dığrak, M. 2006. Mixed-ligand Copper (II) Complexes: Investigation of their Spectroscopic, Catalysis, Antimicrobial and Potentiometric Properties. *Trans Met Chem*, 31, 1-12.
- [26] Ray, S., Konar, S., Jana, A., Das, K., Dhara, A., Chatterjee, S., Kar, S. K. 2014. Syntheses, crystal structure, spectroscopic and photoluminescence studies of mononuclear copper(II), manganese(II), cadmium(II), and a 1D polymeric Cu(II) complexes with a pyrimidine derived Schiff base ligand. *J Mol Struct*, 1058, 213-220.
- [27] Gülcan, M., Sönmez, M. 2011. Synthesis and characterization of Cu (II), Ni (II), Co (II), Mn (II), and Cd (II) transition metal complexes of tridentate schiff base derived from o-vanillin and N-aminopyrimidine-2-thione. *Phosphorus Sulfur and Silicon*, 186, 1962-1971.
- [28] Ekmekcioglu, P., Karabocek, N., Karabocek, S., Emirik, M. 2015. Synthesis, structural and

- biochemical activity studies of a new hexadentate Schiff base ligand and its Cu(II), Ni(II), and Co(II) complexes. *J Mol Struct*, 1099, 189-196.
- [29] Modi, C. K. 2009. Synthesis, spectral investigation and thermal aspects of coordination polymeric chain assemblies of some transition metal ions with bis-pyrazolones. *Spectrochim Acta Part A*, 71, 1741-1748.
- [30] Tyagi, P., Chandra, S., Saraswat, B. S. Sharma, D. 2015. Design, spectral characterization, DFT and biological studies of transition metal complexes of Schiff base derived from 2-aminobenzamide, pyrrole and furan aldehyde. *Spectrochim. Acta Part A*, 143, 1-11.
- [31] Baran, T., Açiksöz, E., Menten, A. 2015. Carboxymethyl chitosan Schiff base supported heterogeneous palladium (II) catalysts for Suzuki cross-coupling reaction. *J Mol Catal A Chem*, 407, 47-52.
- [32] Tümer, M., Köksal, H., Serin, S. 1998. Synthesis, Characterization and Thermal Investigation of Some Metal Complexes Derived from New Schiff Base Ligands. *Synth React Inorg Met-Org Chem*, 28, 1393-1404.
- [33] Sönmez, M., Çelebi, M., Levent, A., Berber, İ., Şentürk, Z. 2010. A new pyrimidine-derived ligand, N-pyrimidine oxalamic acid, and its Cu (II), Co (II), Mn (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II), and Pd (II) complexes: synthesis, characterization, electrochemical properties, and biological activity. *J Coord Chem*, 63, 848-860.
- [34] Urus, S., Dolaz, M., Tümer, M. 2010. Synthesis and Catalytic Activities of Silica-Supported Multifunctional Azo-Containing Schiff Base Complexes with Cu(II), Co(II), Ni(II) and Mn(II). *J Inorg Organomet Polym*, 20, 706-713.
- [35] Retcher, B., Costa, J. S., Tang, J., Hage, R., Gamez, P., Reedijk, J. 2008. Unexpected high oxidation of cyclohexane by Fe salts and dihydrogen peroxide in acetonitrile. *J Mol Catal A Chem*, 286, 1-5.
- [36] Luque, R., Badamali, S. K., Clark, J. H., Fleming, M., Macquarrie, D. J. 2008. Controlling selectivity in catalysis: Selective greener oxidation of cyclohexene under microwave conditions. *Appl Catal A Gen*, 341, 154-159.

The Effect of Cross-linking Technique on Membrane Performance for Direct Methanol Alkaline Fuel Cell Application

Gülşen ALBAYRAK ARI*¹, Coşkun GÜLEN¹

¹Istanbul University -Cerrahpasa, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, 34320, Istanbul, Turkey

(Alınış / Received: 19.02.2019, Kabul / Accepted: 03.10.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Keywords

Fuel cell,
Poly(vinyl alcohol),
Cross-linking

Abstract: In this study, anion exchange membranes (AEM) based on poly(vinyl alcohol) (PVA) were prepared by two different cross-linking techniques and the effects of application sequence of thermal and chemical cross-linking technique on properties of AEM were investigated. Poly(ethylene glycol) diglycidly ether (PEGDGE) was used as a chemical cross-linking agent instead of the commonly used glutaraldehyde (GA). Evaluation of the fuel cell-related properties of the prepared membranes showed that the technique of cross-linking and the application sequence of techniques affected the properties of membranes. Promisingly, it was found that the membranes prepared by firstly chemical cross-linking and then thermal cross-linking at 150°C (PPP150) exhibited high ionic conductivity (47 mS/cm), membrane selectivity values (89×10^4 S.s/cm³) and sufficient mechanical strength. These encouraging results indicate that AEMs-based on PVA cross-linked by chemical technique with PEGDGE and then thermal technique may be considered as a promising membrane for Direct Methanol Alkaline Fuel Cell (DMFC) applications.

Doğrudan Metanol Alkali Yakıt Hücresi Uygulamaları İçin Çapraz Bağlama Yönteminin Membran Performansı Üzerine Etkisi

Anahtar Kelimeler

Yakıt hücresi,
Polivinil alkol,
Çapraz bağlama

Özet: Bu çalışmada poli (vinil alkol) (PVA) esaslı anyon değişim membranlar (AEM) iki farklı çapraz bağlama tekniği ile hazırlanmış ve ısı ve kimyasal çapraz bağlama tekniklerinin uygulanma sırasının AEM'in özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Kimyasal çapraz bağlayıcı olarak en çok kullanılmakta olan glutaraldehit (GA) yerine poli(etilen glikol) diglisidil eter (PEGDGE) kullanılmıştır. Hazırlanan membranların yakıt hücresi ile ilgili özellikleri değerlendirildiğinde, çapraz bağlama tekniğinin ve farklı tekniklerin uygulama sırasının membranın özelliklerini etkilediği görülmüştür. Önce kimyasal sonra 150°C'de ısı çapraz bağlama uygulanarak hazırlanan membranın (PPP150) yüksek iyonik iletkenlik (47 mS/cm), membran seçicilik (89×10^4 S.s/cm³) ve yeterli mekanik dayanıma sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, önce PEGDGE ile kimyasal, sonra ısı olarak çapraz bağlanan PVA esaslı anyon değişim membranların Doğrudan Metanol Alkali Yakıt Hücresi (DMFC) uygulamaları için ümit veren membranlar olarak düşünülebileceğini göstermiştir.

1. Introduction

In the last decade, development in the solid alkaline fuel cell (SAFC) technology have directed the scientists to design of Direct Methanol Alkaline Fuel Cell (DMAFC). Using methanol as fuel in fuel cells provides advantage for the portable power sources due to, low emission, their high power density and easy storage/supply/transport of fuel. SAFCs enable to use the noble metal free catalyst (e.g. Ni, Ag) due to

the faster kinetic of oxidation/reduction reaction of alcohol/oxygen in alkaline medium [1]. Also, the methanol crossover is low because of the opposite direction of ion transport with respect to electroosmotic resistance through the membrane. These properties allow a cost reduction of fuel cell device.

SAFCs are similar to Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) except using of anion-conducting polymer electrolyte membrane. In SAFCs, the solid

electrolyte is Anion Exchange Membrane (AEM) and hydroxide anions are transported through AEMs from cathode to anode. AEMs are generally classified as homogeneous, interpenetrating and heterogeneous membranes. A heterogeneous membrane consists of a water soluble polymer and hydroxide salt. In these membranes, the alkaline salt provides the conductive properties of AEMs while the polymer provides the mechanical properties [2]. In case of the homogeneous membranes, cationic functional groups that is responsible for the conduction of hydroxide anions are covalently bound to a polymer backbone [3].

In the past several years, new AEMs based on different polymer matrix such as polysiloxane [4], polysulfone [5], copolymer of poly(epichlorohydrine) and poly(ethylene oxide) [6], polybenzimidazole [7] and poly(vinyl alcohol) (PVA) [2,8] were reported. Among them, PVA is the most attractive polymer matrix to AEM preparation because of its high density of reactive hydroxyl group, high hydrophilicity and film forming-capacity [8]. Up to now, a lot of studies about both heterogeneous, homogenous and interpenetrating membrane-based on PVA have been reported [10-15].

In our recent study, we investigated the effects of crosslinker type on the properties of AEMs based on Poly(vinyl alcohol)-Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PVA/PDDA) [9]. The ionic conductivity results showed that PVA membranes with cross-linked by Poly(ethylene glycol diglycidyl ether) (PEGDGE) exhibited higher conductivity than the membranes cross-linked with glutaldehyde (GA). But, the water uptake value also excessively increased with the addition of PEGDGE as a crosslinker and this resulted in weakening of mechanical properties. Therefore, we have still examined the PVA-based AEMs. On the other hand, the influences of cross-linking processes consisting of a combined thermal cross-linking and chemical cross-linking with glutaraldehyde (crosslinker) technique on the properties of PVA/PDDA-based AEMs was discussed by Zhang et al. in detail [10]. They reported that both water uptake and ionic conductivity of membranes were improved by pre-heat treatment in addition to chemical cross-linking. This result encouraged us and we decided to continue our study about PVA membranes with cross-linked with PEGDGE. Because, the effects of thermal cross-linking on PVA/PDDA membrane which is chemically cross-linked with PEGDGE have not been reported so far.

In this study, it was aimed to prepare PVA-PDDA based AEMs with enhanced ionic conductivity and mechanical properties. For this purpose, two different cross-linking methods were applied; thermal and chemical cross-linking. The effects of thermal cross-linking temperature and the different application sequence of two cross-linking techniques

on the properties of prepared AEMs were investigated. PEGDGE was used as a cross-linking agent instead of the commonly used GA.

2. Material and Method

2.1. Materials

PVA (99% hydrolyzed, $M_w=89,000-124,000$) was purchased from Aldrich. Poly(ethylene glycol diglycidyl ether) (PEGDGE) as cross-liker and Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) ($M_w=240,000$) as cationic polyelectrolyte were obtained from Aldrich.

2.2. Membrane preparation

The aim of our study was to compare the effect of different cross-linking methods on the mechanical and conductivity properties PVA-based AEMs. Firstly, PVA-PDDA mixture was prepared, then, the cross-linking procedure was applied. 5 wt% PVA solution was prepared in hot water at 90°C. After a transparent solution was obtained, 10 wt% PDDA solution was added in solution at room temperature, in which the PVA/PDDA was 1:0.5 by mass. Obtained solution was mixed for 2 h and were treated by thermal and/or chemical cross-linking process. To determine the most acceptable procedure of cross-linking, four ways were followed;

- (i) Chemical cross-linking of PVA was carried out by PEGDGE. The cross-linking proceeded between the hydroxyl groups of PVA and epoxy groups of PEGDGE [2]. This membrane was abbreviated as PPP. An appropriate of the PEGDGE (PVA:PEGDGE = 1:1 in weight ratio) was added to PVA-PDDA solution under stirring. After the mixture became a homogeneous solution, mixture solution was cast onto petri dish and dried at 50°C for 24 h.
- (ii) For thermal cross-linking, PVA-PDDA mixture was cast onto petri dish and dried at 50°C for 24 h, then the obtained membranes were annealed at various annealing temperature ranging from 110°C to 150°C for an hour. These membranes were abbreviated as PP110/ PP130/ PP150.
- (iii) For combined cross-linking technique, firstly, the membranes obtained by the above process (i) and then were annealed at 110, 130 and 150°C for an hour. These membranes were denoted as PPP110/PPP130/PPP150.
- (iv) Unlike the previous technique (iii), thermal cross-linking was firstly applied to membrane as mentioned in (ii) , then, the membranes were dipped into chemical cross-linking solution containing 20 wt % PEGDGE at room temperature for an hour. These membranes were denoted as PP110P/PP130P/PP150P.

Table 1: Designation of AEMs

	PPP	PP110	PP130	PP150	PP110Pa	PP130Pa	PP150Pa	PPP110b	PPP130b	PPP150b
Thermal cross-linking	-	110°C	130°C	150°C	110°C	130°C	150°C	110°C	130°C	150°C
Chemical cross-linking	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+

a: Firstly thermal cross-linking and then chemical cross-linking

b: Firstly chemical cross-linking and then thermal cross-linking

The designation of all sample is illustrated in Table 1. All AEMs in Cl⁻ form due to PDDA were immersed into 1 M KOH for 24 h to converted to OH⁻ form.

2.3. Membrane characterization

A Perkin Elmer Spectrum One Fourier Transform Infrared Spectroscopy with attenuated total reflectance unit (FTIR-ATR) was used to determine the structure of membranes with a wavenumber resolution of 4 cm⁻¹ in the range of 600-4000cm⁻¹.

The thermogravimetric analysis (TGA) of membranes was carried out with Seiko Exstar 6000-TGA/DTA 6300 model instrument by heating from 30 to 550°C at a heating rate of 10°C/min under nitrogen atmosphere.

The water uptake and swelling ratio of AEMs were determined as following procedure; the dried membranes were weighed and measured the dimensions, then immersed into deionized water at ambient temperature for 48 h. The wet membranes were weighed and their dimensions were measured after removing the free water on the membrane surface. The water uptake (WU) and swelling ratio (SR) value were calculated as follows:

$$WU = \frac{(W_w - W_d)}{W_d} \quad (1)$$

$$SR (\%) = \frac{(L_w - L_d)}{L_d} \times 100 \quad (2)$$

where W_w and W_d respectively are the mass of wet and dry membrane in g, L_w and L_d respectively are the length of wet and dried membrane in cm.

The ionic conductivity (σ) of the AEMs was measured at 25°C in water by two-probe technique using a Solartron AC impedance spectrometer (1260 impedance analyser) in the frequency ranging from 1 Hz to 20MHz with 10 mV amplitude. The conductivity of AEMs was calculated with the following equation:

$$\sigma = \frac{L}{R \times w \times d} \quad (3)$$

where L is the distance between platinum electrodes (1 cm), w and d are the length and thickness of the membrane in cm, respectively, R is the membrane resistance in ohms and σ is the conductivity of the membrane in S/cm. The alkaline stability of AEMs

was evaluated by monitoring the changes in ionic conductivity. The time dependent ionic conductivity measurement of the membranes kept in 1 M KOH at room temperature was carried out during 19 days.

The methanol permeability through an AEM was determined by using a U-shape home-made apparatus. The test system was described in our previous paper [11].

Dynamic mechanical analysis (DMA) of the prepared AEMs were performed by using Seiko SII 6100 DMA at heating rate of 2°C/min in tension mode in the temperature range of 20-180°C.

3. Results

3.1. Influences of chemical cross-linking

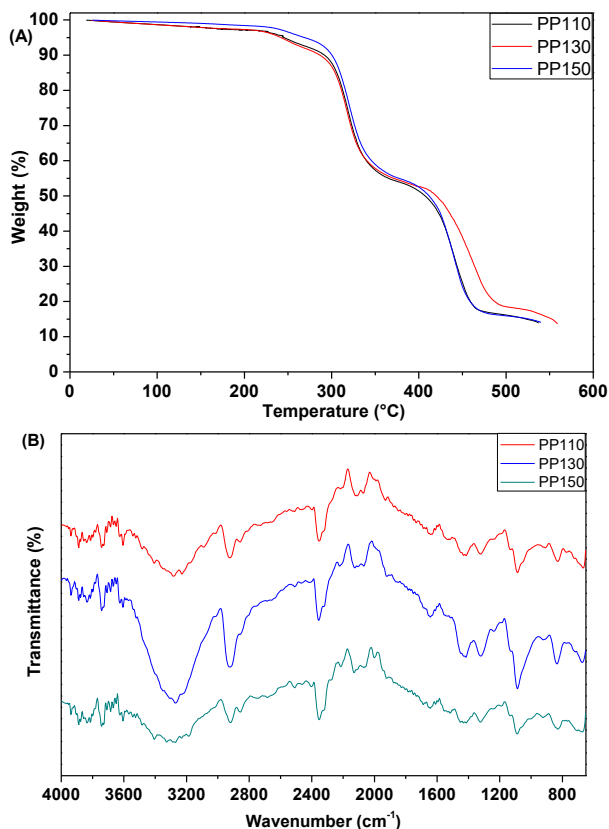
PVA-derived membranes must be cross-linked to enhance mechanical and chemical stability of membranes. PVA is commonly cross-linked with dialdehyde such as glutaraldehyde(GA) via a reaction between hydroxyl groups in PVA and aldehyde groups in GA. PEGDGE as a cross-linking agent has been used for amine-, hydroxyl- and carboxyl-functional polymers and the hydroxyl groups in PVA react with ethylene oxide groups in PEGDGE in order to form the cross-linked PVA structure [2]. In our recent work, the membranes cross-linked with PEGDGE showed higher conductivity than the membranes cross-linked with GA [9]. Therefore, in this study, PVA-PDDA blend was chemically cross-linked by PEGDGE and the physical properties of the obtained membrane (PPP) is summarized in Table 2. Water uptake and swelling ratio of PPP were found to be 4.1 g_{water}/g_{membrane} and 83%, respectively. The ionic conductivity of AEMs must be high to enhance the fuel cell performance. In our study, the ionic conductivity of PPP membrane was found to be 12 mS/cm. At the end of 19th day, loss percent in conductivity was determined as 31 %. The methanol permeation rate of PPP membrane was calculated as 1x10⁻⁷ cm²/s.

3.2. Influences of thermal cross-linking

The thermal cross-linking of polymer helps increase the thermal stability and also density of membrane [12]. In our study, thermal treatment was applied for an hour at three different annealing temperature in order to observe particularly the effect of annealing temperature on the dimensional stability of the PVA-PDDA membranes. It was seen from Figure 1 that the structure and the thermal stability of the membranes weren't affected from the annealing temperature.

Table 2. Comparison of cross-linking techniques for physical properties

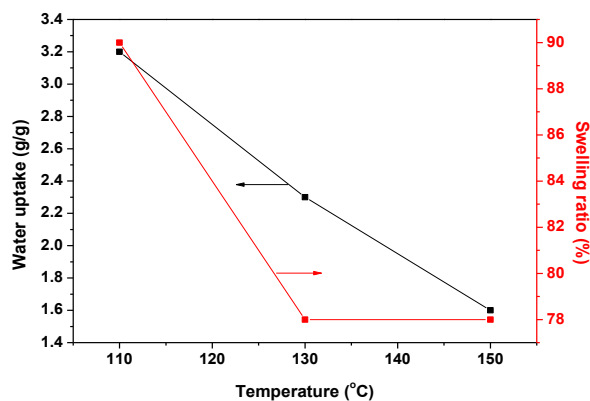
	PPP	PP110	PP130	PP150
WU (g/g)	4.1	3.2	2.3	1.6
SR (%)	83	90	78	78
Ionic conductivity (mS/cm)	12	19	13	20
Loss percent in conductivity (%)	31	39	53	70
Methanol permeation rate ($\times 10^{-7}$ cm ² /s)	1.0	1.8	0.9	0.5

**Figure 1.** TGA (A) curves and FTIR (B) spectrum of PP110, PP130 and PP150 membranes

The dimensional stability and the water uptake of membranes can be achieved by adequate cross-linking. Our results showed that thermally cross-linked membranes exhibited lower water uptake and swelling ratio values than chemically cross-linked membrane (PPP). It has been thought that this decrease arose from higher cross-linking degree of thermal cross-linked membranes than one of chemically cross-linked membranes. When the obtained results were evaluated in terms of annealing temperature, it was seen that both water uptake and swelling ratio decreased with increased annealing temperature (Figure 2). In the literature, it is explained that the thermal cross-linking makes microstructure of membranes more disordered and compact at higher temperature in consequence of structure shrinkage of membrane [13]. Also, the forming of three dimensional network structure is seen during thermal cross-linking through thermal rearrangement and cross-linking of polymer chain. Those effects cause the diffusion of water in molecular structure to be obstructed. Hence, PP150

showed the lowest WU value among the only thermally cross-linked membranes.

For fuel cell applications, the conductivity is essentially depend on the chemical structure of the membrane. PDAA bearing quaternary ammonium groups is a cationic polymer, thus it is capable of transporting the hydroxyl ions. In this study, all membranes were prepared with the same amount of PDAA, nevertheless, they exhibited different ionic conductivity and loss percent in conductivity.

**Figure 2.** The effect of annealing temperature on the water uptake and swelling properties

This result showed that the conductivity of the cross-linked membrane was affected by the cross-linking technique and the annealing temperature. From Table 2, it can be seen that the thermally cross-linked membranes demonstrated higher ionic conductivity than chemically cross-linked membrane. It can be stated that PEGDGE as a molecularly long crosslinker causes the decrease in level of hydroxide diffusivity through membrane. Also, high water uptake of PPP would lead to a dilution of the concentration of the charge carriers. When the effects of annealing temperature on the ionic conductivity were evaluated, it was seen that the ionic conductivity changed with variation of annealing temperature and reached to 20 mS/cm at the annealing temperature of 150°C.

In order to investigate the alkaline stability of the obtained membranes, membranes were kept in 1 M KOH solution for 19 day and the loss in conductivity were recorded over the time. At the end of 19 days for thermally cross-linked membranes, a sharp decrease in the loss percent in conductivity was determined. It may be arisen from much more degradation of quaternary ammonium groups in PDAA structure under alkaline condition at elevated temperature (150°C).

The methanol crossover through membranes is important problem for Direct Methanol Fuel Cell applications. High methanol permeation leads to loss of fuel and cell performance. Therefore, membranes are desired to exhibit low methanol crossover. As one can see from Table 2, the methanol permeation rate

decreased with increase in annealing temperature for thermally cross-linked membranes. This decrease can be directly attributed to the increase in cross-linking density with increasing annealing temperature. This result agreed well with the water uptake result. Compared to literature, thermally cross-linked PVA membranes obtained by our study exhibited excellent barrier properties against methanol [14].

3.3. Influences of combined chemical and thermal cross-linking

In this study, we tried to prove the effects of different cross-linking techniques on the properties of PVA-based AEMs. The membranes were prepared using different application sequence of thermal and chemical cross-linking technique. Figure 3 showed that the order of cross-linking techniques affected the thermal behavior of obtained membranes. The existence of chemical cross-linking agent in the structure was effective over the thermal stability of AEM, especially for the cross-linked membrane by firstly chemical then thermal cross-linking technique. In Figure 3, it can be seen that the membranes showed nearly the same absorbance peak in the FTIR spectra apart from the fact that the appreciable increment at 1100cm^{-1} resulted from the presence of ether group in PEGDGE. For all annealing temperature, similar results were obtained, therefore, the results of membranes annealed at only 130°C were shown in Figure 3.

It was seen from Table 3 and Figure 4, the application sequence of cross-linking techniques and cross-linking type impressed the properties of membranes. Both water uptake and swelling ratio values of membrane cross-linked chemically (PPP) were decreased with additional thermal cross-linking application (PPP110/130/150). This decrement can be attributed to the increase in cross-linking density of the membranes and the formation of a compact three dimensional network structure. Contrary to this, the water uptake and swelling ratio of the thermally cross-linked membranes (PP110/130/150) showed a little change with additional chemical cross-linking application (PP110P/PP130P/PP150P). On the other hand, the application sequence caused major variation in the properties of prepared AEMs. The membranes prepared by firstly chemical cross-linking (PPP110/130/150) exhibited lower water uptake and swelling ratio values than the membranes obtained by firstly thermal cross-linking (PP110P,

PP130P, PP150P). This situation may be explained that the formation of thermally cross-linked structure may block the mobility of PEGDGE chain into membrane and, hence, limit the cross-linking density.

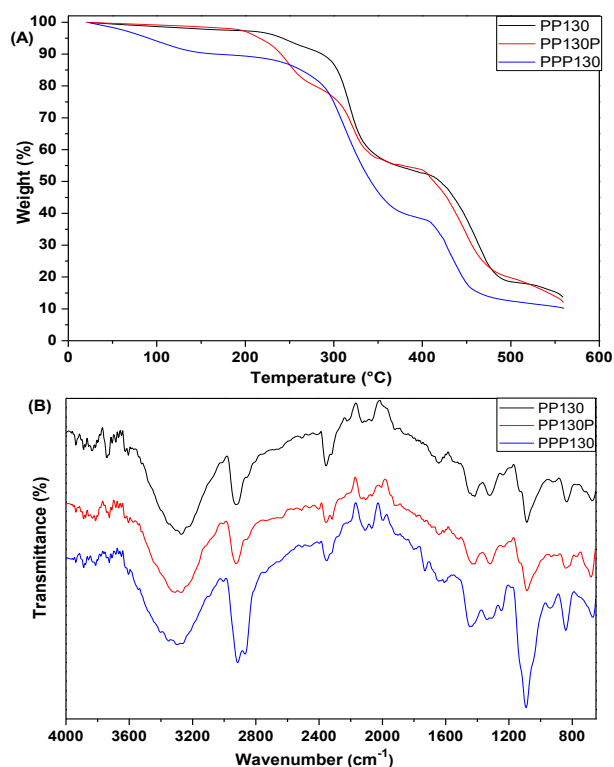


Figure 3. The effects of cross-linking way on the thermal behavior (A) and the structure of membranes (B)

The ionic conductivity of membranes were also affected by application sequence of thermal and chemical cross-linking technique. The membranes prepared by firstly chemical cross-linking (PPP110/130/150) exhibited higher conductivity than the membranes obtained by firstly thermal cross-linking (PP110P, PP130P, PP150P). The annealing temperature impressed both ionic conductivity and loss percent in conductivity as well as application sequence of cross-linking techniques. Although the loss percent in conductivity was seen higher for membranes prepared by firstly chemical cross-linking (PPP110/130/150), these membranes still exhibited higher ionic conductivity than the membranes cross-linked firstly thermally at the end of 19th day (Figure 5). After long term duration, the conductivities of PPP130 and PPP150 membranes were found to be 21.3 and 18.3 mS/cm and these values may be evaluated as acceptable and sufficient for DMFC applications.

Table 3. The effects of application sequence of cross-linking techniques on the properties of membranes

	PPP110	PPP130	PPP150	PP110P	PP130P	PP150P
WU (g/g)	2.6	1.6	1.3	3.0	2.4	1.7
SR (%)	93	50	46	114	87	78
Ionic conductivity (mS/cm)	38	52	47	19	14	27
Loss percent in conductivity (%)	62	59	61	29	38	48
Methanol permeation rate ($\times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$)	2.1	0.9	0.5	1.8	1.4	0.9
Membrane selectivity ($\times 10^4 \text{ S.s/cm}^3$)	18	58	89	11	10	30

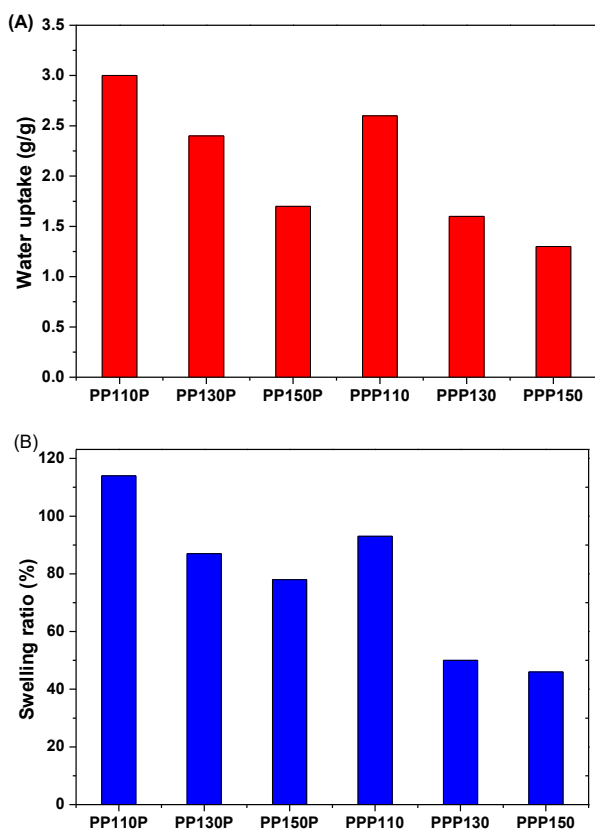


Figure 4. The effect of application sequence of cross-linking techniques on water uptake and swelling ratio

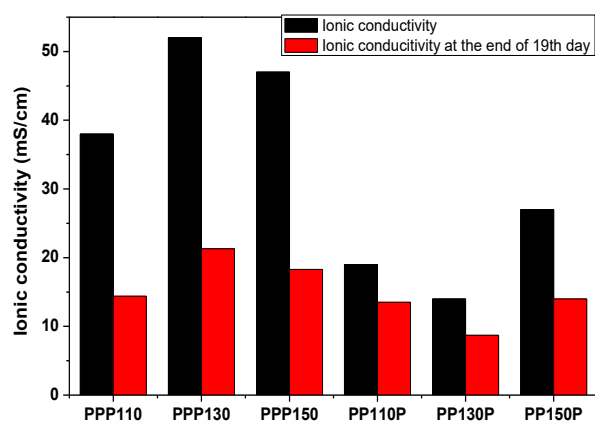


Figure 5. The effect of application sequence of cross-linking techniques on conductivity properties

In the literature, Zhang et al. reported the effects of cross-linking processes on the properties of PVA-PDDA-based AEMs in detail [10]. They used GA as a chemical crosslinker unlike our study, in which chemical cross-linking process. And their results showed, like our results, that pre-heat treatment, annealing time and temperature impressed the ionic conductivity and water uptake of AEMs. But, they obtained the highest conductivity of 7.66 mS/cm in Cl⁻ form and 17.5 mS/cm in OH⁻ form (after ion-exchange with 1 M KOH solution for 24h). However, our results showed that the application sequence of cross-linking techniques was also effective as well as cross-linking conditions and application of thermal cross-linking on the chemically cross-linked

membrane contributed to improve the ionic conductivity (reached 52 mS/cm for PPP130).

As it is seen from Table 3, methanol permeation rate through membranes was affected by application sequence of cross-linking techniques and annealing temperature. Similar trend in methanol permeation rate results with the water uptake/swelling ratio results was observed apart from the membrane annealed at 110°C. PPP150 showed the minimum methanol permeation rate ($0.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) among the prepared membranes. This is ascribed that the increasing in cross-linking density with additional thermal cross-linking made the structure more dense and blocked the methanol diffusion through membrane. For DMFC applications, the most important aim of research is to obtain a membrane with high ionic conductivity and low methanol permeability. To evaluate the membrane performance in terms of permeability and conductivity, the membrane selectivity factor is calculated. The membrane selectivity is an indicator pointing out the suitability of a membrane and should be high for alcohol feed fuel cell such as DMFC. This factor is calculated by dividing the ionic conductivity by methanol permeation rate [11]. Figure 6 shows the selectivity of the prepared membrane. One can see from Figure 6 that the membranes prepared by firstly chemical cross-linking exhibited higher membrane selectivity than the membranes obtained by firstly thermal cross-linking. The highest membrane selectivity was achieved with PPP130 and PPP150 membranes which are almost 3/6 times higher than that of PP130P and PP150P, respectively.

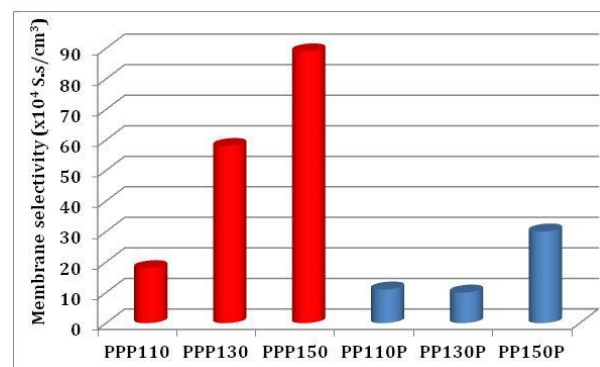


Figure 6. Comparison of membrane selectivity

The effects of combined chemical and thermal cross-linking on the mechanical property of membrane were examined by dynamic mechanic analysis. The storage and loss modules of PP130, PP130P and PPP130 are comparatively depicted in Figure 7. PP130, applied only thermal cross-linking, exhibited lower mechanical strength than membranes prepared by combined cross-linking technique. This is ascribed to the increasing in cross-linking density with a combined cross-linking technique. Also, the application sequence of cross-linking technique slightly affected the mechanical strength. Both

PPP130 and PP130P provided acceptable strength and exhibited the storage modulus of 2.8×10^8 and 8.4×10^7 Pa at 100°C , respectively, whereas that of PP130 was 1.8×10^6 Pa at 100°C . From these results, it can be interpreted that the sufficient mechanical strength is gained by performing combined cross-linking technique.

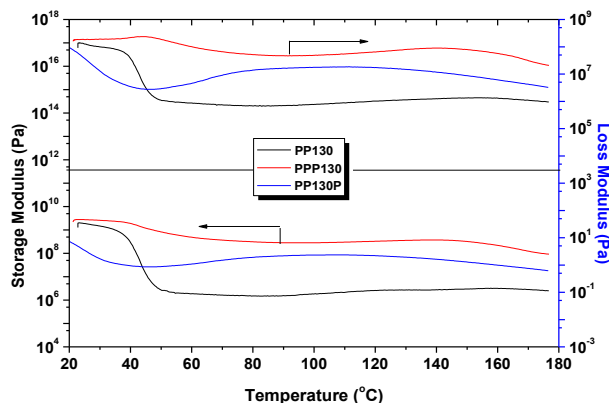


Figure 7. DMA graphs of PP130, PPP130 and PP130P membranes

4. Discussion and Conclusion

Alkaline AEM-based on PVA/PDDA composites were prepared by carrying out two different cross-linking techniques-chemical and thermal. The conclusions can be summarized in three points: (i) the only thermally cross-linked membranes exhibit different properties with changing annealing temperature, (ii) applying a combined cross-linking technique further improves the fuel cell-related properties of the prepared membranes compared to application of only thermal/chemical cross-linking, (iii) the application sequence of cross-linking technique is determined to impress the properties of membrane. Our results indicated that, except for the membrane thermally cross-linked at 110°C , the membranes prepared by firstly chemical cross-linking and then thermal cross-linking exhibited higher conductivity, membrane selectivity and lower water uptake, swelling ratio, methanol permeation rate than the membranes obtained by firstly thermal cross-linking and then chemical cross-linking. Consequently, PPP150 membrane showed the optimum properties among the prepared membrane except for ionic conductivity results. The membrane selectivity of PPP150 was 89×10^4 S.s/cm³ which was three times higher than PPP130, although the ionic conductivity of PPP150 was a little lower than PPP130, 47 and 52 mS/cm, respectively. In addition, DMA results revealed that applying a combined cross-linking technique improved the mechanical strength of membrane compared to application of only thermal/chemical cross-linking.

In conclusion, for PVA based AEMs, application of different cross-linking technique affects the properties of the obtained membrane and the highly cross-linked PVA network formed by application of

firstly chemical cross-linking and then thermal cross-linking can be considered as a promising membrane for DMFC applications.

Acknowledgment

This work was supported by Scientific Research Projets Coordination Unit of Istanbul University under contract number of 27506.

References

- [1] Shevchenko, V.V., Gumennaya, M.A. 2010. Synthesis and properties of anion-exchange membranes for fuel cells. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 46, 139–152.
- [2] Merle, G., Hosseiny, S.S., Wessling, M., Nijmeijer, K. 2012. New cross-linked PVA based polymer electrolyte membranes for alkaline fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 409–410, 191–199.
- [3] Merle, G., Wessling, M., Nijmeijer, K. 2011. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science*, 377, 1–35.
- [4] Kang, J.J., Li, W.Y., Lin, Y., Li, X.P., Xiao, X.R., Fang, S.B. 2004. Synthesis and ionic conductivity of a polysiloxane containing quaternary ammonium groups. *Polymers for Advanced Technologies* 15, 61–64.
- [5] Fang, J., Shen, P.K. 2006. Quaternized poly(phthalazinon ether sulfone ketone) membrane for anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 285, 317–322.
- [6] Vassal, N., Salmon, E., Fauvarque, J.F. 2000. Electrochemical properties of an alkaline solid polymer electrolyte based on P(ECH-co-EO). *Electrochimica Acta*, 45, 1527–1532.
- [7] Jheng, L., Hsu, S.L., Lin, B., Hsu, Y. 2014. Quaternized polybenzimidazoles with imidazolium cation moieties for anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 460, 160–170.
- [8] Qiao, J., Fu, J., Lin, R., Ma, J., Liu, J. 2010. Alkaline solid polymer electrolyte membranes based on structurally modified PVA/PVP with improved alkali stability. *Polymer*, 51, 4850–4859.
- [9] Arı, G.A., Özcan, Z. 2016. A novel approach for stable anion exchange membrane: Self-assembled multilayer formation on the membrane via LbL method. *Synthetic Metals*, 220, 269–275.
- [10] Zhang, J., Qiao, J., Jiang, G., Liu, L., Liu, Y. 2013. Cross-linked poly(vinyl alcohol)/poly(diallyldimethylammonium chloride) as anion-exchange membrane for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 240, 359–367.

- [11] Gümüšoğlu, T., Ari, G.A., Deligöz, H. 2011. Investigation of salt addition and acid treatment effects on the transport properties of ionically cross-linked polyelectrolyte complex membranes based on chitosan and polyacrylic acid. *Journal of Membrane Science*, 376, 25-34.
- [12] Svang-Ariyaskul, A., Huang, R.Y.M., Douglas, P.L., Pal, R., Feng, X., Chen, P., Liu, L. 2006. Blended chitosan and polyvinyl alcohol membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol. *Journal of Membrane Science*, 280, 815–823.
- [13] Jin, X., Li, L., Xu, R., Liu, Q., Ding, L., Pan, Y., Wang, C., Hung, W., Lee, K., Wang, T. 2018. Effects of thermal cross-linking on the structure and property of asymmetric membrane prepared from the polyacrylonitrile. *Polymers (Basel)*, 10, 1–16.
- [14] Xiong, Y., Fang, J., Zeng, Q.H., Liu, Q.L. 2008. Preparation and characterization of cross-linked quaternized poly(vinyl alcohol) membranes for anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 311, 319–325.

Sayısal Jeoloji İle Benzer Bej Kireçtaşı Mostralarının Tespiti: Eğirdir Örneği

Kubilay UYSAL*¹ , Yunus Emre YILMAZ¹ 

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 25.01.2019, Kabul / Accepted: 03.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Mermer,
Eğirdir,
Sayısal,
Jeoloji,
CBS,
Uzaktan algılama

Özet: Çalışma, örnek olarak seçilen Eğirdir (Isparta) ilçesi dolaylarında yayılım sunan bej renkli kireçtaşı mostralarının sayısal özelliklerinin ortaya konmasını ve benzer kireçtaşı mostralarının sayısal jeolojik yöntemler ile tespit edilerek tüm araştırmanın saha verileri ile doğrulanmasını kapsamaktadır. Çalışmada 16 farklı bej mermer ocak alanının sayısal özellikleri ortaya konmuştur. Bu özellikler Morfoloji, Drenaj, Çizgisellik ve Landsat uydu görüntülerinden elde edilen çeşitli sınıflama değerleridir. Elde edilen sayısal verilerde yapılan sınıflama ve süzgeç çalışmaları sonucunda, ocak sahalarında işletme öncesi ve sonrasına ait veriler değerlendirilerek mevcut ocak yerlerinin ve bunlara benzer başka sahaların tespit edilebilir olduğu ortaya konmuştur. Varlığı sayısal jeolojik verilerin değerlendirilmesi ile tespit edilen benzer bej kireçtaşı mostralarından bazılarında yerinde tespit ile doğrulama yapılmıştır.

Detection of Similar Beige Limestone Outcrops with Digital Geology: Eğirdir Example

Keywords

Marble,
Eğirdir,
Digital,
Geology,
GIS,
Remote sensing

Abstract: The study covers the digital properties of beige limestone outcrops which are spreading around Eğirdir (Isparta) district which is chosen as an example and also confirming existence of similar limestone outcrops with field works. In this study, the digital geologic properties of the areas covered by 16 different beige marble quarries were revealed. These properties are morphology, drainage, linearity and various classification values obtained from Landsat satellite images. As a result of the classification and filtering studies carried out in the digital geological data obtained from quarries, it was revealed that the existing quarries and similar beige limestone outcrops are detectable. In addition, the presence of similar limestone outcrops in many different locations within the study area was determined and some of them were verified by on-site investigation.

1. Giriş

Bu çalışmada mermercilikte jeolojinin önemi ve jeoloji biliminde sayısal (dijital) tekniklerin kullanımı ele alınmıştır. Çalışma, Eğirdir dolaylarından seçilen mermercilik bölgesindeki bej renkli kireçtaşı (mermer: Ottoman beji) mostralarının özelliklerinin bilgisayar ortamında analiz edilmesini, benzer mostraların tespitini ve araştırmanın saha verileri ile desteklenmesini kapsamaktadır.

Sayısal (dijital) jeoloji akademik olarak bu çalışma ile ortaya atılmış yenilikçi bir kavramdır. Bu kavram ülkemizde "sayısal jeoloji haritaları" ve "CBS-Coğrafi Bilgi Sistemleri" olarak düşünülse de, yapısal ölçümler, sondaj verileri, zamana bağlı değişimler, yerinde yapılan ölçümler, minerolojik-petrografik özellikler, hidrojeolojik ölçümler, jeokimyasal

ölçümler gibi her türlü jeolojik verinin "Görüntü İşleme ve Analizi", "CBS", "Uzaktan Algılama", "Bulanık Mantık" ve "Yapay Zekâ" gibi bilgi işlem uygulamalarıyla adaptasyonu olarak düşünülebilir.

Son 15 yılda Eğirdir'de yürütülen mermercilik faaliyetleri ekonomik olarak başarılı sonuçlar getirmiştir. Bu faaliyetlerin gerçekleştirildiği kireçtaşları çoğunlukla bej renktedir. Bu nedenle benzer bej mostralarının bulunması ekonomik olarak büyük önem taşımaktadır. Bu kapsamda bölgede verimli olarak nitelendirilebilecek 16 adet ocakta; faaliyet gerçekleşmeden önceki uydu görüntülerinin analizleri, jeomorfolojik özelliklerine ait veriler ve saha gözlemleri bilgisayar ortamında değerlendirilmiştir. Elde edilen ve oluşturulan dijital veriler temel alınarak benzer özellik gösteren lokasyonların bulunması gerçekleştirilmiştir. Tüm

bunların sonucunda tespit edilen lokasyonlarda mermercilik yapıp yapılmadığı, yapıldıysa sonuçlarının ne olduğu gibi karşılaştırmalar ile bu çalışmada uygulanan yöntemlerin başarısı araştırılmıştır. Çalışma kapsamında verilerin sayısallaştırması, ihtiyaç duyulan her türlü jeolojik veriye uygulanmış ve sonuçları bilgisayar ortamında görsel yorumlama, sınıflama ve analiz (çözümleme) yöntemleri ile değerlendirilmiştir.

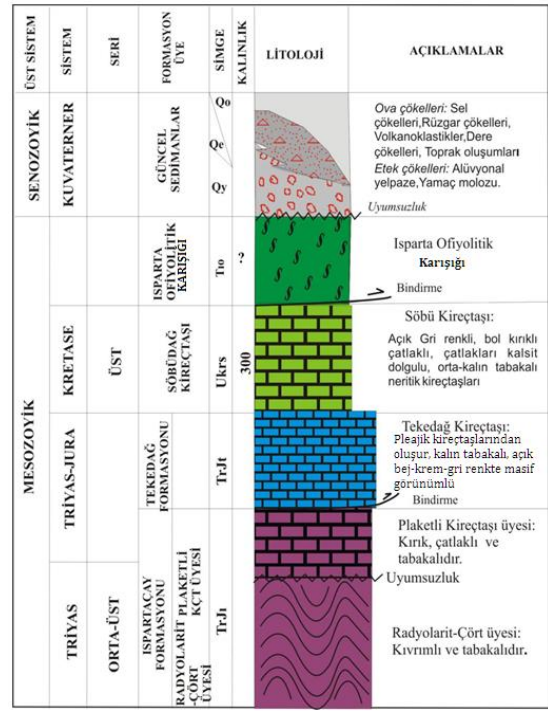
Çalışma konusu ile ilgili benzer bir araştırmaya rastlanılmamıştır. Ancak bölge jeolojisi ile ilgili yeterli bilimsel envanter bulunmaktadır. Yalçınkaya vd (1986), Dumont ve Kerey (1975), Gutnic vd. (1979), Akbulut (1980), Koçyiğit (1983), Karaman vd. (1989), Görmüş ve Özkul (1995), Şenel (1997), İrlyayıcı (1998), Uysal (2004), Uysal (2011), Caran (2014), Uysal ve Caran (2014) gibi çalışmalar stratigrafi, tektonik, mermercilik ve çevre jeolojisi gibi bu araştırmanın konusu ile ilişkili bulgular içermektedir. Kaya (1999), Buzlu (2001), Kızıltaş (2005), Sarı (2005), Doğan vd. (2007), Uysal vd. (2008), Yakan (2009), Dereli vd. (2010), Efe (2013), Kayadibi (2013), Hepdeniz (2014), Francioni vd. (2015), Tekin vd. (2016), Demir (2017) gibi araştırmacılar ise sayısal jeoloji ile ilişkilendirilebilecek bilgisayar yazılımlarının ağırlıklı olarak kullanıldığı uzaktan algılama ve CBS temelli çalışmalar gerçekleştirmişlerdir.

İnceleme alanında Mesozoyik zamanına kadar uzanan yaşlarda allokton ve otokton kaya birimleri yer alır. Otokton birimler Beydağları otoktonuna ait değişik kayalardan oluşur. Allokton birimler ise Antalya naplarına ait farklı kökenli kayalar içeren istif sunar. Ocak alanlarında Otokton birimlerden Triyas-Jura yaşlı Ispartaçay formasyonu (TrJ1), Üst Kretase yaşlı Beydağları Karbonatları (UKrs) ve Kuvaterner-günümüz yaşlı Güncel çökellerdir (Qal). Allokton birimler ise Triyas-Jura oluşum ve yerleşim yaşına sahip Tekedağ formasyonu (TrJt) ve Triyas oluşum ve Üst Kretase yerleşim yaşına sahip Isparta Ofiyolitik Karmaşığıdır (T1o) (Şekil 1).

İncelemeye konu olan bej kireçtaşları (Ottoman) Tekedağ fm. ait kireçtaşlarıdır. Kalın katmanlı, açık bej renkli, kalın tabakalı, masif görünümlüdür. Taze yüzeyleri krem, bazen de açık gri renklidir. Ispartaçay formasyonu ile tektonik bir dokanak oluşturmaktadır (Şekil 2).

2. Materyal ve Metot

Çalışmada sırasıyla; literatür araştırma, veri temini, görüntü işleme ve analiz, dijital veri aktarımı ve hesaplamalar, saha kontrolü ve yorumlama aşamalarından geçmiştir (Şekil 3). Ücretsiz temin edilen Landsat uydu görüntüleri (Earthexplorer), MTA ruhsat sorguları (MTA), ve 1/25.000 ölçekli topoğrafik haritalar sayısal veri üretimi için kullanılmıştır.



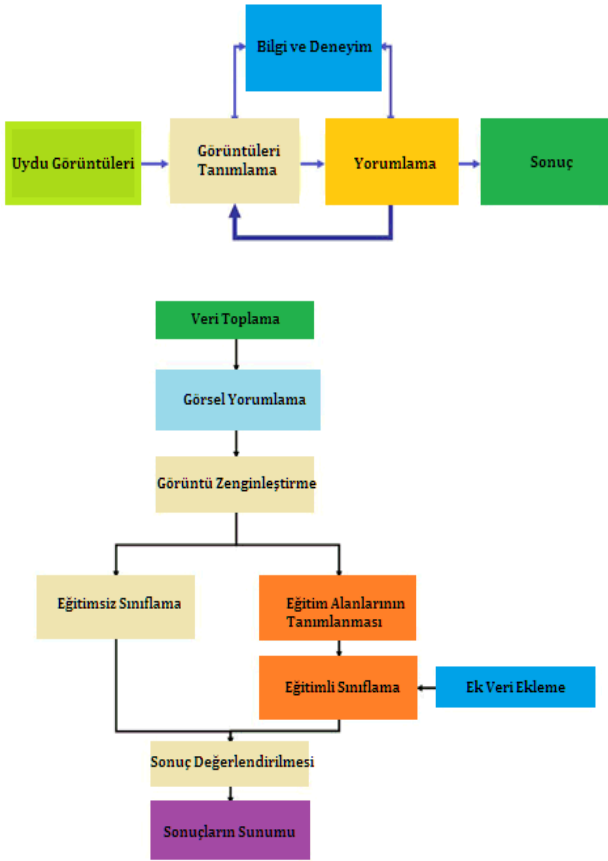
Şekil 1. Genelleştirilmiş tektono-statigrafik sütun kesit (ölçeksiz) (Poisson 1967, Yalçınkaya vd. 1986, Karaman vd. 1989, Şenel 1997)



Şekil 2. Tekedağ fm. (TrJt) ile Isparta çay fm. (TrJ1) arasındaki tektonik dokanak (Besmar Ocağı) ve Bej kireçtaşlarına ait el numunesi

İnceleme koordinatları UTM projeksiyonu-ED50 datum-36. Kuzey bölgedeki; 1. 284995D,4204991K, 2. 329898D,4204881K, 3. 330040D,4175048K, 4. 285043D,4175119K noktaları arasında yer alan yaklaşık 1340 km²'lik alanı kapsayan Landsat uydu görüntüleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4). 2005 yılı haziran ayı ve 2017 yılı temmuz ayı görüntüleri bitki, bulut, kar gibi özelliklerden dolayı seçilmiştir. Uydu görüntülerinde görüntü zenginleştirme işlemleri yapılmıştır (Şekil 4). Jeolojik çalışmalar için kızılötesi tayf bantlarının yer aldığı kompozit görüntüler daha kullanışlı olmaktadır (Jensen, 2005). Çizelge 1'de kullanılan kombinasyonların tamamı denenmiş ve LS5 543 ve LS8 654 kombinasyonları sınıflamalarda başarı oranından dolayı tercih edilmiştir.

Sahadaki bej kireçtaşı kütleleri ve diğer litolojilerin tespiti için uydu görüntülerinde görsel yorumlama, eğitilmiş ve eğitimsiz sınıflama işlemleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 3-6).

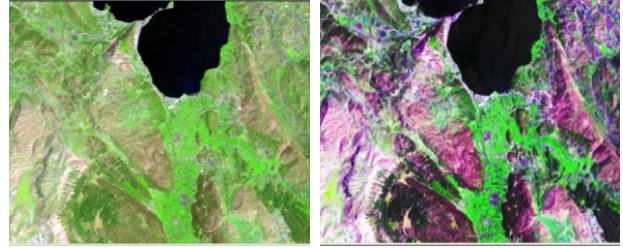


Şekil 3. Görsel yorumlama ve sınıflandırma süreci

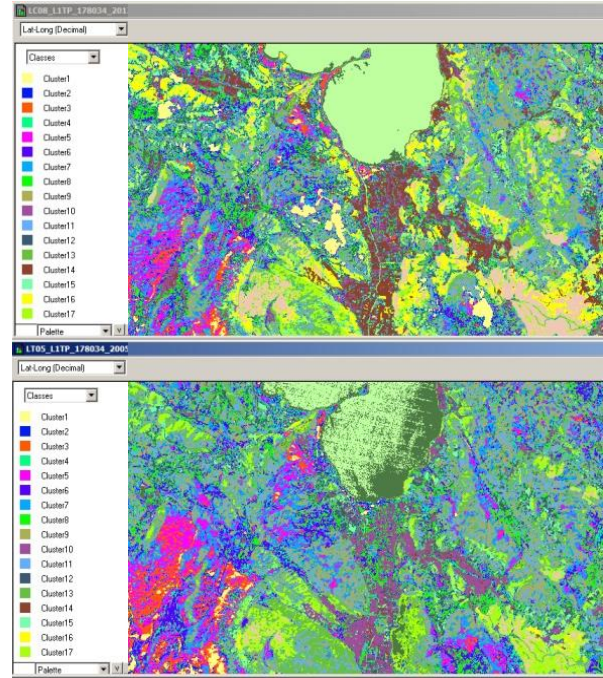
Bej mostralarının morfolojik özelliklerini diğer litolojilerden ayırabilmek için tüm çalışma alanına ait Sayısal yükseklik modeli (SYM), yamaç eğim yönü (bakı) haritası, yamaç eğim miktarı haritası, drenaj haritası ve çizgisellik haritası oluşturulmuştur.

Çizelge 1. Landsat 8 ile yaygın kullanılan KYM (RGB) kombinasyonlarının uygulama alanları (Esri)

Kullanım	KYM Kombinasyonu Landsat 5	KYM Kombinasyonu Landsat 8
Doğal renkler	321	4 3 2
Bitki Değişimi***	521	6 3 2
Yalancı renk (Şehir)	753	7 6 4
Renkli kızılötesi (bitki)	432	5 4 3
Tarım alanı	541	6 5 2
Atmosferik girişim	754	7 6 5
Sağlıklı bitki gelişimi	451	5 6 2
Yalancı renk (bitki)	471	5 7 1
Su-Kara	453	5 6 4
Atmosfersiz doğal	742	7 5 3
Kısaldağ kızılötesi ***	743	7 5 4
Bitki analizi	543	6 5 4

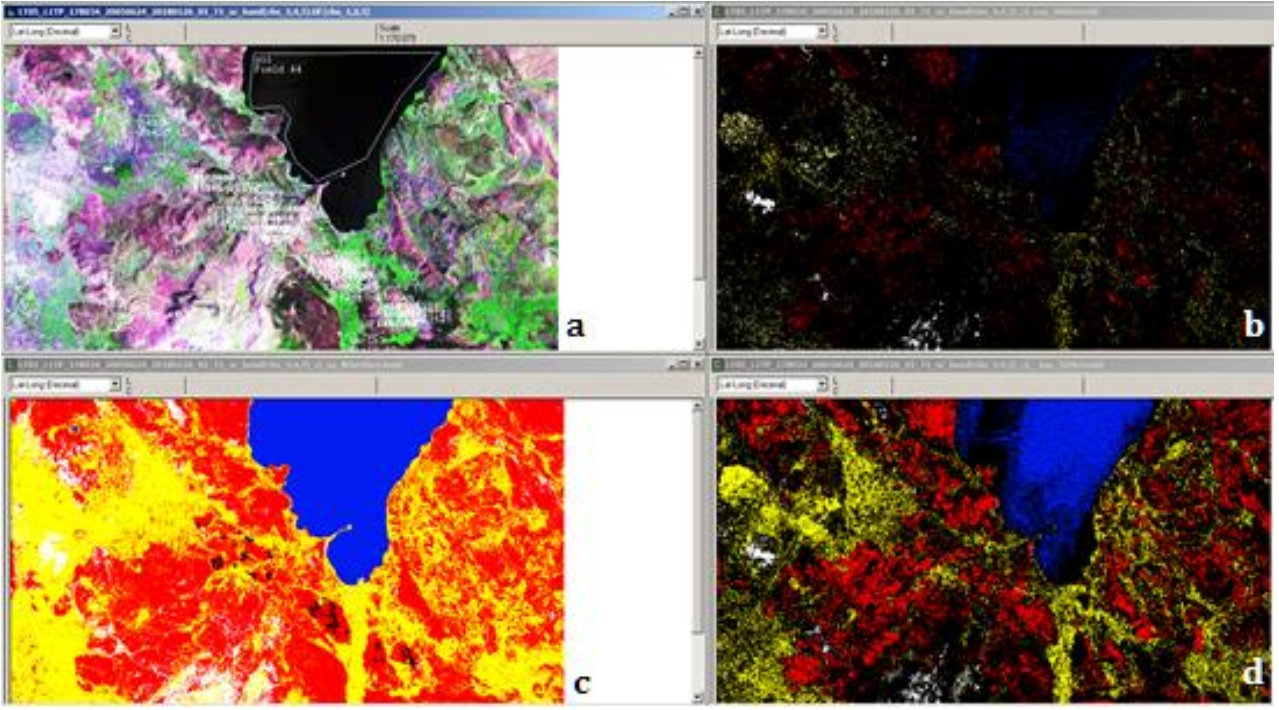


Şekil 4. Landsat5 uydu görüntüsünde 5-4-3 kombinasyonu ham ve işlenmiş görüntüler

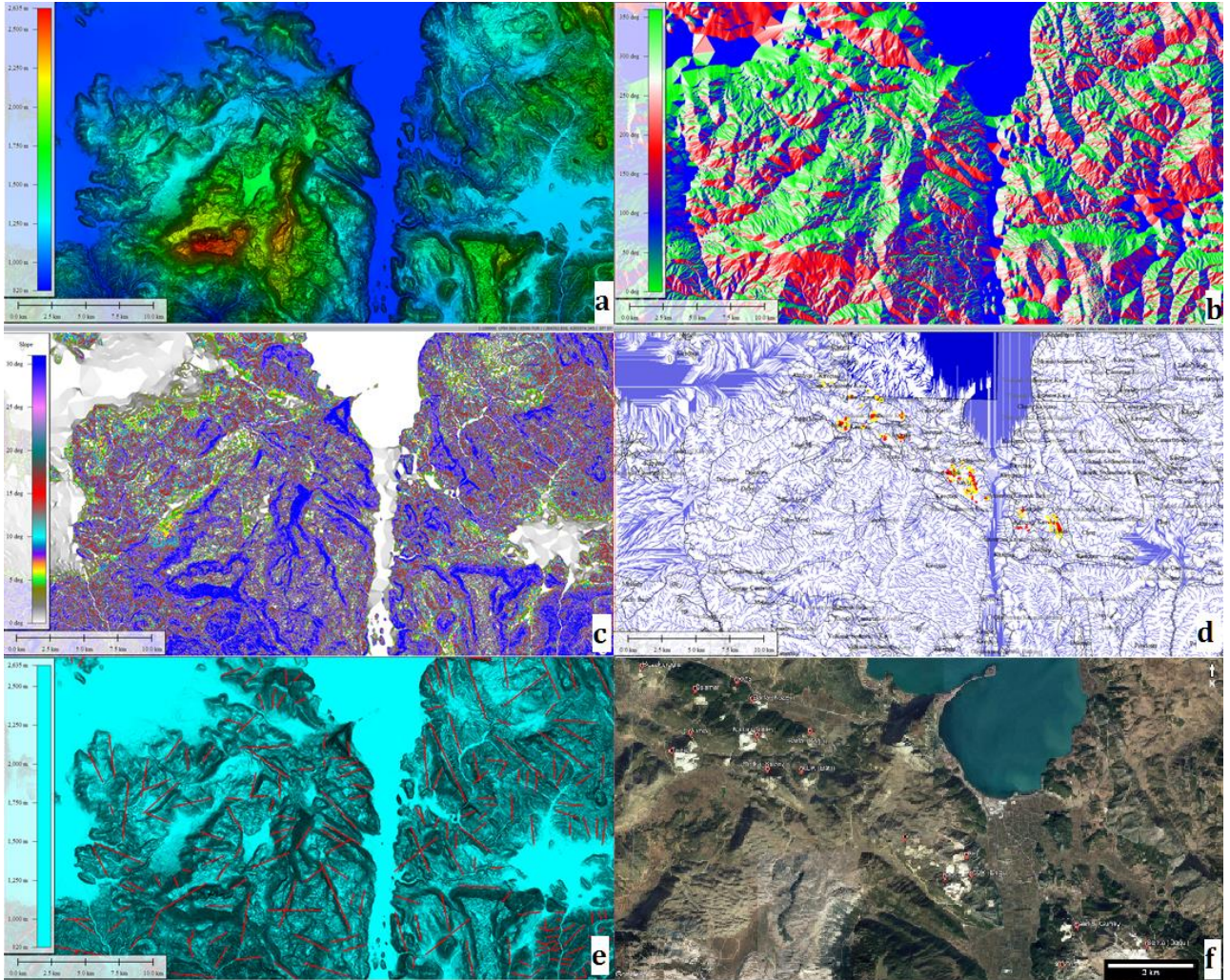


Şekil 5. Landsat 8 uydu görüntüsü 6-5-4 ve Landsat-5 uydu görüntüsünde 5-4-3 kombinasyonu sınıflandırılmış görüntüler

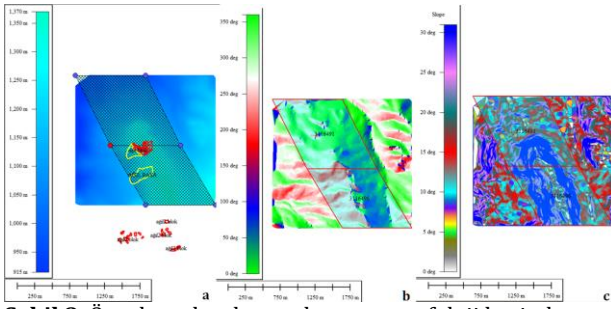
Bej kireçtaşlarında açılmış ocak alanları seçilerek her bir ocak alanındaki morfolojik veriler sayısal olarak elde edilmiştir (Şekil 8-9).



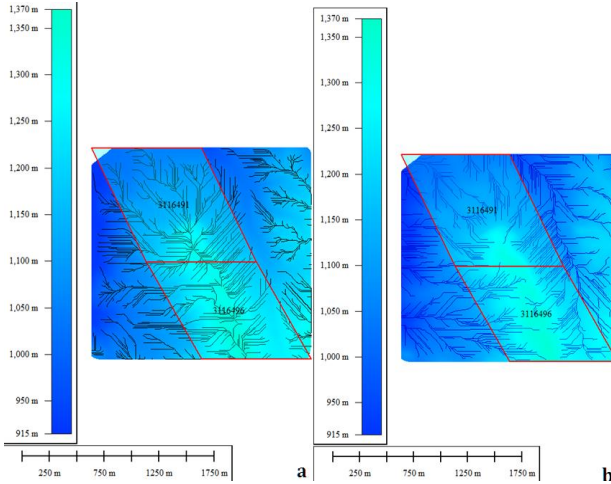
Şekil 6. Eğitilmiş sınıflama işlemleri (Multispec) – a) Test alanları b) Eşik değeri %90 c) Eşik değeri %0, d) Eşik değeri %50



Şekil 7. Morfolojik veriler a) Yükseklik haritası b) Yamaç eğim yönü haritası c) Yamaç eğim miktarı haritası d) Drenaj haritası e) Çizgisellik haritası f) Uydu görüntüsü



Şekil 8. Örnek ocak ruhsat sahasının morfoloji haritaları
a) Yükseklik b) Bakı- Yamaç eğim yönü c) Yamaç eğim miktarı



Şekil 9. Örnek ocak ruhsat sahasının morfoloji haritaları a) Drenaj haritası b) Sirt haritası

3. Bulgular

Bu çalışmada araştırma yapılan sahaya ait jeoloji haritası dikkate alınarak eğitimsiz sınıflamada 20 sınıf oluşturulmasına karar verilmiştir. Farklı sınıf sayıları da denenmiş ve 20 sınıfın en uygunu olduğu görülmüştür. Ocak açılmadan önceki görüntü olduğu için Landsat 5 uydu görüntülerinden tayf değerleri analiz edilerek jeolojik yorumlama için en uygun olan bant kombinasyonları değerlendirilmiş ve görüntüler eğitimsiz olarak 20 sınıfa ayrılmıştır. Belirlenen sınıf karşılıklarına ait sayısal renk değerleri yorumlanmıştır ve her bir birimin yayılım alanları ortaya konmuştur (Çizelge 2, Şekil 10).

Mevcut jeolojik haritadaki litolojiler dikkate alındığında sınıfların karşılık geldiği litolojiler şöyledir: Sahadaki tüm kireçtaşları 5-7-9. sınıf içerisinde yoğunluktadır. Dolomitler 1-3-4-6. sınıflarda gözlenir. Kumtaşı, siltaşı, kiltası içerikli birimler 7-9-18 sınıflarda yer alır. Kongolomeralar 4-8-9, Şeyl içeren birimler 8-10-12. sınıflarda yer alır. Radyolarit, çört, kalsitürbidit, mikrit, çörtlü mikrit içerikli birimler yoğun olarak sınıf 8-16-18'de gözlenmektedir. Harzburjit, bantlı harzburjit ve serpantin içerikli birimler 7-8-13-18. sınıflarda gözlenmektedir. Ofiyolit melanj içerikli birimler sınıf 2-4-8'de gözlenir. Bitkili kumtaşı şeyl, çört, halobialı kireçtaşı içerikli birimler sınıf 2-7-8-9'da gözlenir.

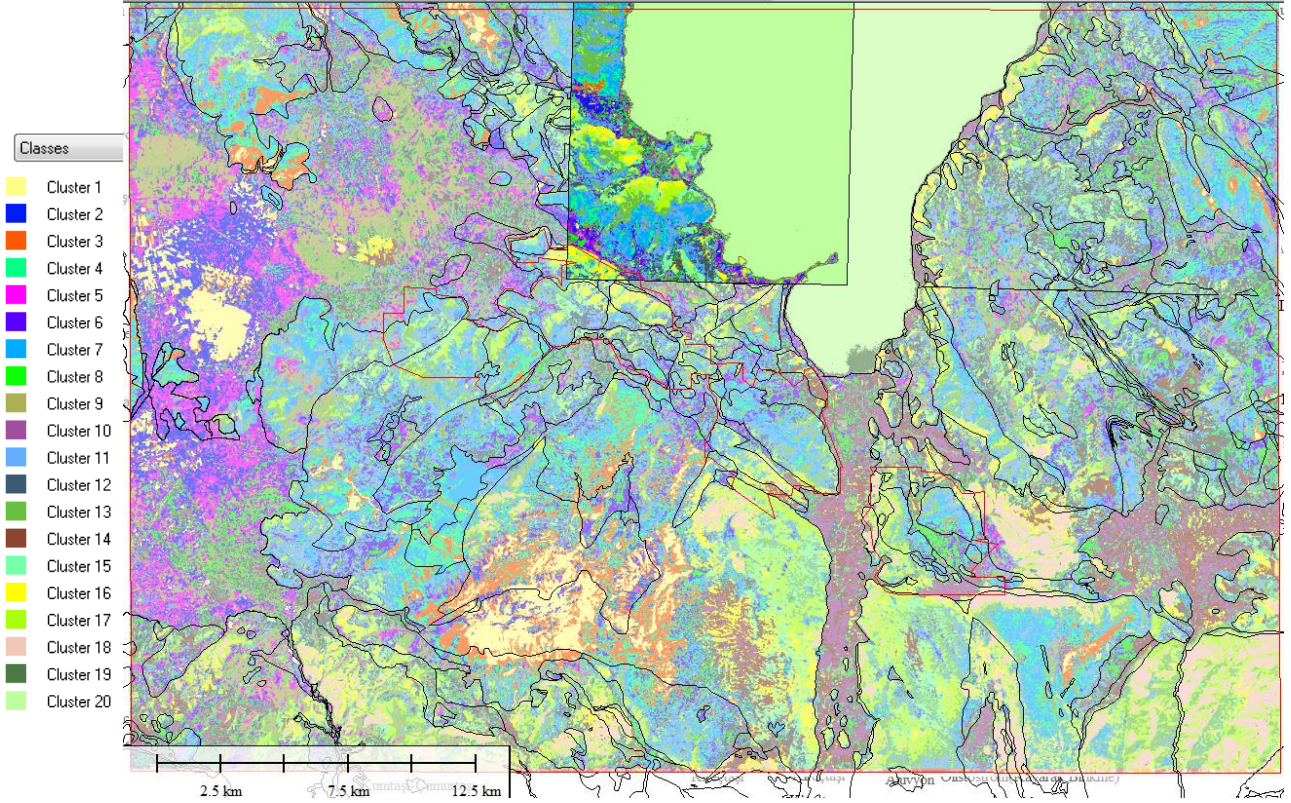
Yamaç molozu ve birikinti konileri sınıf 3-5-7'de gözlenir. Alüvyon sınıf 1-2-3-9-15'de gözlenir. Göl ise 20. Sınıf olarak ayırt edilebilmektedir.

Aranan özelliklerdeki bej kireçtaşları diğer kireçtaşları gibi 5-7-9. Sınıflarda yer alır. Bununla beraber günümüzde ocak açılmış sahalarda 6-7-9-10-11-13 ve 15. sınıflar gözlenir.

Çizelge 2. LS5- 543 eğitimsiz sınıflama sonuçları

Sınıflar	Örnek Sayıları	Yüzde(%)	Alan (Hektar)
Sınıf1	35.796	2.39	3.222
Sınıf2	49.229	3.28	4.431
Sınıf3	53.122	3.54	4.781
Sınıf4	73.770	4.92	6.639
Sınıf5	75.656	5.04	6.809
Sınıf6	91.548	6.10	8.239
Sınıf7	102.336	6.82	9.210
Sınıf8	111.372	7.42	10.023
Sınıf9	124.633	8.31	11.217
Sınıf10	53.565	3.57	4.821
Sınıf11	115.750	7.72	10.418
Sınıf12	103.052	6.87	9.275
Sınıf13	80.679	5.38	7.261
Sınıf14	45.420	3.03	4.088
Sınıf15	75.123	5.01	6.761
Sınıf16	50.744	3.38	4.567
Sınıf17	57.873	3.86	5.209
Sınıf18	45.842	3.06	4.126
Sınıf19	1.569	0.10	141
Sınıf20	152.921	10.19	13.763
Toplam	1.500.000	100	135.000

Ocak alanlarının yerleri Landsat 8 ve Google Earth görüntülerinde sayısallaştırılmıştır. Görsel olarak kolay ayırt edilebilen göl ve tarım alanları da kullanılarak test alanları oluşturulmuştur. Ocak, göl ve tarım alanları temel alınarak eğitimsiz sınıflama yapılmıştır (Şekil 11). Multispec yazılımında eşik değer %90 olarak seçildiğinde; bej kireçtaşı görüntünün %1.831'lik kısmını kapsamaktadır. Geomatica yazılımında ise eşik değer 1 olarak seçildiğinde bu oran %1.14 olarak bulunmuştur. Her iki uygulamada yapılan eğitimsiz sınıflamalar karşılaştırıldığında, eşik değerinin düşük tutulması sonucu daha güvenilir kılınmaktadır. Bej kireçtaşlarının sahadaki yayılımları test alanlarının belirlenmesindeki hassasiyete bağlı olarak %3 ile %1 arasında değişiklik göstermektedir.



Şekil 10. Multispec yazılımı ile eğitimsiz sınıflandırılmış (20 sınıf) Landsat-5, 543 kombinasyonu uydu görüntüsü ve jeolojik haritadan alınan litoloji sınırları üzerine çakıştırılması. Sınıflama sonuçları ile mevcut litoloji sınırları büyük oranda uyum göstermektedir



Şekil 11. Eğitilmiş sınıflamada test alanları (sarı: tarla, mavi:göl, kırmızı:bej kireçtaşı) ile sadece benzer bej kireçtaşı lokasyonlarının belirlenmesi

Mevcut ocak yerleri eğitilmiş sınıflama doğruluğunu test etmek ve bej kireçtaşlarının sayısal renk değerlerinin bulunması için kullanılmıştır. Buna göre, kullanılan LS5 görüntü kombinasyonunda bej kireçtaşlarının sayısal renk değerleri ortalama 106,44 ile 129,69 arasında değişmektedir (Çizelge 3).

Çizelge 3. Ocak alanları LS5- 543 sayısal renk değerleri

Ocak İsimleri	Renk değerleri		
	Minimum	Maximum	Ortalama
Kozakçioğlu ocağı	137	178	161
Besmar ocağı	87	151	109
RMS ocağı	85	119	105
Arma ocağı	98	148	126
Tuaiçi ocağı	119	179	142
Barla (k-g) ocağı	82	179	130
Serka(k) ocağı	106	141	120
ADK (batı) ocağı	115	165	137
Barla (d) ocağı	99	184	142
Yüce ocağı	115	178	150
Bej ocağı	100	181	137
ADK (d) ocağı	99	180	135
Masa ocağı	139	187	169
Serka (g) ocağı	92	144	11
UYK ocağı	118	168	144
Seka (d) ocağı	112	213	157
Ortalama değerler	106,44	168,44	129,69

İnceleme alanının tamamında morfolojik bulgular şöyledir; yükseklik 820-2615 m. arasında değişmektedir. Yamaç eğim yönleri ağırlıklı olarak 200-250 derece ve 300-350 derece aralığında değişmektedir. Yamaç eğim miktarı haritasında yamaçlara ait eğim miktarı ise ağırlıklı olarak 10 derece ile 30 derece arasında değişir (Şekil 7).

Ocak alanlarındaki morfolojik veriler incelendiğinde; yükseklik ortalaması 1257 metre olarak bulunmuştur. Yamaç eğim miktarları ortalaması % 16,25, yamaç eğim yönü ortalaması ise K169 derece olarak bulunmuştur (Çizelge 4).

Bu kriterleri sağlayan bölgeler eğitilmiş sınıflama sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde büyük oranda benzerlik sundukları görülmüştür. Bu da bej kireçtaşı içeren mostraların çoğunlukla 1100-1500

m. arasında, güneye ve batıya eğimli, orta ve yer yer dik eğimlere sahip morfolojilerde aranması gerektiğini ortaya koymaktadır.

İnceleme alanında konumları bilinen bej kireçtaşı kütlelerinde mevcut vadi sistemlerini belirlemek için SYM kullanılarak drenaj ağı modeli oluşturulmuştur (Şekil 7). Bu veri her ocak lokasyonu için değerlendirildiğinde bej kireçtaşlarında kaba dendritik ve yarı paralel drenaj ağlarının hakim olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4. Tüm ocak sahalarına ait morfolojik veriler

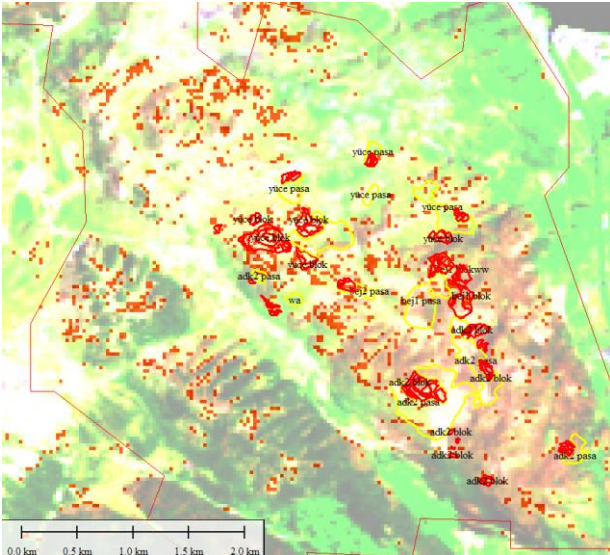
Ocak Adları	Rakım	Yamaç eğim miktarı (%)	Yamaç eğim yönü (°)	Drenaj Tipi
Kozakçioğlu ocağı	1075	15	15	P-D
Besmar ocağı	1200	15	200	P
RMS ocağı	1075	10	175	P-D
Arma ocağı	1300	20	75	P-D
Tuaiçi	1300	12,5	200	P-D
Barla (K-G) ocağı	1075	12,5	275	P
Serka (K) ocağı	1375	25	200	P
ADK (batı) ocağı	1400	10	200	P
Barla (D) ocağı	1125	15	150	P-D
Yüce ocağı	1450	15	110	P-D
Bej ocağı	1350	15	125	P-D
ADK (D) ocağı	1275	15	125	P-D
Masa ocağı	1350	17,5	100	P-D
Serka(G) ocağı	1225	20	250	P
UYK ocağı	1225	22,5	225	P
Serka (D) ocağı	1325	20	275	P
Ortalama değerler	1257,8	16,25	168,75	P/P-D

Landsat görüntüleri ile inceleme alanındaki litolojilerde bitki yoğunluğunda tespit edilmiştir. Normalleştirilmiş Bitki Örtüsü Fark İndeksi $NDVI = \frac{B4 - B3}{B4 + B3}$ (B4= Yakın Kızılötesi B3: Kırmızı) (Rouse vd., 1973) kullanılarak inceleme alanında ve ocak alanlarında meydana gelen bitki değişimi incelenmiştir ve bitki yoğunluğu haritası hazırlanmıştır (Şekil 12). Bu harita jeolojik haritayla birlikte değerlendirilerek hangi birimin ne yoğunlukta bitki örtüsüne sahip olduğu belirlenmiş ve her bir ocak yerinin ve sahada yayılım gösteren birimlerin sayısal jeolojik bitki yoğunluğu değeri ortaya konmuştur. Landsat 8 ve 5 yaz görüntülerinden NDVI (normalize fark bitki indisi) ile eğitilmiş sınıflama ile 20 sınıfa ayrılmıştır. Sonuçta elde edilen sınıflardan 1-3 çok yoğun, 4-7 yoğun, 8-10 seyrek, 11-12 çok seyrek, 12-20 bitkisiz alanları temsil ettiği görülmüştür.



Şekil 12. Çalışma alanına ait 2017 yılı Temmuz ayı NDVI (normalize fark bitki indisi)20 sınıf eğitimsiz sınıflama sonucu

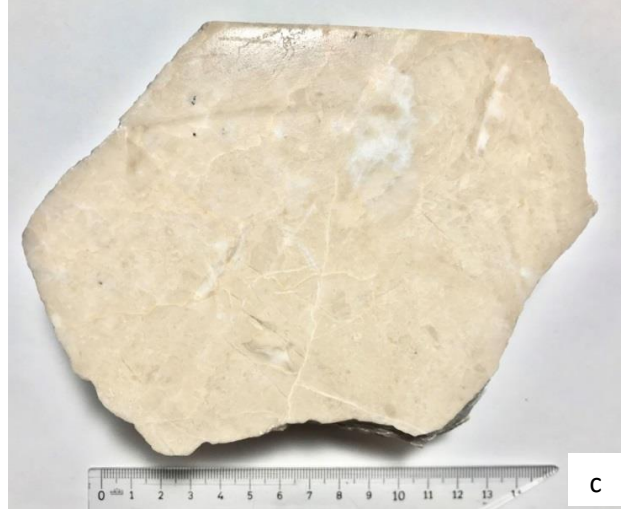
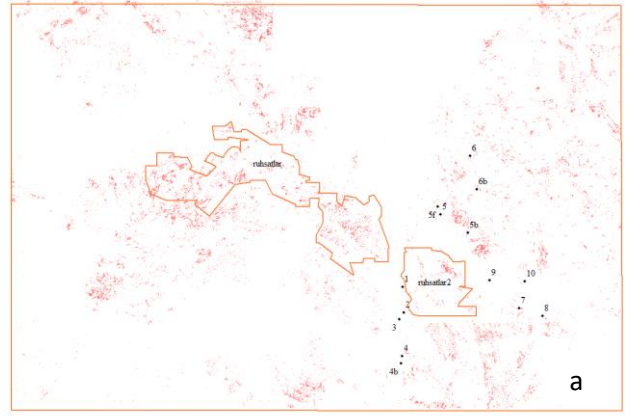
Eğitilmiş sınıflama, morfolojik veriler ve bitki yayılım özellikleri birleştirilerek değerlendirildiğinde potansiyel bej kireçtaşı alanları ortaya çıkmıştır (Şekil 13). Bu alanlardan üzerinde ocak açılmamış 7 bölge test amaçlı seçilmiştir (Şekil 14). Buralarda gerçekleştirilen arazi gözlemlerinde 6 tanesinde bej kireçtaşı mostralarının bulunduğu görülmüştür (Şekil 15).



Şekil 13 . Ocak yerlerinde sınıflama ve morfolojik sayısal değerlerin sonuçlarının birleştirilmesi



Şekil 14. Tüm potansiyel sahalar içerisinden seçilip arazi çalışması yapılan lokasyonlar



Şekil 15. a) Kırmızı noktalar potansiyel bej kçt. lokasyonları, dörtgen alanlar işletme ve arama ruhsatı olan sahalar. b) 1. Lokasyon mostra görünümü c) 1. Lokasyona ait kesilip parlatılmış numune

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışmada cevap aranan soru şudur;

Sayısal jeolojik veriler kullanarak Eğirdir bej mermer ocaklarındaki kireçtaşlarına benzer mostraların tespiti mümkün müdür?

Uydu görüntülerinde gerçekleştirilen ayrıntılı görüntü analiz sonuçları beraberinde morfolojik veriler ile elde edilen sayısal veriler değerlendirildiğinde benzer bej kireçtaşı

mostralarının yani potansiyel mermer sahalarının tespiti mümkündür (Şekil 14).

Çalışma kapsamında ortaya konan sayısal jeolojik özellikler şunlardır;

20 sınıf üzerinden yapılan eğitimsiz sınıflama sonuçları eğitilmiş sınıflamada kullanılan ocak lokasyonları ve jeolojik harita ile eşleştirilerek yorumlandığında bej kireçtaşı mostraları içeren sınıfların belirlenebildiği ortaya konmuştur.

Eğitimsiz sınıflama sonuçlarına göre 135 hektarlık alan içerisinde yaklaşık 27 hektar alan bej kireçtaşı içerme potansiyelindedir. Bu sonuç eğitimsiz sınıflamanın çalışmanın amacına uygun olmadığı sonucunu düşündürmektedir.

Eğitilmiş sınıflama karşılaştırmalı olarak iki farklı yazılım kullanılarak yapılmıştır. Buna göre; eşik değerinin düşük tutulması sonucu daha güvenilir kılınmaktadır. Bej kireçtaşlarının sahadaki yayılımları test alanlarının belirlenmesindeki hassasiyete bağlı olarak %3 ile %1 arasında değişiklik göstermektedir. Sınıflama güvenilirliği %60'ın üzerindedir. Sınıflama sonuçları görsel olarak yorumlandığında ise yüksek oranda doğru olduğu ve çalışmanın amacına daha uygun olduğu görülmüştür.

Landsat 5 görüntülerinde 543 Landsat 8 görüntülerinde ise 654 kombinasyonlarının bej kireçtaşı mostralarının belirlenmesi için en uygun kombinasyonlardan biri olduğu sonucuna varılmıştır.

Morfoloji verilerine göre bej kireçtaşı içeren mostraların çoğunlukla 1100-1500 m ler arasında, güneye ve batıya eğimli, orta ve yer yer dik eğimlere sahip morfolojilerde aranması gerektiğini ortaya koymaktadır.

SYM analizi ve görsel yorumlama sonuçlarına göre inceleme alanında bulunan bej kireçtaşlarında kaba dendritik ve yarı paralel drenaj ağlarının hakim olduğu belirlenmiştir.

Bej kireçtaşı mostralarına ait eğitilmiş sınıflama sonuçları ve mevcut ocak yerlerinin bulunduğu alanlarla birlikte incelendiğinde bej kireçtaşı mostralarının çoğunlukla KB yönlü çizgiselliklerin sınırlandırdığı yükseltilerde olduğu görülür. Ocak alanlarındaki eklemeler ile saha genelinde görülen çizgisellikler yaklaşık olarak birbiri ile dik konumdadırlar.

Ortalama renk değerleri dikkate alındığında bej kireçtaşlarının yayılım gösterdiği alanlarda NDVI renk değerinin düşük olduğu, dolayısı ile bitki sıklığının az olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak sayısal jeoloji çalışmalarının doğaltas aramalarında kullanılabilirliği bu çalışma ile ortaya konmuştur.

Kaynakça

- [1] Akbulut, A., 1980. Eğirdir Gölü Güneyinde Çandır (Sütçüler, Isparta) Yöresindeki Batı Torosların Jeolojisi. Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 23, 1-9.
- [2] Buzlu, H.B., 2001. Bayat (Atabey - Isparta) Kireçtaşlarının Mermer Olarak Kullanılabilirliği ve Ekonomik Potansiyeli, Türkiye III. Mermer Sempozyumu (Mersem '2001), 3 - 5 Mayıs, İzmir, 417-430.
- [3] Caran, Ş., 2014. Isparta Mermer Potansiyeline Bir Bakış. Ulusal Mermer ve Taş Ocakları Onarım Teknikleri Sempozyumu, 18-20 Eylül, Isparta, 242-254.
- [4] Demir, E., 2017. Bir Mermer Ocağından Çıkarılan Blok Mermer İle Mermer Fabrikasından Çıkan Ürünlerin Maliyet Analizi; Barla Mermer Ocağı ve Fabrikası Örneği, Eğirdir-Isparta. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Çalışması, 111s, Isparta.
- [5] Dereli, M.A., Yalçın, M., Erdoğan, S., 2010. Madencilik Faaliyetlerinde Coğrafi Bilgi Sisteminin Kullanımı. Harita Teknolojileri Elektronik Dergisi, 2, 28-34.
- [6] Doğan, T., Özkan, M., Özer, Ü., Kapar, K., Kahrıman, A., Erçeşeli, S., 2007. Coğrafi Bilgi Sisteminin (CBS) Rezerv Tespitinde Kullanılabilirliği. Yerbilimleri Dergisi, 20, 81-91.
- [7] Dumont, J.P., Kerey, E., 1975. Eğirdir Gölü Güneyinin Temel Jeolojik Etüdü. Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 18, 160-174.
- [8] Earthexplorer, 2018. Erişim Tarihi 02.03.2018 <http://earthexplorer.usgs.gov>
- [9] Efe, U., 2013. Maden İşletmelerinin Planlanmasında Üç Boyutlu Modelleme (3D) ve Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) Uygulamaları. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Çalışması, 151s, İzmir.
- [10] Francioni, M., Salvini, R., Stead, D., Giovannini, R., Riccucci, S., Vanneschi, C., Gulli, D., 2015. An Integrated Remote Sensing-GIS Approach For The Analysis of an Open Pit In The Carrara Marble District, Italy: Slope Stability Assessment Through Kinematic and Numerical Methods. Computers and Geotechnics, 67, 46-63.
- [11] Görmüş, M., Özkul, M., 1995. Gönen-Atabey(Isparta) ve Ağlasun (Burdur) Arasındaki Bölgenin Statigrafisi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 1, 43-64.
- [12] Gutnic, M., Monod O., Poisson, A., Dumont, J. F., 1979. Geologie des Taurides occidentales (Turquie). Mem. Soc. Geol. France, 137, 112pp., Paris.

- [13] Hepdeniz, K., 2014. Bucak (Burdur) Mermer Yataklarının Coğrafi Bilgi Sistemleri Kullanılarak Analiz Edilmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Çalışması, 133s, Isparta.
- [14] Jensen, J.R., 2005. Introductory Digital Image Processing: A Remote Sensing Perspective. Pearson Prentice Hall. Earth.
- [15] İrlayıcı, A., 1998. Eğirdir-Burdur Arasının Hidrojeoloji İncelemesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Çalışması, 150s, Isparta.
- [16] Karaman, M.E., Meriç, E., Tansel, İ., 1989. Gönen-Atabey (Isparta) Arasındaki Bölgenin Jeolojisi. Çukurova Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Ahmet Acar Sempozyumu. Bildiri Ser: A, Yerbilimleri C:6-7, s:1-2, Kasım 1989-1990, Adana.
- [17] Kaya, Ş., 1999. Uydu Görüntüleri ve Sayısal Arazi Modeli Kullanılarak Kuzey Anadolu Fayı Gelibolu - Işıklar Dağı Kesiminin Jeomorfolojik - Jeolojik Özelliklerinin İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Çalışması, 113s, İstanbul.
- [18] Kayadibi, Ö., 2013. Gümüşhane Çevresindeki Hidrotermal Yatakları ve Zenginleşmelerin Uzaktan Algılama ve Coğrafi Bilgi Sistemleri (UA ve CBS) Teknikleri ile İncelenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Çalışması, 311s, Ankara.
- [19] Kızıtaş, M., 2005. İstanbul Bölgesi Taşocaklarının Coğrafi Bilgi Sistemi (CBS) Ortamında Değerlendirilmesi ve Yönetilmesi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Çalışması, 107s, İstanbul.
- [20] Koçyiğit, A., 1983. Hoyran Gölü (Isparta Büklümü) Dolayının Tektoniği. Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 26, 1-10.
- [21] LANDSAT web sitesi <https://landsat.gsfc.nasa.gov/about/technical-information/> /Erişim Tarihi Aralık 2018
- [22] MTA web sitesi, 2017. <http://www.mta.gov.tr/v3.0/hizmetler/jeoloji-haritalari/> /Erişim Tarihi 05.12.2017
- [23] Esri web sitesi, <https://www.esri.com/arcgis-blog/products/product/imagery/band-combinations-for-landsat-8/> /Erişim Tarihi Aralık 201
- [24] MTA doğaltaş veri tabanı <https://dogaltas.mta.gov.tr> Erişim Tarihi: Aralık 2018.
- [25] Poisson, A. 1967. Donnees Nouvelles Sur Le Cretace Superieur Et Le Tertiaire Du Taurus Au NW d'Antalya (Turquie). Compte Rendu Academie Sciences, Paris 264, 2443-2446.
- [26] Rouse J.W., Haas R.H., Schell J.A. and Deering D.W., 1973, Monitoring vegetation systems in the Great Plains with ERTS. In 3rd ERTS Symposium, NASA SP-351 I, pp. 309-317.
- [27] Sarı, N., 2005. Denizli ve Civarının Jeolojik Özelliklerinin Uzaktan Algılama Yöntemi İle İncelenmesi. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Çalışması, 72s, Denizli.
- [28] Şenel, M., 1997. 1/25.000 Ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları, Antalya paftası, No:3, MTA, Ankara.
- [29] Tekin, B.M., Sagular, E.K., 2016. Jeolojik Çözümlemelerde Uydu Görüntüleri Destekli Coğrafi Bilgi Sistemleri; Yeni Foça (İzmir) Yöresi Örneği. Türkiye Jeoloji Bülteni, 59, 27-53.
- [30] Uysal, K., 2004. Uzaktan Algılama Landsat MSS ve SPOT XS Uydu Verilerinin Kullanımı İle Ayrıntılı Jeolojik Harita Alımı ve Yorumu: Dereboğazı (Isparta) ve Çevresi Örneği. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Çalışması, 149s, Isparta.
- [31] Uysal, K., Görmüş, M., Kresten, J.K., 2008. How can we use Google Earth® as a GIS platform in Geology? Geological pre-mapping example from Lake District, Isparta, SW Turkey. 33rd International Geological Congress, 6-14 August 2008, Oslo-Norway.
- [32] Uysal, K., 2011. Eğirdir - Burdur Gölleri Çevresindeki Pliyo-Kuvaterner Çökellerinin Statigrafik, Sedimantolojik ve Bazı Tektonik Özellikleri. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Çalışması, 272s, Isparta.
- [33] Uysal, K., Caran, Ş., 2014. Mermer Ocaklarının Gelişiminin Uzaktan Algılama İle Belirlenmesi: Eğirdir Örneği. Ulusal Mermer ve Taş Ocakları Onarım Teknikleri Sempozyumu, 18-20 Eylül, Isparta, 161-170.
- [34] Yakan, M., 2009. Tecer Dağları (Sivas Havzası) Güneyindeki Bölgede Sayısal Jeolojik Harita Alımı ve Bölgenin Aster Uydu Görüntüleri Yardımıyla Jeolojik İncelemesi. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Çalışması, 76s, Sivas.
- [35] Yalçınkaya, S., Ergin, A., Taner, K., Afşar, Ö.P., Dalkılıç, H., Özgönül, E., 1986. Batı Toroslar'ın Jeolojisi. MTA Genel Müd. Raporları Yayınlanmamış, Ankara.

The Effect of Synthesis Conditions on Calcium Silicate Bioceramic Materials

Yasin ARSLAN¹ , Erdal KENDÜZLER² , Vahide Tuğçe ADIGÜZEL² , Fatma TOMUL^{*2} 

¹Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Faculty of Arts and Science, Department of Nanoscience and Nanotechnology, 15100, Burdur, Turkey

²Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Faculty of Arts and Science, Department of Chemistry, 15100, Burdur, Turkey

(Alınış / Received: 15.02.2019, Kabul / Accepted: 04.10.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Keywords

Calcium silicate bioceramic,
Materials,
Hydrothermal synthesis,
Calcination,
X-ray diffraction

Abstract: In this study, calcium silicate bioceramic materials of various Ca/Si ratios were prepared using tetraethyl orthosilicate and calcium nitrate by a hydrothermal synthesis method, taking into consideration cost-effective and environmentally friendly, 'green', synthesis rules. For comparison purposes, sol-gel synthesis method was also used. Calcium silicate bioceramic materials produced by both methods were calcined at 600°C and 950°C. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Thermogravimetric Thermal Analysis, Field Emission Scanning Electron Microscopy and X-ray Diffraction methods were used to characterize calcium silicate bioceramic materials. The characterization results validated the formation of calcium silicate materials.

Sentez Koşullarının Kalsiyum Silikat Biyoseramik Malzemelere Etkisi

Anahtar Kelimeler

Kalsiyum silikat biyoseramik,
Malzemeler,
Hidrotermal sentez,
Kalsinasyon,
X ışını kırınımı

Özet: Bu çalışmada, çeşitli Ca/Si oranlarındaki kalsiyum silikat biyoseramik malzemeleri, düşük maliyetli ve çevre dostu "yeşil" sentez kuralları göz önünde bulundurularak, bir hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmıştır. Karşılaştırma amacıyla sol-gel sentez metodu da kullanılmıştır. Başlangıç materyali olarak tetraetil ortosilikat ve kalsiyum nitrat kullanılmıştır. Her iki yöntemle üretilen kalsiyum silikat biyoseramik malzemeleri 600 °C ve 950 °C'de kalsine edilmiştir. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi, Termogravimetrik Termal Analiz, Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu ve X-Işını Kırınımı metodları kalsiyum silikat biyoseramik malzemeleri karakterize etmek için kullanılmıştır. Karakterizasyon sonuçları kalsiyum silikat malzemelerinin oluşumunu doğrulamıştır.

1. Introduction

Ceramics developed to repair and reconstruct damaged or vestigial organs or to replace them, are called bioceramics. In general, calcium silicate-based materials are the candidate for bioceramic materials to be used for repair and regeneration of hard tissues due to their unique bioactivities [1-7]. Therefore, they find themselves a wide area of application in the health sector [8-10]. They also demonstrate anti-bacterial activity [11] and are used as insulation materials due to their fire-retardant characteristics [12]. The biocompatibility, thermal insulation ability and mechanical properties of them are determined by their crystalline structure, size, composition and morphology. Therefore, controlling the structural, physical and chemical properties of are of great importance in the industrial and biomedical

applications. A literature studies indicate that the structural, physical and chemical properties of bioceramic materials are changed based on the synthesis method and the conditions [13-15]. Ceramic materials synthesized by sol-gel (SG) method have better chemical and structural homogeneity, and higher bioactivity, than those produced by other methods [16-18]. However, the synthesis of calcium silicate by SG method, using an acid or a base catalyst to accelerate the hydrolysis of tetraethyl orthosilicate (TEOS) is a disadvantage when considering and constructing a sustainable environmental awareness [11]. Over the last years, although the hydrothermal (HT) synthesis method has been successfully used for organic and inorganic syntheses [19], there are a few studies for synthesis of calcium silicate through an environmentally friendly and 'green synthesis HT method using water

instead of any organic solvents and auxiliary substances. Therefore, 'green' HT method for calcium silicate synthesis is of great significance based on environment and sustainable chemistry.

Thus, the purpose of this study is to produce new-generation calcium silicate material for biomedical and industrial applications through an easy, low-cost and environmentally friendly HT synthesis method using calcium nitrate and TEOS instead of any acids and organic solvents. SG synthesis method was also used for comparison. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA/DTA), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), X-ray Diffraction (XRD) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) methods were used to characterize calcium silicate bioceramic materials. Additionally, effects of the Ca/Si ratio and sintering temperature on the morphology and composition of calcium silicate materials were also investigated.

2. Material and Method

During synthesis, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (calcium nitrate tetrahydrate, Sigma Aldrich) and $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (tetraethyl orthosilicate, TEOS, Sigma Aldrich), were used as calcium and silicon sources, respectively. Furthermore, HNO_3 (nitric acid, Merck) and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ethyl alcohol, Sigma Aldrich) were used as catalyst and solvent, respectively. All solutions were of analytical reagent grade and prepared using 18 M Ω .cm de-ionized water. Calcium silicate were synthesized using the method suggested by Chen et al [11].

2.1. Synthesis of calcium silicate by Hydrothermal (HT) method

In the first step, TEOS was added into water (1/10 ratio by volume) drop by drop and they were mixed for 2 hours and kept for a while. In the second step, sufficient amount of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were added to above aqueous solution to obtain the desired Ca/Si ratio (0.67, 0.83, 1.0, 1.2 and 1.5) and then they were mixed to obtain a gel in ambient conditions at 24 h. The mixture was then put inside covered Teflon cups and kept in an oven at 120°C for one day for maturation of the gel and finally cooled until ambient temperature. Finally, cover was opened to remove water and any organic/inorganic solvents and kept at 120 °C for 24 h.

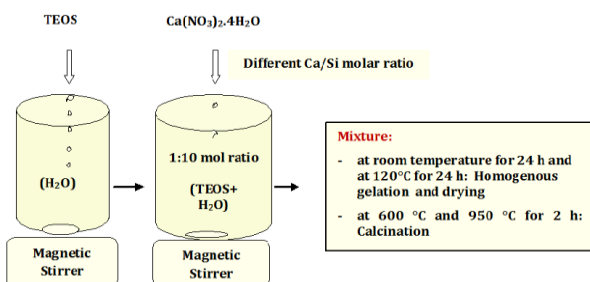


Figure 1. Schematic representation of HT synthesis method

2.2. Synthesis of calcium silicate by Sol-Gel (SG) method

Firstly, HNO_3 and ethyl alcohol were added into TEOS solution as 10:10:1 molar ratio (HNO_3 :ethyl alcohol:TEOS), respectively and they were mixed at 1 h. Secondly, sufficient $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was added on above solution to obtain the desired Ca/Si ratios (0.67, 1.0 and 1.5) and then mixed at 1 h. Finally, the solution was put into a polypropylene bottle with an impermeable cover at 60°C and kept in an oven for a day to obtain a gel.

The materials obtained by both methods were calcined at 600°C and 950°C at 10°C/min heating rate in an ash oven at 2 h to sinter them completely and to obtain the calcium silicate powder. The products were coded as 0.67Ca/Si-HT600 or 0.67Ca/Si-SG600 for specifying the ratio of Ca/Si, synthesis method and sintering temperature, respectively.

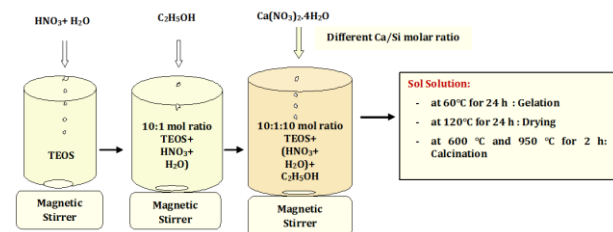


Figure 2. Schematic representation of SG synthesis method

2.3. Characterization studies

XRD (A Bruker AXS D8 Advance Model powder diffractometer) with Cu-K α radiation operated at 40 kV and 40 mA was used for the crystalline material measurements obtained from 10° to 70° at 1.2°/min rate and 0.02° step size. EDS (Bruker) was used to determine elemental compositions of materials. Additionally, morphologies of them were investigated by FE-SEM (ZEISS Supra 55). FTIR (Perkin Elmer) spectra of materials performed using the KBr pellet with a 4 cm⁻¹ resolution in the range of between 4000 and 400 cm⁻¹ were taken to determine the functional groups. TGA/DTA (Seiko SII TG 7200) measurements of materials using nitrogen gas at 10°C/min heating rate from ambient atmosphere to 1000°C were performed to determine their sintering reactions.

2.4. Bioactivity studies

Bioactivity studies of calcium silicate materials synthesized by HT and SG methods were performed in Simulated Body Fluid (SBF). It was prepared according to composition of blood, ion concentration and pH [20]. For this, 150 mg calcium silicate powder samples were pelleted under 3 MPa, then immersed in 30 mL of SBF in the polyethylene bottles and incubated for 7, 14, 28 and 34 days in a shaking water bath at 37 °C. During the waiting period, SBF was renewed as every 2 days to avoid the change for the

cation concentrations [21]. After reaching the desired retention times, the pellets were removed from the mixture by filtration, washed with de-ionized water and then dried in ambient conditions. The hydroxyapatite formation was investigated by XRD. Additionally, XRD was used to determine the phases formed in the materials suspended in SBF.

3. Results

3.1. XRD Patterns

XRD patterns of materials synthesized using the HT and SG methods with different Ca/Si ratios, and calcined at 600 °C and at 950 °C were shown in Figures 3 and 4, respectively. The sharp and strong peaks observed in the XRD patterns of materials synthesized by both methods indicate that calcium silicate materials were efficiently crystallized. On the other hand, for the material synthesized by HT method with a 0.67 Ca/Si and calcined at 600 °C for 2 h, the weak peaks were observed at $2\theta = 32.43^\circ$. Additionally, peak at 41.06° indicated the formation of a larnite ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) phase [1, 11, 22]. Weak peaks observed in the XRD pattern of the 0.67Ca/Si-HT600 material at $2\theta = 37.26^\circ$ and 53.77° were due to formation of a lime (CaO) compound. The weak magnitudes of peaks revealed that the amounts and crystallinity of the phases in this material were extremely low. On the other hand, it was observed that the magnitudes of peaks at $2\theta = 32.43^\circ$ and 41.06° due to a larnite phase, and at $2\theta = 37.26^\circ$ and 53.77°

due to a lime phase were increased when Ca/Si ratio was increased and the highest peak magnitude was obtained in the case Ca/Si ratio was 1.5 (Figure 3A). These results showed that increasing calcium amount, and therefore the amount of crystallinity favored the formation of larnite and lime phases [11, 23].

After calcination of materials at 950 °C, peak at $2\theta = 17.66^\circ$ due to a portlandite phase [22], peaks at $2\theta = 23.16^\circ$, 25.27° , 26.86° and 29.95° due to a wollastonite phase and a peak at $2\theta = 29.3^\circ$ due to a calcite phase were observed in the XRD patterns of 0.67Ca/Si-HT950 and 0.83Ca/Si-HT950 (Figure 3B). It was seen that a calcite phase observed at $2\theta = 29.3^\circ$ was not observed in other materials and the magnitudes of the peaks of the wollastonite phase at $2\theta = 23.16^\circ$, 25.27° , 26.86° and 29.95° decreased with increasing Ca/Si ratio. Chen et al. [11] and Cipriotti et al. [23] observed the wollastonite phase in calcium silicate materials with a low amount of calcium. In general, calcium silicate based materials have been widely used in many industrial sectors due to their unique characteristics. Among them, the wollastonite has been preferred as a filler material in rubber, paper, ceramics and building sectors due to its moisture stability, air permeability, its fire-retardant, non-toxic characteristics, not dissolving in water and/or organic solvents, and its high hardness value [24, 25].

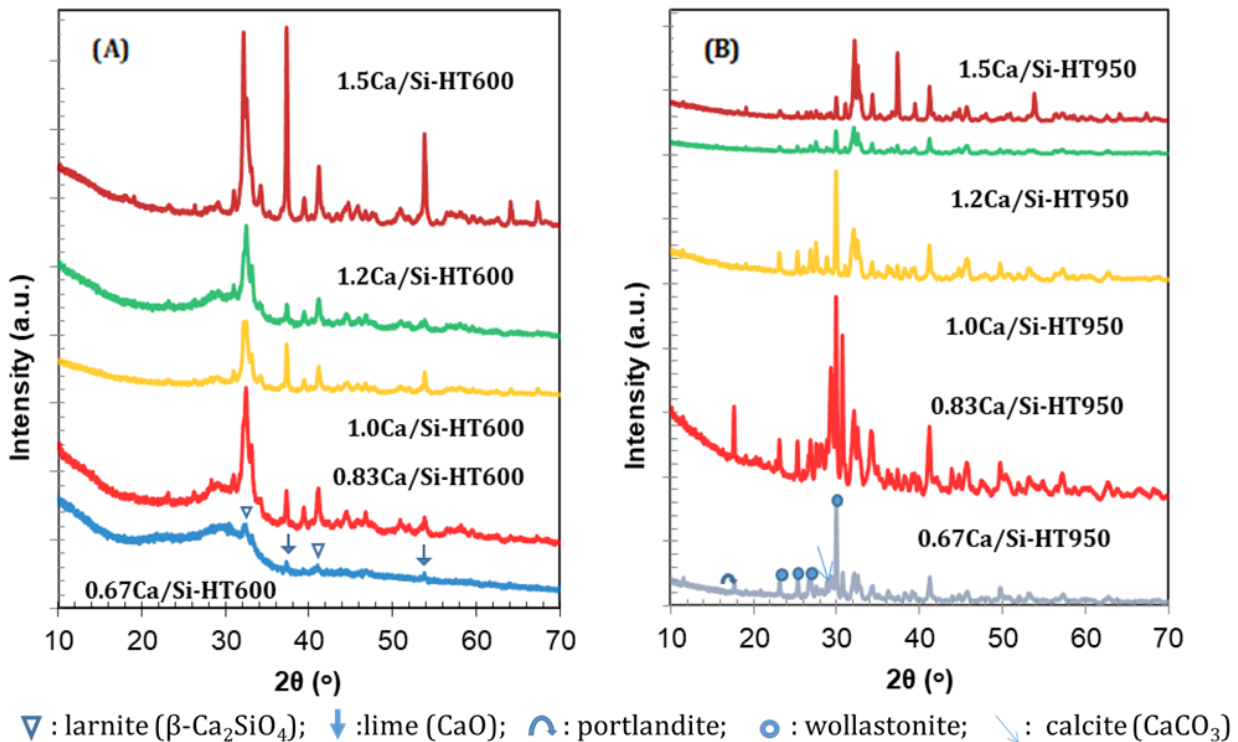


Figure 3. XRD patterns of calcium silicate bioceramic materials prepared by HT synthesis calcined at (A): 600°C (B): 950°C.

When the XRD patterns of materials (Ca/Si ratios were 0.67, 1.0 and 1.5, respectively) synthesized by SG method and calcined at 600 °C (Figure 4A) were

investigated, peaks at $2\theta = 17.95^\circ$ and 46.89° due to a portlandite phase and peak at $2\theta=29.3^\circ$ due to a calcite phase were present for material with a Ca/Si ratio of 0.67. It was seen that the portlandite phase disappeared in the product with a Ca/Si ratio of 1.0, while the magnitude of the peak belonging to the calcite phase observed at $2\theta=29.3^\circ$ was increased. However, for the material with a Ca/Si ratio of 1.5, the magnitudes of peaks belonging to the portlandite and calcite phases were considerably increased. Moreover, for this material, new peaks due to a larnite phase were observed at $2\theta=33.14^\circ$ and 33.94° , respectively [26]. When the effects of calcination temperature on crystalline structure of materials synthesized by SG method were investigated, peaks due to a portlandite phase (observed at $2\theta=17.9^\circ$) and a calcite phase (observed at $2\theta=29.3^\circ$) were disappeared for the 0.67Ca/Si-SG600 material in the case of increasing calcination temperature from 600°C to 950°C ; however, a vaterite phase due to CaCO_3 was formed at $2\theta=27.51^\circ$ [22]. In addition, new peaks due to wollastonite phase observed at $2\theta=23.13^\circ$, 25.28° , 25.97° , 26.87° and 29.95° (Figure 4B). It showed that the characteristic peaks of the larnite, calcite, lime and wollastonite phases were preserved when Ca/Si ratio was increased, but magnitude of peak belonging to the wollastonite phase was decreased as seen in materials synthesized by the HT method.

Phases observed in materials synthesized by both methods were consistent with those formed in

materials synthesized by using the same, or different, silica and calcium sources and ratios in the literature. Baciú and Simitzis [27] reported that an amorphous glassy phase formed after calcination at 700°C , and a CaSiO_3 crystal phase was formed after calcination at 1000°C in the material synthesized by SG method using TEOS and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in which Ca/Si ratio was 1.0. On the other hand, Chiang et al. [26] indicated that a $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ phase was formed in the product calcined at 800°C for 2 h in which Ca/Si ratio was 1.5 synthesized by the SG method.

3.2. FE-SEM-EDS analysis results

FE-SEM images of calcium silicate materials were obtained to determine their shape and surface structures. Additionally, their chemical compositions in the stack phase were investigated by EDS analysis. Elemental distribution maps of some materials were also produced to investigate distribution of elements. When FE-SEM images of calcium silicate materials calcined at 600°C and 950°C were investigated with a magnification of 100,000, it was seen that the surface structures of the materials synthesized by the HT method were changed with respect to Ca/Si ratio (Figure 5). A sponge-like morphology/structure consisting of spherical particles was observed in the materials in which Ca/Si ratios were 0.67, 0.83 and 1.0 calcined at 600°C , while particles with various dimensions and shapes were formed in the materials in which Ca/Si ratio was higher than 1.0.

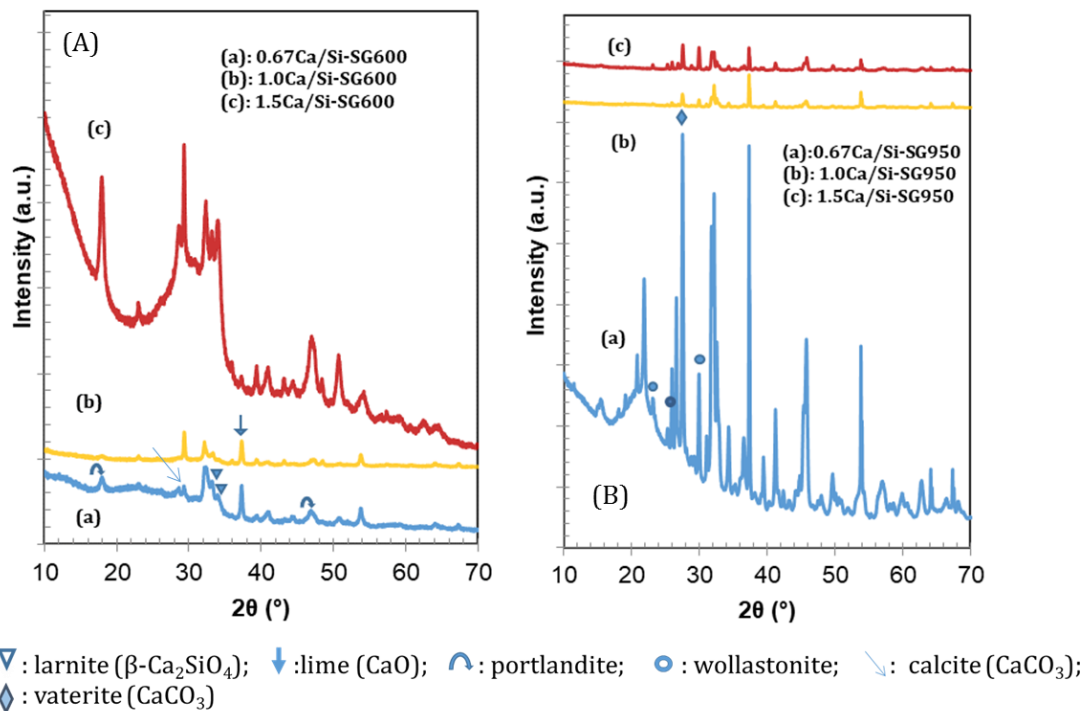


Figure 4. XRD patterns of calcium silicate bioceramic materials prepared by SG synthesis calcined at (A): 600°C (B): 950°C .

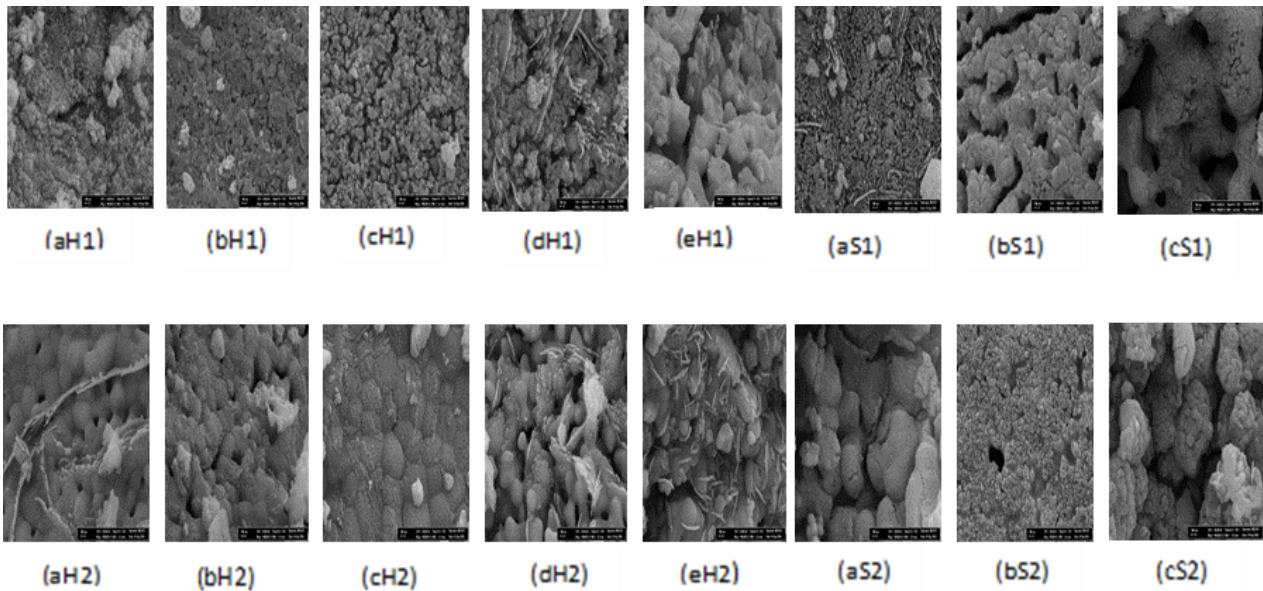


Figure 5. FE-SEM micrographs of calcium silicate bioceramics materials prepared by HT and SG synthesis methods as (aH1:0.67Ca/Si-HT600; bH1:0.83Ca/Si-HT600; cH1:1.0Ca/Si-HT600; dH1:1.2Ca/Si-HT600; eH1:1.5Ca/Si-HT600; aS1:0.67Ca/Si-SG600; bS1:1.0Ca/Si-SG600; cS1:1.5Ca/Si-SG600; aH2:0.67Ca/Si-HT950; bH2:0.83Ca/Si-HT950; cH2:1.0Ca/Si-HT950; dH2:1.2Ca/Si-HT950; eH2:1.5Ca/Si-HT950; aS2:0.67Ca/Si-SG950; bS2:1.0Ca/Si-SG950; cS2:1.5Ca/Si-SG950

Additionally, it was observed that gaps between grains were increased. Particularly in the materials in which a Ca/Si ratio was 1.2, a structure consisting of a laminated leaf and fibers of various lengths was formed. In materials where a Ca/Si ratio was lower than 1.0, although gaps were formed between the particles due to increasing calcination temperature from 600 °C to 950 °C, it was seen that the particles were bonded more tightly to each other. On the other hand, in the products in which a Ca/Si ratio was higher than 1.0, it was observed that both particle and pore sizes were increased in the case calcination temperature was increased to 950 °C. Moreover, cracks were formed on the surfaces of materials depending on the removal of gases formed due to the increase in calcination temperature. It was also observed that due to agglomeration of small-sized particles, large-sized particles were formed as a result of the increasing temperature. It was observed that the surface morphologies of the materials synthesized by SG method similar to the HT synthesis method but they were changed with respect to the

Ca/Si ratio. However, more homogeneous particles were obtained in SG synthesis method compared to the particles synthesized by the HT method and higher amounts of cracks were formed on the surfaces of particles depending on the removal of gases formed due to heating, and higher amounts of gaps were present between particles. The fibrous structure observed in the material synthesized by HT method and calcined at 600 °C in which a Ca/Si ratio was 1.2 was also observed in the material in which a Ca/Si ratio was 0.67 synthesized by SG method and calcined at 600 °C. These results revealed that both synthesis method and ratio of Ca/Si influenced morphologies of calcium silicate materials.

EDS analyses of materials where Ca/Si ratios were 0.67, 1.0 and 1.5, respectively synthesized by HT and SG methods, were also performed and the amounts of calcium and silicon were summarized in Table 1 as calcium oxide (CaO) and silicon dioxide (SiO₂), respectively.

Table 1. CaO and SiO₂ percentages of calcium silicate bioceramic materials, which are obtained by energy dispersive spectroscopy (EDS)

Samples prepared by using HT synthesis method					
Sample code	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Sample code	CaO (%)	SiO ₂ (%)
0.67Ca/Si-HT600	35.47	64.53	0.67Ca/Si-HT950	34.33	65.67
0.83Ca/Si-HT600	48.69	51.31	0.83Ca/Si-HT950	45.72	54.28
1.0Ca/Si-HT600	60.78	39.22	1.0Ca/Si-HT950	56.73	43.27
1.2Ca/Si-HT600	63.85	36.15	1.2Ca/Si-HT950	63.47	36.53
1.5Ca/Si-HT600	72.59	27.41	1.5Ca/Si-HT950	69.42	30.58
Samples prepared by using SG synthesis method					
0.67Ca/Si-SG600	17.84	82.16	0.67Ca/Si-SG950	15.68	84.32
1.0Ca/Si-SG600	54.83	45.17	1.0Ca/Si-SG950	52.82	47.18
1.5Ca/Si-SG600	56.56	43.44	1.5Ca/Si-SG950	55.42	44.58

It was observed that the amounts of CaO and SiO₂ in the materials were changed with respect to the synthesis method and sintering temperature. CaO/SiO₂ ratios obtained from the EDS analyses did not equal the theoretical Ca/Si ratios. Ca was lower than the theoretical value in materials having a lower Ca content, while it was higher than the theoretical value in materials having a higher Ca content. This phenomenon could be explained by the decrease in silicon hydrolysis with increasing Ca content under HT synthesis conditions. By contrast, while Ca/Si ratio was higher than the theoretical one for materials synthesized by SG method in which Ca/Si ratio was 1.0, that was lower in other materials. This result could be due to the fact that the effects of the increase in the Ca amount on silicon hydrolysis in SG synthesis conditions were less in the HT method.

Figure 6 showed elemental distribution maps of the materials in which a Ca/Si ratio was 1.5 synthesized by the HT method and calcined from 600 °C to 950 °C, as well as the material having the same Ca/Si ratio but synthesized by SG method and calcined at 600 °C. It was observed that Ca, Si and O elements were present at different concentrations and they were concentrated in certain regions.

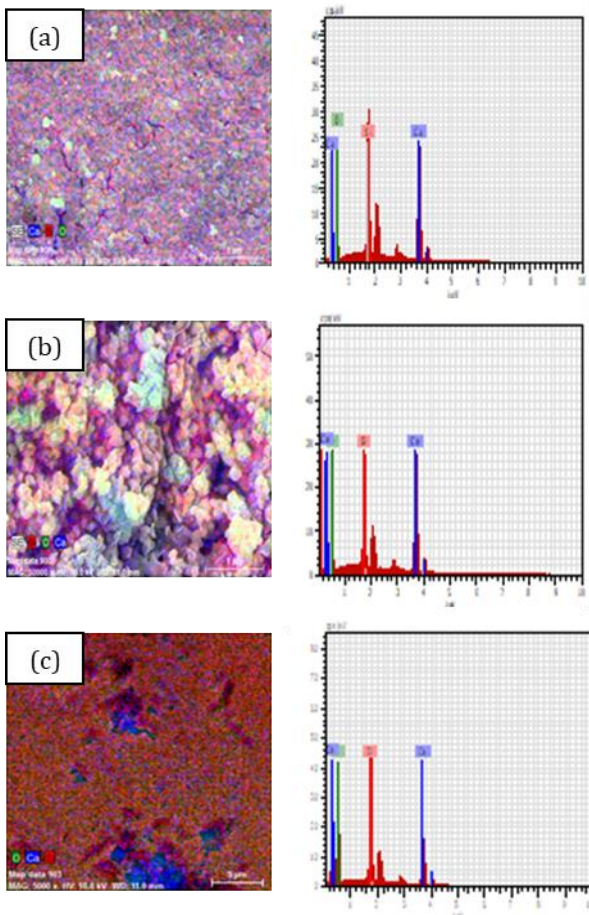


Figure 6. EDS mapping analysis of (a) 1.5 Ca/Si-HT600 sample (b) 1.5 Ca/Si-HT950 and (c) 1.5 Ca/Si-SG600 samples

3.3. FTIR spectra of samples

FTIR spectra of calcium silicate materials synthesized by HT and SG methods, and calcined at different temperatures were shown in Figure 7 and Figure 8, respectively. In the material in which a Ca/Si ratio was 0.67 and calcined at 600 °C, characteristic bands were observed at 470 cm⁻¹, 490 cm⁻¹ and 668 cm⁻¹, indicating bending vibration of Si-O-Si bonds in the SiO₄ tetrahedron. Moreover, in the same material, a broad peak was observed at 1035 cm⁻¹ due to stretching vibration of the Si-O-Si bonds in the SiO₄ tetrahedron. A broad and weak peak was observed between 1335 cm⁻¹ to 1556 cm⁻¹ for a carbonate group [28, 29]. Although for the material where a Ca/Si ratio was 0.67 and calcined at 600°C, peak was observed at 1035 cm⁻¹ due to Si-O-Si stretching, when increasing the Ca/Si ratio, peaks were divided into three at 996 cm⁻¹, 921 cm⁻¹ and 848 cm⁻¹ due to forming Si-O-Ca bonds [30, 31], and the highest magnitude peaks were obtained for the material in which a Ca/Si ratio was 1.5. Moreover, in the material having the highest calcium content, a strong peak, different from other materials, was observed 518 cm⁻¹ due to the Si-O-Ca bond (Figure 7A). Peaks observed at 921 cm⁻¹ and 518 cm⁻¹ indicated the larnite crystalline phase, while the peak observed at 848 cm⁻¹ indicated the wollastonite crystalline phase [28]. Changes observed in FTIR spectra were due to transformations caused by diffusing calcium ions into the Si-O-Si network. The FTIR results validated the XRD results. FTIR spectra and the peak positions due to the stretching and bending vibrations of Si-O-Si bonds for calcium silicate materials were consistent with Wang et al. [22] and Cipriotti et al. [23].

FTIR spectra of materials synthesized by the HT method and calcined at 950 °C were shown in Figure 7B. For materials in which a Ca/Si ratio was higher than 0.67 and calcined at 600 °C, a division was observed in the peaks between 800 cm⁻¹ and 1200 cm⁻¹ due to increasing calcination temperature. Moreover, it was observed that the magnitude of the divided peaks was higher than those materials calcined at 600 °C. On the other hand, after calcination at 950 °C, the presence of peaks at 650 cm⁻¹ and 750 cm⁻¹ due to CaSiO₃ was obtained for all materials except for those materials in which Ca/Si ratios were 0.67 and 1.5, respectively. Moreover, carbonate peaks observed between 1335 cm⁻¹ and 1556 cm⁻¹, due to increasing calcination temperature, were not seen in the materials having a low Ca/Si ratio. Changes observed in FTIR spectra based on increasing calcination temperature revealed that transformations formed in the Si-O-Si network due to the temperature effect.

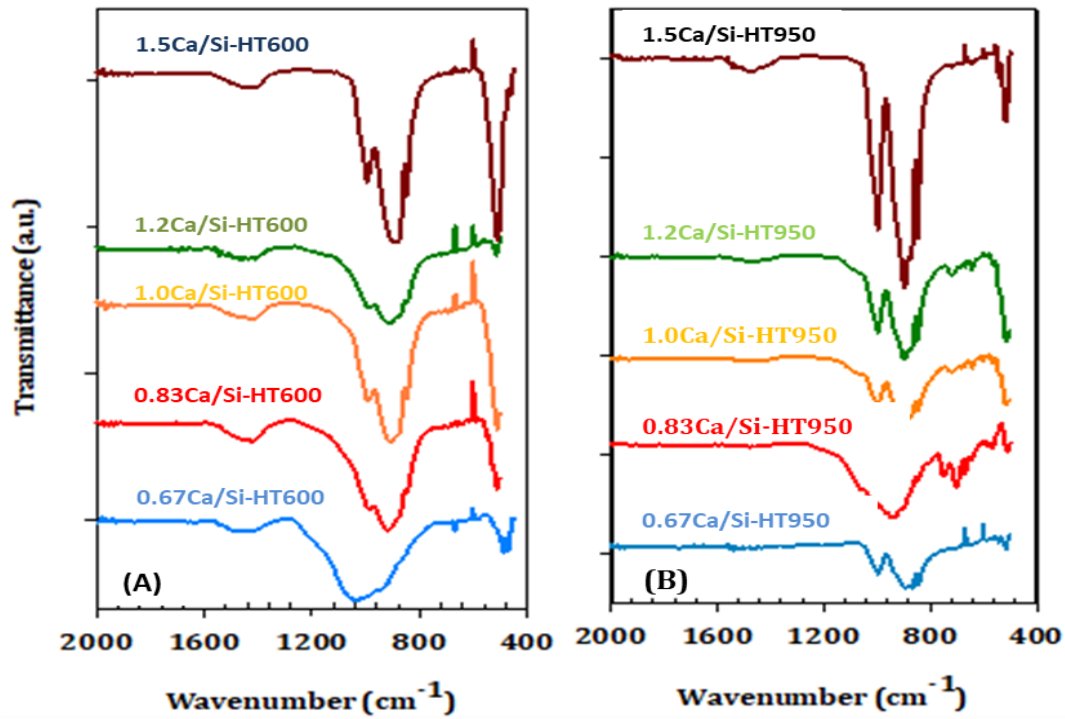


Figure 7. FTIR spectra of calcium silicate bioceramic materials prepared by HT synthesis calcined at (A): 600°C (B): 950°C

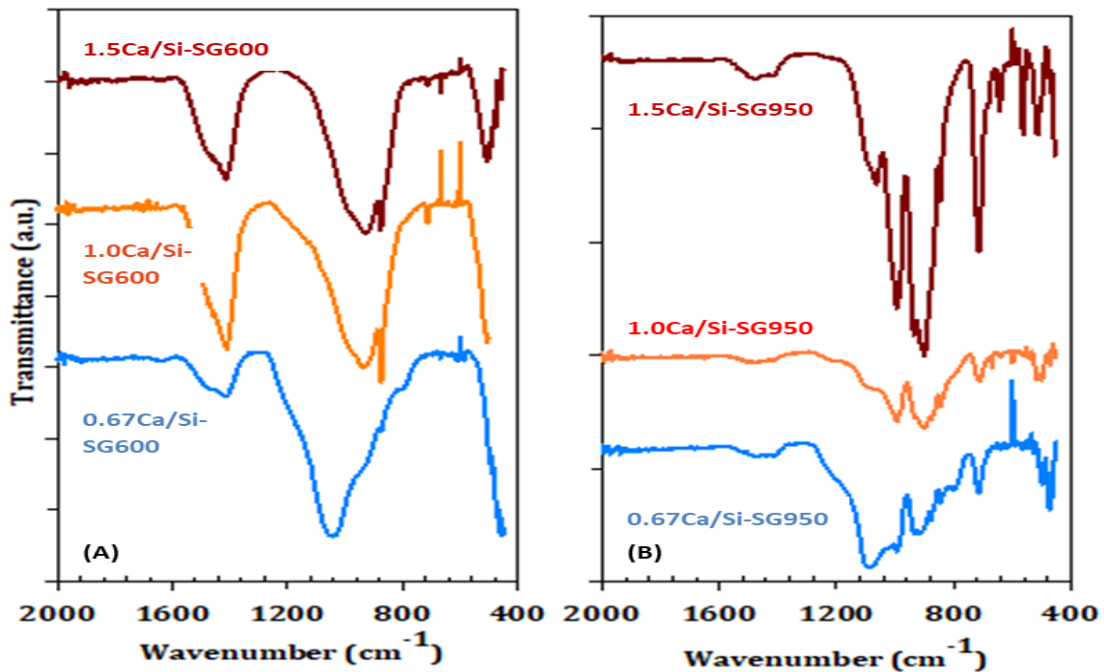


Figure 8. FTIR spectra of calcium silicate bioceramic materials prepared by SG method calcined at (A): 600°C (B): 950°C

By contrast, FTIR spectra of materials synthesized by SG method and calcined at different temperatures were different from that of materials synthesized by the HT method. It was seen that for the material in which a Ca/Si ratio was 0.67 and calcined at 600 °C, a broad peak was observed at 1035 cm^{-1} . Due to an increasing Ca/Si ratio, that was divided into two peaks at 937 cm^{-1} and 875 cm^{-1} and the magnitudes of the broad and weak peaks for characteristic band of carbonate group between

1335 cm^{-1} and 1556 cm^{-1} were considerably increased (Figure 8A). As a result of increasing calcination temperature, many new peaks formed in three materials between 400 and 1000 cm^{-1} due to Si-O-Si stretching and bending vibrations, and formation of the Si-O-Ca bond. It was observed that magnitudes of some newly formed peaks were at maximum in the materials having the highest Ca/Si ratio (Figure 8B).

3.4. TG/DTA analyses

Simultaneous TG/DTA analyses were performed for different temperature from ambient atmosphere to 1000 °C to investigate the thermal behaviours of materials in which a Ca/Si ratio was 1.5 and calcined at 950 °C synthesized by the HT method and dried at 120 °C. TG/DTA analyses were also performed in the same temperature range to investigate the effects of the synthesis method on the thermal behaviour of the materials by SG method. The results were shown in Figure 9. The mass losses were observed after stepwise reactions. It was observed in Figure 9 that the mass loss was continuously proceeded with increased heating rate, and it was continued from ambient atmosphere to 1000°C with increasing and decreasing rates.

The mass loss of the material where a Ca/Si ratio was 0.67 was found to be approximately 53%. It was sometimes proceeded rapidly and sometimes proceeded slowly, and stopped in some regions; but it could be understood that it was proceeded dynamically from ambient atmosphere to 1000°C. Approximately 36% mass loss was occurred in a temperature range from 500 to 600 °C and 69% of the total mass loss was occurred at this time. Approximately 12% of the mass loss was occurred up to 500 °C. This percentage was constituting about 23% of the total mass loss. The increases in total mass losses were observed with increasing Ca/Si ratio. Maximum temperatures of apparent endothermic peaks observed in the DTA curve of the material in which a Ca/Si ratio was 0.67 were found to be 108 °C and 547 °C, respectively, while the temperature of a single exothermic peak was found to be 872 °C (Figure 9B). The first endothermic peak showed the withdrawal of physical water from the structure [32], while the second one indicated temperature transitions accompanying the degradation of organics/nitrates [33]. It was considered that the exothermic peak was due to the

formation of crystalline structures from the amorphous state or transformations/oxidations in the crystalline state. Increases in crystallinity of this product that were seen in XRD patterns after calcination at 950 °C supported this result. Increases in the number of endothermic peaks observed below 200 °C, due to increases in the Ca/Si ratio, indicated that the withdrawal of physical water was occurred in two or three steps with respect to the number of peaks formed, while increases observed above 500 °C revealed that organics/nitrates were removed in a few steps. When TG/DTA curves of the material synthesized by the HT synthesis method in which a Ca/Si ratio was 1.5 and were compared to the material with same Ca/Si ratio but synthesized by SG method, it was observed that their total mass losses were close to each other, but their mass loss tendencies were opposite. Although the highest mass loss in the material synthesized by HT was observed in a temperature range from 500 to 600 °C, the highest mass loss in the material synthesized by SG was observed in the region of 500 °C, resulting in 85% of the total mass loss.

3.5. Evaluation of in vitro bioactivity results

XRD patterns of the materials incubated in SBF at 37 °C for 7, 14, 28 and 34 days were shown in Figure 10, respectively. The ability of calcium silicate materials with different Ca/Si ratio to form hydroxy apatite was depending on the Ca/Si ratio. Since the presence of intense peaks were observed at about $2\theta = 26^\circ$ and 32° due to hydroxy apatite in the case Ca/Si ratios were 0.67 and 1.5, the lowest and highest calcium silicate materials had a better ability to form hydroxyapatite than the other materials. The formation of hydroxy apatite was observed after 28th days in the material including low calcium content (0.67Ca/Si-HT-950), whereas it was observed after 7th days in the material including high calcium content (1.5Ca/Si-HT-950).

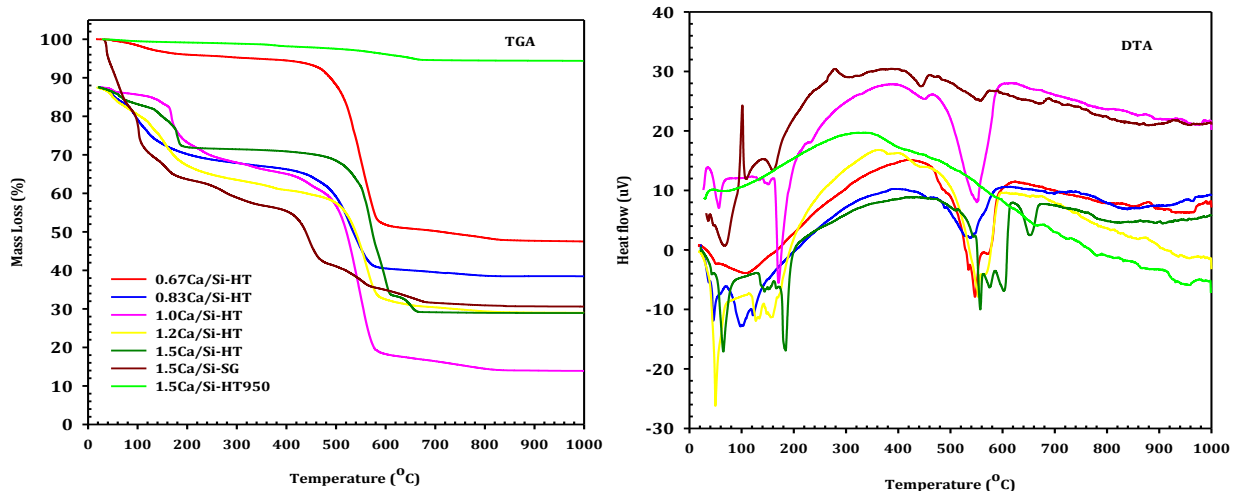


Figure 9. TG/DTA curve of of calcium silicate bioceramic materials prepared by HT and SG synthesis

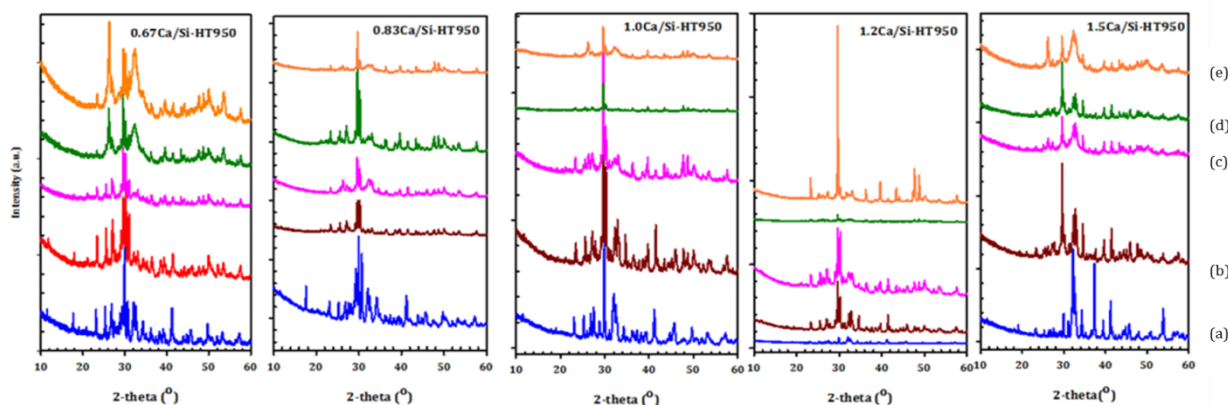


Figure 10. XRD patterns of materials prepared HT synthesis method calcined at 950°C. (a) no treatment with SBF (b) 7 days (c) 14 days (d) 28 and (e) 34 days treatment with SBF, respectively

4. Discussion and Conclusion

In this study calcium silicate bioceramic materials were synthesized by HT and SG methods, respectively. Furthermore, the properties of the synthesized materials are satisfactory for the biomedical applications. The mechanism of the synthesis of the calcium silicate bioceramic materials are based on inorganic polymerization reactions including metal alkoxide precursors. The hydrolysis and condensation of these precursors cause to form calcium silicate bioceramic materials [27].

As a result of mineralogical analyses performed by the X-ray diffraction method, larnite and lime phases were observed in all materials prepared by the HT synthesis method and calcined at 600 °C, and it was seen that the magnitudes of these phases increased with increasing Ca/Si ratio. After calcination at 950 °C, the presence of portlandite, wollastonite and calcite phases, in addition to larnite and lime phases, was also observed. It was seen that the magnitude of the peak belonging to the wollastonite phase decreased with increasing Ca/Si ratio. However, portlandite and calcite phases were observed with larnite and lime phases in the material in which a Ca/Si ratio was 0.67 synthesized by SG method and calcined at 600 °C, unlike the material synthesized by the HT method. Significant differences were observed in SEM images of calcium silicate materials having different Ca/Si ratios, in accordance with XRD results, depending on the synthesis method and the calcination temperature. The morphology of the material changed from cubic shaped to laminated leaf and fibers with various lengths, depending on the Ca/Si ratio increase. EDS analysis results did not validate theoretical Ca/Si ratios. It could be seen from TG/DTA analysis results that the most important mass losses were in temperature from 500 to 600 °C. The highest and lowest mass losses in this temperature range were obtained for 1.0Ca/Si-HT and 0.67Ca/Si-HT materials, respectively. It was determined that the mass loss was observed in the material where a Ca/Si ratio was 1.5 synthesized by SG method (1.5Ca/Si-SG) was higher than that

synthesized by the HT method (1.5Ca/Si-HT). It was determined that the mass loss of the material calcined at 950°C was low.

The main novelty of this study is that calcium silicate bioceramic materials were synthesized at ambient temperature and pressure and the synthesis was performed in only water without need any acids or bases. Additionally, the properties of materials obtained by HT synthesis are comparable with that of SG method. Therefore, because any chemical products and hazardous substances were not used, synthesis conditions refer the green chemistry.

Acknowledgements

The Scientific and Technical Research Council of Turkey (TÜBİTAK/BİDEP 2209A, Reference Number: 1919B011501496) supported this study.

References

- [1] Ho, C.-C., Wei, C.-K., Lin, S.-Y., Ding, S.-J. 2016. Calcium silicate cements prepared by hydrothermal synthesis for bone repair. *Ceram. Int.*, 42, 9183-9189.
- [2] Niu, L., Jiao, K., Wang, T., Zhang, W., Camilleri, J., Bergeron, B.-E., Feng, H., Mao, J., Chen, J., Pashley, D.-H., Tay, F.-R. 2014. A review of the bioactivity of hydraulic calcium silicate cements. *J. Dentistry.*, 42, 517-533.
- [3] Sun, Y.-S., Li, A.-L., Renb, H.-H., Zhang, X.-P., Wang, C., Qiu, D. 2016 Removal of residual nitrate ion from bioactive calcium silicate through soaking. *Chin. Chem. Lett.*, 27, 579-582.
- [4] Ding, S.-J., Shie, M.-Y., Wei, C.-K. 2011. In vitro physicochemical properties, osteogenic activity, and immunocompatibility of calcium silicate-gelatin bone grafts for load-bearing applications. *ACS Appl Mater Interfaces.*, 3, 4142-4153.
- [5] Giannoulatou, V., Theodorou, G.-S., Zorba, T., Kontonasaki, E., Papadopoulou, L., Kantiranis, N., Paraskevopoulos, K.-M. 2018. Magnesium calcium silicate bioactive glass doped with

- copper ions; synthesis and in-vitro bioactivity characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 500, 98-109.
- [6] Chen, L., Deng, C., Li, J., Yao, Q., Chang, J., Wang, L., Wu, C. 2019. 3D printing of a lithium-calcium-silicate crystal bioscaffold with dual bioactivities for osteochondral interface reconstruction. *Biomaterials*, 196, 138-150.
- [7] Zhang, Q., Chen, L., Chen, B., Chen, C., Chang, J., Xiao, Y., Yan, F. 2019. Lithium-calcium-silicate bioceramics stimulating cementogenic/osteogenic differentiation of periodontal ligament cells and periodontal regeneration. *Applied Materials Today*, 16, 375-387.
- [8] Liu, C.-H., Hung, C.J., Huang, T.H., Lin, C.C., Kao, C.T., Shie, M.Y. 2014. Odontogenic differentiation of human dental pulp cells by calcium silicate materials stimulating via FGFR/ERK signaling pathway, *Materials Science and Engineering: C*, 43, 359-366.
- [9] Lu, B.Q., Zhu, Y.J., Ao, H.Y., Qi, C., Chen, F. 2012. Synthesis and Characterization of Magnetic Iron Oxide/Calcium Silicate Mesoporous Nanocomposites as a Promising Vehicle for Drug Delivery, *ACS Applied Materials Interfaces*, 4, 6969-6974.
- [10] Shirazi, F.S., Mehrali, M., Oshkour, A.A., Metselaar, H.S.C., Kadri, N.A., Osman, N.A.A. 2014. Mechanical and physical properties of calcium silicate/alumina composite for biomedical engineering applications, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 30, 168-175.
- [11] Chen, C.C., Ho, C.-C., Lin, S.Y., Ding, S.J. 2015. Green synthesis of calcium silicate bioceramic powders, *Ceram. Int.*, 41, 5445-5453.
- [12] Li, M., Liang, H. 2004. Formation of micro-porous spherical particles of calcium silicate (xonotlite) in dynamic hydrothermal process. *China Particuology*, 2, 124-127.
- [13] Mehrali, M. Shirazi, S.-F.-S. Baradaran, S.; Mehrali, M.; Metselaar, H.-S.-C.; Bin Kadri, N.-A.; Osman, N.-A.-A. 2014. Facile synthesis of calcium silicate hydrate using sodium dodecyl sulfate as a surfactant assisted by ultrasonic irradiation. *Ultrason. Sonochem.* 21, 735-742.
- [14] Roosz, C., Gaboreau, S., Grangeon, S., Prêt, D., Montouillout, V., Maubec, N., Ory, S., Blanc, P., Vieillard, P., Henocq, P. 2016. Distribution of water in synthetic calcium silicate hydrates. *Langmuir*. 32, 6794-6805.
- [15] Yongjia, H., Xiaogang, Z., Linnu, L., Leslie, S., Shuguang, H. 2011. Effect of C/S Ratio on Morphology and Structure of Hydrothermally Synthesized Calcium Silicate Hydrate. *J Wuhan Univ. Technol.*, 26, 770-773.
- [16] Hench, L.-L., West, J.-K. 1990. The sol-gel process. *Chem. Rev.*, 90, 33-72.
- [17] Li, P., De Groot, K. 1994. Better bioactive ceramics through sol-gel process. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2, 797-806.
- [18] Meiszterics, A., Sinkó, K. 2008. Sol-gel derived calcium silicate ceramics. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 319, 143-148.
- [19] Zhang, N., Liu, W., Zhu, H., Chen, L., Lin, K., Chang, J. 2014. Tailoring Si-substitution level of Si-hydroxy apatite nanowires via regulating Si content of calcium silicates as hydrothermal precursors. *Ceram. Int.*, 40, 11239-11243.
- [20] Tas, A. -C. 2000. Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37 C in synthetic body fluids. *Biomaterials*, 21, 1429-1438.
- [21] Lakshmi, R., Sasikumar, S. 2015. Influence of needle-like morphology on the bioactivity of nanocrystalline wollastonite—an in vitro study. *Int. J. Nanomedicine.*, 10, 129-136.
- [22] Wang, F., Xu, Z., Zhang, Y., Li, J., Nian, S., Zhou, N. 2016. Green synthesis and bioactivity of vaterite-doped beta-dicalcium silicate bone cement. *Ceram. Int.*, 42, 1856-1861.
- [23] Cipriotti, S.-V., Catauro, M. 2016. Synthesis, structural and thermal behavior study of four Ca-containing silicate gel-glasses. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 123, 2091-2101.
- [24] Akat'eva, L.-V., Gladun, V.-D., Khol'kin, A.-I. 2011. Use of Extractants in the Synthesis of Calcium Silicates and Calcium Silicate-Based Materials. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 45, 702-712.
- [25] Lin, K., Chang, J., Chen, G., Ruan, M., Ning, C. 2007. A simple method to synthesize single-crystalline β -wollastonite nanowires. *J. Cryst. Growth*. 300, 267-271.
- [26] Chiang, T.-Y., Wei, C.-K., Ding, S.-J. 2013. Effects of Bismuth Oxide on Physicochemical Properties and Osteogenic Activity of Dicalcium Silicate Cements. *J. Med. Biol. Eng.*, 34, 30-35.
- [27] Baciu, D., Simitzis, J. 2007. Synthesis and characterization of a calcium silicate bioactive glass. *Optoelectron. Adv. Mat.*, 9, 3320-3324.
- [28] Meiszterics, A., Rosta, L., Peterlik, H., Rohonczy, J., Kubuki, S., Henits, P., Sinkó, K. 2010. Structural characterization of gel-derived calcium silicate systems. *J. Phys. Chem. A*, 114, 10403-10411.
- [29] Lee, Y.-L., Wang, W.-H., Lin, F.-H., Lin, C.-P. 2017. Hydration behaviors of calcium silicate-based biomaterials. *J. Formos. Med. Assoc.*, 116, 424-431.
- [30] Lakshmi, R., Sasikumar, S. 2015. Influence of needle-like morphology on the bioactivity of nanocrystalline wollastonite—an in vitro study. *Int. J. Nanomedicine.*, 10, 129-136.

- [31] Padilla, S., Roman, J., Carenas, A., Vallet-Regi, M. 2005. The influence of the phosphorus content on the bioactivity of sol-gel glass ceramics. *Biomaterials.*, 26, 475-483.
- [32] Foley, E.-M., Kim, J.-J., Taha, M.-R. 2012. Synthesis and nano-mechanical characterization of calcium-silicate-hydrate (CSH) made with 1.5 CaO/SiO₂ mixture. *Cem. Concr. Res.*, 42, 1225-1232.
- [33] Sun, Y.-S., Li, A.-L., Xu, F.-J., Qiu, D. 2013. A low-temperature sol-gel route for the synthesis of bioactive calcium silicates. *Chin. Chem. Lett.*, 24, 170-172.

Uşak İlinde Depolanmış Buğdaylarda Bulunan Zararlı ve Yararlı Böcek Türleri ve Yaygınlıklarının Belirlenmesi

Erdal ZENGİN¹, İsmail KARACA²

¹Tarım ve Orman İl Müdürlüğü, 64100, Uşak

²Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, 32100, Isparta

(Alınış / Received: 21.02.2019, Kabul / Accepted: 12.09.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Depolanmış buğday,
Populasyon yoğunluğu,
Yaygınlık oranı,
Uşak

Özet: Türkiye ekonomisi için oldukça önemli olan buğday, depolama aşamasında bazı zararlı böcek türlerinin istilasına uğramaktadır. Dünya genelinde depolanmış ürünlerdeki böcekler tarafından sebep olunan ürün kaybı yaklaşık %5 civarındadır. Bu çalışmayla 2016-2017 yıllarında, Uşak ili ve ilçelerindeki üretici depolarında bulunan buğday örneklerindeki böcek türleri ve bu türlerin populasyon yoğunlukları ile yaygınlık oranları belirlenmiştir. Toplam 6 ilçeden alınan 114 adet örneğin incelenmesi sonucunda, 25 farklı böcek türü saptanmış olup bu türlerden, *Dienerella* sp., *Cephalonomia tarsalis* (Ashmead), *Trogoderma variabile* (Ballion) ve *Liposcelis decolor* (Pearman)'ın Türkiye'de ilk kez buğday depolarında bulunduğu ortaya konmuştur.

Determination of Pest and Natural Enemies Species and Their Distributions on Stored Wheat in Uşak Province

Keywords

Stored wheat,
Population density,
Prevalence rate,
Uşak

Abstract: Wheat which is very important for Turkey's economy is invaded by some of the harmful insect species in the storage process. The losses caused by insects in stored products around the world is almost 5%. With this study, it was determined the insect species, their infestation and density rates in wheat stores of Uşak province and its districts in 2016-2017. As a result of the examination of 114 samples taken from 6 districts, 25 different insect species were found and among these species, *Dienerella* sp., *Cephalonomia Tarsalis* (Ashmead), *Trogoderma variabile* (Ballion) and *Liposcelis decolor* (Pearman) were firstly detected on stored wheat in Turkey.

1. Giriş

Buğday, değişik coğrafyalarda yaşayan ve birbirinden farklı toplumların temel besinlerini oluşturması açısından, yetiştiriciliği yapılan diğer tarımsal ürünlere nazaran ayrı bir öneme sahiptir. Ülkemizde, buğdaydan elde edilen gıdaların tüketimde birinci sırada yer alması bu önemi daha da artırmaktadır. Karbonhidrat bakımından zengin olan buğday, hem un haline getirilip ekmek ve diğer unlu mamüllerin üretiminde kullanılarak, hem de bulgur ve irmik gibi temel gıda ürünleri şeklinde günlük öğünlerimizde yerini almıştır. Buğdayın işlenmesi sırasında ortaya çıkan kepek, razmol ve kavuz gibi yan ürünler ile kırık veya düşük kaliteli buğdaylar ise yem sanayi için oldukça önemlidir. Ayrıca son yıllarda ortaya çıkan yeni ve yenilenebilir enerji kavramıyla birlikte buğday, alternatif bir yakıt olan biyoetanol üretiminde de kullanılmaya başlanmıştır.

Dünya buğday üretimi 2016 yılında 220 107 551 ha'lık alanda yapılmış olup, toplamda 749 460 077 ton ürün elde edilmiştir. Bu üretimin %19.2' si Avrupa Birliği üyesi 28 ülke tarafından gerçekleştirilirken, %17.1'ni Çin, %11.5'ini Hindistan, %9.6'sını Rusya üretmektedir [1].

Türkiye, dünya buğday ekim alanının %3.5'ine sahiptir. Ülkemizde buğday ekim alanı; toplam işlenen tarım alanlarının yaklaşık %33'ünü, tahıl ekili alanların ise yaklaşık %67'sini kapsamaktadır. Ülkemizde 2016 yılında 7 609 868 ha'lık bir alanda buğday ekimi yapılmış ve 20 600 000 ton ürün elde edilmiştir [2]. Buğday üretiminde bölgeler arasında ilk sırada 7 080 000 ton ile İç Anadolu Bölgesi, ikinci sırada 3 719 000 ton ile Güneydoğu Anadolu Bölgesi ve üçüncü sırada da 2 935 000 ton ile Marmara Bölgesi yer almaktadır. Ege bölgesinde 2016 yılında gerçekleşen ekim alanı ise 627 349 ha olmuş ve toplamda 1 554 734 ton ürün elde edilmiştir. Ege

*İlgili yazar: Oerdalzengin0@gmail.com

bölgesindeki 627 349 ha'lık buğday ekim alanının 364 285 ha (%58)'lık kısmı Afyonkarahisar, Kütahya ve Uşak illerinde gerçekleşmiştir [3].

Ülke ve bölge ekonomisi açısından bu kadar önemli ve bölge çiftçisinin vazgeçilmez ürünü olan buğday, depolama aşamasında birçok zararlı böcek ve akar türünün saldırısına uğramakta ve bu durum da ekonomik kayıplara sebebiyet vermektedir. Dünya genelinde depolanmış ürünlerdeki kaybın %10 olduğu ve bu kaybın %5'lik kısmını, böceklerin sebep olduğu kayıpların oluşturduğu belirlenmiştir [4-5].

Depolardaki böcek türlerinin ürünlerin kalite ve kantitesine verdiği doğrudan zararların yanında insan ve hayvan sağlığında alerjik reaksiyonlara sebep olan fungal toksinlerin taşınmasında da önemli rol oynamışlardır tespit edilmiştir. Aspergillus ve Salmonella gibi patojenlerin çoğu depo zararlılarının vücutları üzerinde bulunan kıllar ve tüyler vasıtasıyla uzak mesafelere taşınabildiği bildirilmiştir [5-6].

Bu çalışmada, Uşak ilinde çiftçi şartlarında depolanan buğdaylardaki zararlı ve yararlı böcek türlerinin durumu, bunların populasyon yoğunlukları ve yaygınlıkları incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Çalışmanın ana materyalini Uşak İli ve İlçelerinde bulunan üretici depolarından alınan buğday örnekleri ve örneklerden elde edilen böcek türleri oluşturmuştur.

2.1. Örneklerin alınması

Bu çalışma için, 2016 ve 2017 yılları Haziran-Ekim ayları arasında Merkez, Banaz, Eşme, Karahallı, Sivaslı ve Ulubey ilçelerinden 59 farklı lokasyondan toplam 114 örnek alınmıştır. Buğday depolayan üretici sayısının oldukça az olmasından dolayı örneklerin alınacağı yerlerin belirlenmesi bir program dahilinde yapılamamış ve rastgele seçilmiştir. Örnekler, betonarme ya da ahşap malzemeden yapılmış üretici depolarında, dökme yığın şeklinde veya çuvallar içinde muhafaza edilmekte olan buğdaylardan alınmıştır. Örnekler, depolarda yığın olarak bulunan buğdayların 4 farklı noktasından, çuvallanmış olarak depolanan buğdaylardan ise 3 farklı çuvaldan, yüzeyden ve yaklaşık 50 cm derinlikten olmak üzere yaklaşık 2 kg'lık paçallar oluşturulacak şekilde alınmıştır. Daha sonra bu paçallardan 660 ml'lik kavanozlara alt örnek alınmış ve kavanozların ağızları böcek giriş çıkışını engelleyecek şekilde ince tüllerle kapatılmıştır. Üretici depolarındaki buğday yığınlarının derinliği çok fazla olmadığı için örnekler el ya da kürek yardımıyla alınmıştır. Her bir kavanozun üzerine örneğin alındığı yer ve tarih bilgisini içeren etiketler yapıştırılarak oda sıcaklığında 2 ay muhafaza edilmiştir.

2.2. Örneklerin incelenmesi ve türlerin teşhisi

Kavanozlarda 2 ay süreyle muhafaza edilen örnekler 2 mm elek gözü genişliği olan eleklerle elenmiş, elek altında kalan materyal beyaz bir zemin üzerine boşaltılarak yoğun ışıklı bir ortamda önce gözle daha sonra binoküler mikroskop altında incelenmiştir. Daha sonra elek üstünde kalan materyal de gözle kontrol edilmiştir. Tespit edilen böcek türleri ağız aspiratörü yardımıyla plastik kutulara taşınmıştır. Plastik kutular içine etil asetat emdirilmiş pamuk konularak canlı bireyler öldürülmüş ve böcek türleri incelemeye hazır hale getirilmiştir. Buğday örneklerinde tespit edilen larvalar oda sıcaklığında ağızları tülle kaplı plastik kavanozlarda kültüre alınarak ergin hale gelmeleri beklenmiştir.

Teşhis için hazırlanan böcek türleri stereomikroskop yardımıyla incelenmiştir. İncelenen böcekler Halstead [7], Perkins[8], Hassan ve El-Hawagry [9], Rees [6], Friedman [10], Canadian Grain Commission [11], Oklahoma State University [12]'ye göre cins ve tür düzeyinde ayrımları yapılmıştır.

Alınan buğday örneklerinin incelenmesi sonucu tespit edilen her bir türe ait populasyon yoğunluk oranı ve yaygınlık oranı tespit edilmiştir. Böcek türünün örneklerde tespit edilen sayısının toplam böcek sayısına oranlanmasıyla populasyon yoğunluğu yüzde olarak bulunmuştur. Türün tespit edildiği örnek sayısının toplam alınan örnek sayısına oranlanmasıyla da her bir türe ait yaygınlık oranı hesaplanmıştır. Ayrıca her bir örnekten rastgele 100 buğday tanesi 3 tekrerrür olacak şekilde seçilerek yuvarlak muntazam delikli olanlar zarar görmüş tane olarak değerlendirilmiş ve her örnek için ortalama zarar görmüş tane sayısı tespit edilmiştir

3. Bulgular ve Tartışma

Uşak ili üretici koşullarında depolanan buğdaylarda yapılan sürvey çalışmaları sonucunda, 4 takımdan 15 familyaya ait toplam 25 türün varlığı tespit edilmiştir. Tespiti yapılan bu türlerden 17 tanesi (%68) Coleoptera, 4 tanesi (%16) Hymenoptera, 2 tanesi (%8) Lepidoptera ve 2 tanesi (%8) de Psocoptera takımlarına aittir (Tablo 1). Schöller ve Prozell [13]'de Almanya'da tespit edilen depolanmış ürün zararlılarının 145 türünün Coleoptera takımına ait olduğunu bunu sırasıyla Lepidoptera, Psocoptera ve Hymenoptera takımlarının izlediğini bildirmişlerdir. Bu çalışmadan farklı olarak Hymenoptera takımının 4. sırada yer almasının sebebi, Almanya' da yapılan çalışmanın sadece buğdayda değil daha fazla ve daha çeşitli türdeki depolanmış ürünlerde yapılmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yapılan bu çalışma sonucunda saptanan türlerden 4 tanesinin depolanmış sağlam buğday taneleriyle beslenebilen (primer) zararlı olduğu belirlenmiştir. Bu türler, *Sitophilus granarius* (L.) (Coleoptera: Curculionidae), *Rhyzopertha dominica* (Fabricius)

(Coleoptera: Bostrichidae), *Trogoderma granarium* (Everts) (Coleoptera: Dermestidae) ve *Sitotroga cerealella* (Olivier) (Lepidoptera: Gelechiidae)'dir. İç karantinaya tabi olan *T. granarium* sadece bir örnekte tek bir birey olarak bulunmuştur. Özar ve Yücel [14]'in yaptıkları çalışmada, *T. granarium* Mardin ve Şanlıurfa illerindeki hububat depolarında en yaygın ve en çok karşılaşılan tür olmuştur. Bu illerin Uşak iline oranla daha sıcak bir iklim yapısına sahip olmasından dolayı bu farklılık ortaya çıkmıştır. Alınan örneklerden elde edilen *Cephalonomia tarsalis* (Ashmead) (Hymenoptera: Bethyidae), *Lariophagus distinguendus* (Förster) (Hymenoptera: Pteromalidae), *Anisopteromalus calandrae* (Howard) (Hymenoptera: Pteromalidae) ve *Bracon hebetor* (Say) (Hymenoptera: Braconidae) depo zararlılarının parazitoiti olarak tespit edilmiştir. Populasyon yoğunluğu ve yaygınlık oranı en fazla olan yararlı türler sırasıyla *L. distinguendus* ve *A. calandrae* olmuştur. Işıkber vd. [4] faydalı tür olarak *Choetospilla elegans* (L.) (Hymenoptera: Pteromalidae)'in Yücel [15]'de *Scenopinus fenestralis* (L.) (Diptera: Scenopinidae)'in depolanmış ürünlerde varlığını bildirmişlerdir.

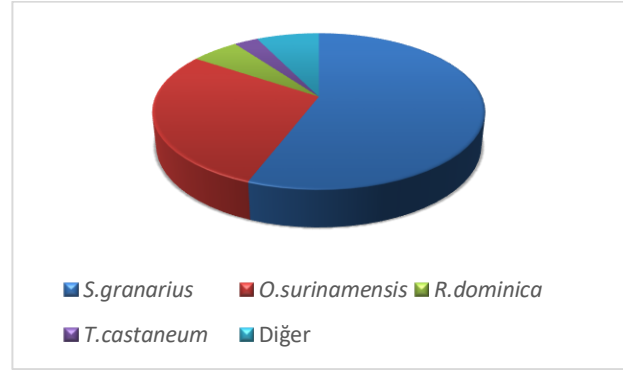
Tablo 1. Uşak ili ve ilçelerinde tespit edilen türler

Takım	Familiya	Tür
Coleoptera	Curculionidae	<i>Sitophilus granarius</i>
Coleoptera	Silvanidae	<i>Oryzaphilus surinamensis</i>
Coleoptera	Tenebrionidae	<i>Tribolium castaneum</i>
Coleoptera	Laemophloeidae	<i>Cryptolestes ferrugineus</i>
Coleoptera	Laemophloeidae	<i>Cryptolestes pusillus</i>
Coleoptera	Tenebrionidae	<i>Tenebroides mauritanicus</i>
Coleoptera	Bostrichidae	<i>Rhyzopertha dominica</i>
Coleoptera	Dermestidae	<i>Trogoderma granarium</i>
Coleoptera	Dermestidae	<i>Trogoderma variabile</i>
Coleoptera	Tenebrionidae	<i>Latheticus oryzae</i>
Coleoptera	Ptinidae	<i>Ptinus clavipes</i>
Coleoptera	Anobiidae	<i>Stegobium paniceum</i>
Coleoptera	Tenebrionidae	<i>Alphitophagus bifasciatus</i>
Coleoptera	Dermestidae	<i>Anthrenus verbasci</i>
Coleoptera	Cryptophagidae	<i>Cryptophagus sp.</i>
Coleoptera	Latridiidae	<i>Dienerella sp.</i>
Coleoptera	Silvanidae	<i>Ahasverus advena</i>
Psocoptera	Liposcelididae	<i>Liposcelis bostrychophila</i>
Psocoptera	Liposcelididae	<i>Liposcelis decolor</i>
Lepidoptera	Gelechiidae	<i>Sitotroga cerealella</i>
Lepidoptera	Pyralidae	<i>Plodia interpunctella</i>
Hymenoptera	Bethyidae	<i>Cephalonomia tarsalis</i>
Hymenoptera	Pteromalidae	<i>Lariophagus distinguendus</i>
Hymenoptera	Pteromalidae	<i>Anisopteromalus calandrae</i>
Hymenoptera	Braconidae	<i>Bracon hebetor</i>

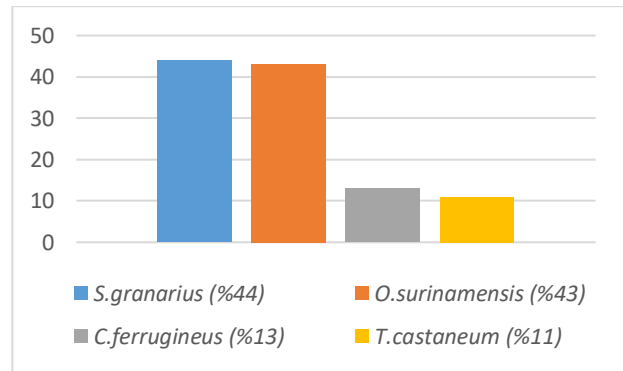
Çalışmanın yapıldığı her iki yılda da belirlenen türlere ait populasyon yoğunluk oranları ve yaygınlık oranları sıralamasında bir değişiklik olmamış ve sonuç olarak tespit edilen toplam 3525 birey arasında populasyon yoğunluğu en fazla olan türler sırasıyla, *S. granarius* (1968, %56), *O. surinamensis* (1006, %28), *R. dominica* (196, %6), *Tribolium castaneum* (Herbst) (Coleoptera: Tenebrionidae) (98, %3) ve diğer (257, %7) türler olduğu belirlenmiştir (Şekil 1).

Uşak il ve ilçelerinden 2016 ve 2017 yıllarında alınan toplam 114 örneğin %44'ünde *S. granarius* türü

bulunmuş ve bu tür örneklerdeki en yaygın tür olmuştur. Bu türü sırasıyla *O. surinamensis* (%43), *C. ferrugineus* (%13) ve *T. castaneum* (%11) türleri takip etmiştir (Şekil 2).



Şekil 1. Türlerin populasyon yoğunluk oranları



Şekil 2. Elde edilen türlerin yaygınlık oranları

Ergül vd. [16]'nin Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde yaptıkları çalışmada, bu çalışmayla benzer olarak en yaygın türler sırasıyla *S. granarius* ve *O. surinamensis* olarak tespit edilmiştir. Kiper ve Yasan [17]'in Karadeniz Bölgesi'nde yaptıkları çalışma sonuçlarına göre, yine aynı şekilde bu çalışmayla paralel olarak en yaygın türler *O. surinamensis* ve *S. granarius* olmuştur. Işıkber vd. [4] Kahramanmaraş ve Adıyaman illerindeki buğday depolarındaki en yaygın türlerin bu çalışmadan farklı olarak *R. dominica* ve *T. confusum* olduğunu tespit etmişlerdir. Bölgeler arasındaki iklim farklılığının ve bu çalışmaya büyük ticari siloların da dahil edilmesinden dolayı sonuçlarda değişiklik olduğu düşünülmektedir.

Örneklerin alındığı 2016 yılında yapılan incelemeler sonucunda ilçelere ait örneklerdeki ortalama böcek sayıları tespit edilmiştir (Tablo 2). En fazla ortalama böcek sayısı Merkez ilçeden alınan örneklerde tespit edilirken, en az böcek ortalaması ise Banaz ilçesinden alınan örneklerde tespit edilmiştir. Ayrıca bir örnekte tespit edilen en fazla birey sayısı 106 adetle Merkez ilçeden alınan örnekte belirlenmiştir.

Çalışma süresince 2017'de alınan örneklerde en fazla ortalama böcek sayısı Eşme ilçesinden alınan örneklerde tespit edilirken, en az böcek ortalaması ise Karahallı ilçesinden alınan örneklerde tespit

edilmiştir. Bir örnekte bulunan en fazla birey sayısı 480 adet olarak Eşme ilçesinden alınan örnekte sayılmıştır (Tablo 3).

Tablo 2. 2016 yılında alınan örneklerde tespit edilen ortalama böcek sayıları (\pm SH)

İlçe	Ortalama Böcek Sayısı	Min.- Maks. Böcek Sayısı
Banaz	2.4 \pm 1.18	0-8
Eşme	4.4 \pm 2.88	0-15
Karahallı	6.4 \pm 4.01	0-35
Merkez	30.1 \pm 7.43	0-106
Sivaslı	10.4 \pm 4.83	0-29
Ulubey	6.0 \pm 4.51	1-24

Tablo 3. 2017 yılında alınan örneklerde tespit edilen ortalama böcek sayıları (\pm SH)

İlçe	Ortalama Böcek Sayısı	Min.- Maks. Böcek Sayısı
Banaz	44.5 \pm 0.73	0-226
Eşme	93.0 \pm 2.26	0-480
Karahallı	7.5 \pm 0.17	0-61
Merkez	20.1 \pm 0.35	0-84
Sivaslı	80.1 \pm 1.59	0-194
Ulubey	16.8 \pm 0.40	0-97

Çalışma sonucunda 2017'de alınan örneklerdeki böcek sayılarının ortalaması 2016'daki ortalamalara nazaran her ilçede daha fazla olmuştur. Bunun sebebinin 2017'de alınan örneklerin büyük bir çoğunluğunun buğday hasat tarihinden önce alınmış olması ve dolayısıyla depolardaki ürünlerin 2016 yılında hasat edilen ürünler olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. 2016'da yapılan örnekleme ise genellikle Temmuz ayından sonra yapıldığı ve depolarda yeni ürün olduğu için böcek sayıları düşük olmuştur.

2016 yılında alınan örneklerde tespit edilen zarar görmüş tane ortalamaları Tablo 4.'te verilmiştir. En yüksek zarar ortalaması 2.2 adet ile Merkez ilçeden alınan örneklerde belirlenirken, en düşük zarar ortalaması ise 0.1 adet ile Eşme ilçesinden alınan örneklerde tespit edilmiştir. Örneklerdeki en yüksek zarar görmüş tane ortalaması 7.60 adet ile Merkez ilçeden alınan bir örnekte bulunmuştur.

Tablo 4. 2016 yılı buğday örneklerindeki zarar ortalamaları (\pm SH)

İlçe	Örnek Sayısı	Ortalama Zarar (Adet/100 tane)	Min.- Maks. Ortalama Zarar (Adet/100 tane)
Banaz	8	0.2 \pm 0.17	0.0-1.30
Eşme	5	0.1 \pm 0.12	0.0-0.60
Karahallı	10	0.4 \pm 0.33	0.0-3.30
Merkez	14	2.2 \pm 0.60	0.0-7.60
Sivaslı	7	0.4 \pm 0.28	0.0-2.00
Ulubey	5	0.5 \pm 0.39	0.0-2.00
Toplam	49	0.9 \pm 0.22	0.0-7.60

2017 yılında alınan örneklerdeki en yüksek zarar miktarı 2.8 adet ile Sivaslı ilçesinden alınan örnekte tespit edilmiştir. En düşük zarar ise 0.1 adet ile Ulubey ilçesinden alınan örneklerde bulunmuştur (Tablo 5). Örneklerdeki en yüksek zarar görmüş tane ortalaması 22.60 adet ile Eşme ilçesinden alınan bir örnekte tespit edilmiştir.

Tablo 5. 2017 yılı buğday örneklerindeki zarar ortalamaları (\pm SH)

İlçe	Örnek Sayısı	Ortalama Zarar (Adet/100 tane)	Min.- Maks. Ortalama Zarar (Adet/100 tane)
Banaz	10	2.0 \pm 1.37	0.00-12.30
Eşme	9	2.6 \pm 2.50	0.00-22.60
Karahallı	10	1.8 \pm 1.83	0.00-18.30
Merkez	21	0.3 \pm 0.14	0.00-2.60
Sivaslı	9	2.8 \pm 1.05	0.00-8.00
Ulubey	6	0.1 \pm 0.05	0.00-0.30
Toplam	65	1.4 \pm 0.51	0.00-22.60

2016 yılında zarar görmüş tanelerin bütün ilçelerdeki genel ortalaması 0.9 adet olurken 2017 yılında bu sayı 1.4 olmuştur. 2017 yılında Merkez ve Ulubey ilçeleri dışındaki bütün ilçelerde zarar görmüş tane ortalamaları önemli ölçüde artmıştır. Bu artışın, 2017 yılında alınan örneklerdeki ortalama böcek sayılarındaki yükselişin bir sonucu olduğu kanaatine varılmıştır. Işıkber vd. [4]'nin en yüksek zarar oranını, Adıyaman ilinden alınan bir örnekte 0.33 olarak belirlemişlerdir. Çalışmanın Adıyaman ve Kahramanmaraş illerinde, ürün sirkülasyonunun fazla olduğu ve fiziki şartların uygun olduğu, çoğunlukla büyük ticari depolarda gerçekleştirilmesi bu değerlerin oldukça düşük kalmasına neden olmuştur.

4. Sonuç

Çalışmanın yapıldığı yıllarda Uşak il ve ilçelerinden alınan toplam 114 örneğin 36 tanesinde herhangi bir böcek türüne rastlanmazken, 59 örnekte ise 3 ya da daha fazla sayıda böcek türü tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre, çalışmaya konu olan depoların %51'inde üç ya da daha fazla böceğe rastlandığı için Anonim [18]'e göre bu alanlarda dolu ambar ilaçlaması yapılması gerektiği belirlenmiştir. Ancak, buğdaylarını depolayan üreticilerin, söz konusu depoların fiziki şartlarını iyileştirme noktasında çok fazla bir gayretlerinin olmadığı görülmüştür. Bunun yanında depoların büyük bir çoğunluğunda herhangi bir insektisit uygulaması da yapılmamaktadır. Zararlı yoğunluğunun arttığı durumlarda depo ilaçlaması yapmak yerine ürünün satışı yapılarak depo boşaltılmaktadır. Depoların fiziki şartlarının iyileştirilerek gerekli durumlarda ruhsatlı bir insektisit uygulama yapılmasının sonraki dönemlerde ürün kayıplarını azaltacağı düşünülmektedir.

Çalışma illerinde yapılan gözlemlerde, buğdaylarını depolayan bazı üreticilerin depolama sırasında böcek zararından korunmak için buğdayı incir ya da ceviz yaprağı ile katlama yaparak depoya koyduğu görülmüştür. Konu hakkında farklı çalışmaların yapılmasının faydalı olacağı kanaatine varılmıştır.

Bu çalışmayla, *Dienerella* sp., *C. tarsalis*, *T. variabile* ve *L. decolor* türlerinin Türkiye’de ilk kez depolanmış buğdaylar üzerinde bulunduğu belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışma ile Uşak il ve ilçelerindeki buğday depolarında bulunan zararlılar, bu zararlıların populasyon yoğunlukları, yaygınlıkları ve doğal düşmanları belirlenmiş olup, elde edilen verilerin daha sonraki yıllarda bu alanda yapılacak olan çalışmalara kaynak olacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, birinci yazarın doktora tez çalışmasının bir bölümü olup 4771-D1-16 nolu proje ile Süleyman Demirel Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir. Çalışmaya sağladığı katkılarından dolayı Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Ali Arda İŞIKBER’e teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] TMO, 2016. 2016 Yılı Hububat Raporu. T.C. Toprak Mahsulleri Ofisi Genel Müdürlüğü, 206s., Ankara.
- [2] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2018. Crops, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (Erişim Tarihi: 10.01.2018).
- [3] Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK), 2018. Bitkisel Üretim İstatistikleri, <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr> (Erişim Tarihi: 10.01.2018).
- [4] Işıkber, A.A., Özdamar, H.Ü., Karcı, A. 2005. Kahramanmaraş ve Adıyaman İllerinde Depolanmış Buğdaylar Üzerinde Rastlanan Böcek Türleri ve Bulaşma Oranları. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Dergisi, 8(1), 107-113.
- [5] Mason, L., McDonough, M. 2012. Biology, Behavior, and Ecology of Stored Grain and Legume Insects. Kansas State University Agricultural Experiment Station and Cooperative Extension Service, 14p, Kansas.

- [6] Rees, D. 2004. Insects of Stored Products. SBS Publishers & Distributors PVT. LTD., New Delhi, 181s.
- [7] Halstead, D.G.H. 1973. A Revision of the Genus *Silvanus* Latreille (S.L.) (Coleoptera: Silvanidae). Bulletin of the British Museum, 29(2), 39-11.
- [8] Perkins, J.F. 1976. Handbooks for The Identification of British Insects. Royal Entomological Society, London, 38s.
- [9] Hassan, S.A., El-Hawagry, M.S.A. 2001. A Revision of the Family Scenopinidae (Diptera) from Egypt. Efflatounia, 1, 1-11.
- [10] Friedman, A.L.L. 2015. The Silvanidae of Israel (Coleoptera: Cucujoidea). Israel Journal of Entomology, 44, 75-98.
- [11] Canadian Grain Commission, 2017. <https://www.grainscanada.gc.ca/storage-entrepose/sip-irs/sfb-c-eng.ht> (Erişim Tarihi: 06.12.2017).
- [12] Oklahoma State University, 2017. Psocid Picture Key. http://entoplp.okstate.edu/profiles/go/psocid/p_key.html (Erişim Tarihi: 25.12.2017).
- [13] Schöller, M., Prozell, S. 2014. Stored-Product Insects and Their Natural Enemies in Germany: A Species-Inventory. Integrated Protection of Stored Products, 98, 27-34.
- [14] Özar, İ., Yücel, A. 1982. Güneydoğu Anadolu Bölgesi’nde Ambarlanan Hububat Ürün Zararlıları Üzerinde Survey Çalışmaları. Bitki Koruma Bülteni, 22(2), 89-98.
- [15] Yücel, A. 1988. Güneydoğu Anadolu Bölgesi’nde Un Fabrikaları ve Un Değirmenlerinde Bulunan Zararlılar ve Zarar Durumları Üzerinde Ön Çalışmalar. Bitki Koruma Bülteni, 28(1-2), 57-77.
- [16] Ergül, C., Dörtbudak, N., Akülke, A. 1972. Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgesindeki Hububat ve Mamulleri ile Bakliyat Anbar Zararlılarının Yayılışı ve Zararı Üzerinde Araştırmalar. Bitki Koruma Bülteni, 12(2), 129-143.
- [17] Kiper, G., Yasan, E. 1992. Karadeniz Bölgesinde Depolanmış Tahıl (buğday, arpa ve pirinç) ve Çeltik Fabrikalarında Bulunan Zararlıların Saptanması, Yoğunluk ve Yayılışları Üzerinde Araştırmalar. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Zira Mücadele Araştırma Yıllığı, Ankara, 142s.
- [18] TAGEM, 1995. Zirai Mücadele Teknik Talimatları. Cilt-1. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Ankara, 291s.

Effect of Silicon Application on Wheat Under Boron Stress

İbrahim Ertan ERKAN*¹ 

¹Isparta University of Applied Sciences, Faculty of Agriculture, Department of Agricultural Biotechnology, 32260, Isparta, Turkey

(Alınış / Received: 04.03.2019, Kabul / Accepted: 12.09.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Keywords

Boron toxicity,
Silicon treatment,
Wheat boron stress,
Membran damage,
Relative water content,
Chlorophyll content

Abstract: In this study, effects of different silicon (Si) concentrations (0.75, 5, 10 mM) on wheat under boron(B) stress, investigated by means of some stress indicators such as tissue length, malondialdehyde (MDA), ion leakage, relative water content (RWC) and total chlorophyll content. Stress mitigating effects of silicon were observed mainly as reductions on membrane damage with reduced MDA concentrations and decreased ion leakage levels. Although necrosis was present on shoot tissues due to the boron stress, no significant change observed on shoot and root length with the application of Si. On the contrary, relative water content (RWC) has changed positively with the implementation of Si under boron stress. Furthermore Si has enhanced RWC level in Si+B co-applied sets to the level of control plants. Total chlorophyll content increased with the existence of 0.75 and 5 mM Si, while 10 mM Si had no effect on the chlorophyll content under boron stress. Overall, silicon was found to have a potential to alleviate boron stress in wheat production.

Silisyum Uygulamasının Bor Stresi Altındaki Buğday Üzerindeki Etkisi

Anahtar Kelimeler

Bor toksisitesi,
Silisyum uygulaması,
Buğday bor stresi,
Membran hasarı,
Bağlı su içeriği,
Klorofil içeriği

Özet: Bu araştırmada, bor (B) stresi altındaki buğday bitkisinde farklı silisyum (Si) konsantrasyonlarının (0.75, 5, 10 mM) etkisi, doku uzunluğu, malondialdehit (MDA), iyon sızıntısı, bağlı su içeriği (RWC) ve toplam klorofil içeriği gibi bazı stres göstergeleri aracılığıyla incelenmiştir. Silisyumun stres azaltıcı etkisi membran hasarının iyileştirilmesi ile MDA ve iyon sızıntısı seviyelerinin pozitif düzenlenmesi üzerinde gözlenmiştir. Bor (B) stresi nedeniyle gövde dokularında nekroz meydana gelmesine rağmen silisyum uygulamasının sürgün ve kök uzunlukları üzerinde önemli bir değişiklik gerçekleştirmediği gözlemlenmiştir. Ancak tam aksine bağlı su içeriği (RWC), bor stresi altında silisyum uygulanması ile pozitif olarak değişmiştir. Ayrıca silisyum ve bor stresinin (Si+B) birlikte uygulandığı setlerde silisyum, bağlı su içeriğini kontrol bitkilerindeki seviyelere kadar artırmaktadır. Toplam klorofil içeriği 0.75 ve 5 mM silisyum varlığı ile artarken 10 mM silisyumun bor stresi altında klorofil içeriğine herhangi bir etkisi olmamıştır. Genel olarak, silisyumun buğday üretiminde bor stresini azaltıcı bir potansiyele sahip olduğu bulunmuştur.

1. Introduction

Boron (B) is a necessary microelement for plant growth. B has numerous functions over plant metabolism and physiology [1]. Important example for B in plants emerged as structural and functional substance of cell walls. Boron (B) provides structural component of cell walls with rhamnogalacturonan II complex [2,3]. Boron toxicity is changeable among plants but difference between toxicity and deficiency becomes more sensitive when considering internal

boron concentration. Furthermore as reported information by Inal et al, B concentration decreased due to probable creation of B-Si (boron-silicate) complexes both in soil and within plant when presence of Si [4]. Including Turkey there is a lot of country has boron toxicity problem such as America, China, South Africa especially in arid and waterless region [5,6,7]. wheat is classified as low boron requirements plant. In soil just a few mg/kg boron may cause considerable yield losses [8]. Therefore the result of present investigation is substantial.

*Corresponding author: ibrahimertanerk@gmail.com

Earth's crust is contain silicon (Si) as a second ample element. Plants could absorb silicon from soil when pH under 9 as monomeric molecule $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ silicic acid [9,10]. Before 2 decades ago believed that silicon has no effect for direct growth but now a days when plant deal with abiotic and biotic stress factor silicon helps for exceed unfavorable conditions [11,12,13,14]. Si plays a role over apoplastic bypass flow to decrease and partial blockage. Thus provides reduction of heavy metal transport from root to leaves [15,16]. Most of plants undergo various stress in their life span, therefore, Si has the potential to be used in agriculture. Si has still remain a lot of unknown features in plant growth [17,18].

The point of this study to understand the role of silicon under boron stress. Effects of co-application under different doses of silicon and boron in wheat were investigated. Our recent study [19] showed that Si has a potential to change boron transporter and some aquaporin gene expressions. The present study showed that under different silicon and boron applications, RWC, ion leakage, MDA and chlorophyll contents of wheat plants varied significantly. This study will be a guide for further studies to comprehend roles of Si over B stress.

2. Material and Method

2.1. Plant materials, growth conditions and stress treatments

Plant materials as a seeds of wheat (*Triticum aestivum*.) cv. Ayyıldız were indulgently supplied by East Anatolian Agricultural Research Institute of Turkey. Firstly for prevent contamination the seeds were superficially sterlized with with 10 % sodium hypochloride solution afterwards three to four times washed out with autoclaved distilled water. Seedlings were grown plastic pots (Figure 1) loaded with perlite in a stable growth chamber at $23 \pm 1^\circ\text{C}$ with 8 hours dark and 16 hours light ($400 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) photo-cycle. Experiment was initiated mainly as seed germination with $\frac{1}{2}$ Hoagland's solution [20]. Germinated seeds were become larger on 12 th day of growth, subsequently boron stress were started by implementations $\frac{1}{2}$ hoagland's solution including determined boron (7.5 mM) concentration for 3 days. Control sets also were performed with seedlings which were irrigated $\frac{1}{2}$ Hoagland's solution regularly. Silicon (0.75,5,10 mM) was added as sodium silicate ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$) solution from the initiate of seedling germination. Furthermore in overall, five individual treatments were given as Control, 0 Si+7.5 mM B, 0.75 mM Si+7.5 mM B, 5 mM Si+7.5 mM B, 10 mM Si+7.5 mM B. Si and B represent silicon and boron respectively. Plants were reaped 15th day of growth which means that three days exposure of boron stress. Experiment was carried out for per sets of analysis at least 3 times.

2.2. Growth parameters

Shoot and root pieces of wheat were taken out from perlite after 15 days of developed seedlings and tissue lengths were measured (Figure 1).



Figure 1. Wheat plants under boron stress
*Pots from left to right belong 7.5 mM B, 0.75 mM Si+7.5 mM B, 5 mM Si+7.5 mM B, 10 mM Si + 7.5 mM B respectively (Figure 1).

2.3. Relative water content

Leaf tissues were used for obtain relative water content (RWC) values. Firstly wet mass weight were measured before incubation of immersion in water for 24 hours at 23°C . After turgid mass were determined by weighed to hydrated tissues. Shoot tissues were afterwards dried in incubator at 60°C for 48 hours later weighed to assess the dry masses. Smart and Bingham [21] method were used to calculate relative water content via $\text{RWC} (\%) = \{ \text{WM} - \text{DM} \} / \{ \text{TM} - \text{DM} \} \times 100$ formula.

2.4. Determination of membrane damage

Membran damage was evaluated by quantification of electrolyte leaked from both shoot and root tissues pursuant to method of Nanjo et al [22]. Thermo Scientific Orion 013016MD conductivity meter was used for evaluate electrical conductance to tissues in 0.4 M mannitol.

2.5. Determination of malondialdehyde (MDA) content

Lipid peroxidation was evaluated by prediction of the malondialdehyde (MDA) content through of Ohkawa et al. method [23]. Tissues belongs to crisp root and shoot were blended in 5 % trichloroacetic acid (TCA). The blended tissues were centrifuged at 12000 rpm for 15 minutes. Thiobarbituric acid added in trichloroacetic acid (1/4 w/w) then supernatant in same amount were incubated 25 minutes at 96°C on dry heat block. The purpose of obtain supernatant in samples, 10000 rpm for 5 minutes centrifuged then absorbance of supernatant was assessed at 532 nm afterwards for determine and subtract to non-specific turbidity absorbance was readed at 600 nm. Malondialdehyde contents were calculated by using an extinction coefficient of $155 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

2.6. Total chlorophyll content

Total chlorophyll content was determined by using methanol based method [24]. Prepared tissues homogenized with methanol were centrifuged at 4000 rpm for 5 minutes at 23 °C. Acquired supernatant were mixed with methanol then absorbance readed at 653 and 666 nm. After calculate of chlorophyll a and chlorophyll b. Total chlorophyll content has been determined.

2.7. Data analysis

Experiments were conducted with 3 replicates per analysis. The importance of the implementation effect was determined at 5 % prospect level by utilize Tukey test of one-way ANAVO by the assistance of SPSS 15.

3. Results

The goal of the research was to comprehend the role of Si under boron stress. Therefore, tissue length, malonedialdehyde (MDA), ion leakage, relative water content and total chlorophyll content analysis were (Table 1) performed in wheat (*Triticum aestivum*) cv. Ayyıldız tissues.

Present study showed that effect of Si, on both MDA and ion leakage in shoot tissues mitigated stress impact under boron toxicity. Although in root tissues, change in MDA level was not statistically important, ion leakage levels clearly showed positive effects of Si under boron stress.

Although shoot and root tissue length data were not found statistically important, leaf tip necrosis was observed in boron and co-applied Si+B plants. Even though there were necrosis over all boron treated plant leaves even at the presence of Si, total chlorophyll content has changed significantly.

All doses of Si application improved relative water content (RWC) under boron stress when compared to control plants, while under 7.5 mM B treatment without silicon existance, change was found statistically significant. Presence of Si increased water retaining capacity as much as control plants, under boron stress.

Shoot tissue MDA contents indicated a substantial reduction under the Si + B co-presence when compared to only B treated plant. However, in root tissues there were no substantial change which is statistically significant.

All analysis were performed under three different (0.75 mM, 5 mM, 10 mM) Si concentrations and under 7.5 mM boron stress. According to our findings Si helps to alleviate B toxicity. In general increasing Si concentration has some effect over MDA content of shoot tissues. 0.75 mM Si and 5 mM Si applications had more positive impact when compared to 10 mM Si application. Moreover, there were significant changes in relative water contents. All concentration of Si helped the plants to deal with boron stress and provided better water retaining capacity as much as to the level of control plants.

Si also had a positive impact on ion leakage levels in shoot tissues. Although the levels were not reduced to the level of control plants, all Si concentrations significantly decreased leakage under B toxicity.

Furthermore, interestingly in root tissues both 0,75 mM and 10 mM Si applications had more positive impacts when compared to 5 mM Si application under boron stress. Also all Si treatments decreased ion leakage levels when compared to only B application.

Although total chlorophyll content negatively affected from boron stress, presence of 0.75 mM and 5 mM Si increased chlorophyll contents under boron toxicity, while 10 mM Si didn't have any impact on chlorophyll contents.

Table 1. Conducted analysis on shoot and root tissues

Shoot tissues	Tissue length(cm)	MDA(nmol/g)	Ion leakage %	RWC %	Total Chlorophyll
C	28,81±0,21	8,02±0,41 _b	12,06±2,69 _b	88,81±0,94 _a	13,69±0,45 _a
0 Si+7.5 B	27,50±0,24	9,86±0,13 _a	26,28±1,16 _a	78,86±0,86 _b	10,78±0,40 _b
0.75 Si+7.5 B	27,91±0,29	8,03±0,34 _b	18,17±1,22 _{ab}	85,63±1,12 _a	11,69±0,34 _{ab}
5 Si+7.5 B	26,91±0,64	8,24±0,14 _b	20,04±1,30 _{ab}	86,65±0,85 _a	12,71±0,72 _{ab}
10 Si+7.5 B	28,40±0,69	8,94±0,42 _{ab}	19,90±2,43 _{ab}	84,14±1,27 _a	10,72±0,47 _b
Root tissues	Root length (cm)	MDA(nmol/g)	Ion leakage %		
C	14,10±0,95	4,97±0,31	24,17±0,98 _c	-	-
0 Si+7.5 B	12,95±0,55	6,04±0,69	30,87±0,31 _a	-	-
0.75 Si+7.5 B	13,80±1,09	5,43±0,48	27,97±0,36 _b	-	-
5 Si+7.5 B	13,76±0,98	5,35±0,26	28,98±0,56 _{ab}	-	-
10 Si+7.5 B	13,44±0,73	5,32±0,21	27,52±0,28 _b	-	-

* Treatments C, B, Si+B indicates; normal growth (control), 7.5 mM B application, simultaneous application of 0.75 mM Si and 7.5 mM B, 5 mM Si and 7.5 mM B, 10 mM Si and 7.5 mM B respectively.

*MDA and RWC stands for malonedialdehyde and relative water content respectively.

* The values appointed by distinct characters are meaningfully different on 5 % significance level.

4. Discussion and Conclusion

Boron toxicity is notably limiting wheat production. The toxicity symptoms of B were seen as general firstly chlorosis and later necrosis at the leaf tips in wheat [3,25,8]. Although necrosis was observed due to the application of boron stress, no significant difference on shoot and root lengths was detected in another study performed on barley, which were quite similar to our findings [19]. Therefore probably three days of stress treatment didn't show any difference in tissue length. Furthermore other studies also supporting that B toxicity importantly diminish shoot growth [4,26,27]. Stress mitigating effect of Si was monitored on MDA level in shoot tissues which was parallel to other studies [28,29,30]. However, no substantial change found statistically important in root tissues MDA level.

Based on the present work both MDA and ion leakage analysis were consistent meaning of understand membrane damage with boron stress. Which affect ameliorated by Si treatment of both two analysis. It was supported by previous studies [4,26,30]. Plants water retain capacity has decreased due to boron stress. Si has positive effect over RWC even increased water retain capacity as much as control plant under boron stress with the three different application dose. Stress alleviating effects of silicon can be associated with the competitive role of silicon for the transport via boron transporters under toxic boron levels [19].

Boron stress were dwindle total chlorophyll content when compared with control and 7.5 mM B treated plants, chlorophyll content affects negatively. Which were also expressed by reid [31]. Presence of 0,75 mM and 5 mM Si increased chlorophyll content under boron stress while 10 mM Si didn't make any difference. Similar results were supported by Eraslan [32].

Previous investigations emphasis that silicon were beneficial against environmental stress by amelioration of oxidative damage with the inducing efficient plant antioxidative defense system [28,32,33,34]. The consistency of present study analysis were approved that Si has a positive role of boron toxicity. Another study on barley which was quite similar to present study, determined that Si were change gene expressions profile under boron stress. Moreover more specifically silicon were changed aquaporin and boron transporter gene expression under boron toxicity [19]. This kind of change provides lower B concentration within plant tissues. Therefore silicon probably provide stress alleviation under B stress in present study. Overall, silicon was found to have a potential to alleviate boron stress in wheat production.

Acknowledgment

I would like to big thank Assoc. Prof. Dr Ufuk ÇELIKKOL AKÇAY for supporting me with her valuable wisdom and personality.

References

- [1] Herrera-Rodríguez, M. B., González-Fontes, A., Rexach, J., Camacho-Cristóbal, J. J., Maldonado, J. M., Navarro-Gochicoa, M. T. 2010. Role of boron in vascular plants and response mechanisms to boron stresses. *Plant Stress*, 4(2), 115-122.
- [2] Kobayashi, M., Matoh, T., Azuma, J. 1996. Two Chains of Rhamnogalacturonan II are Cross-Linked by Borate-diol Ester Bonds in Higher Plant Cell Walls. *Plant Physiology*, 110, 1017-120.
- [3] Schnurbusch, T., Hayes, J., Sutton, T. 2010. Boron Toxicity Tolerance in Wheat and Barley: Australian Perspectives. *Breeding Science*, 60, 297-304.
- [4] Inal, A., Pilbeam, D. J., Gunes, A. 2009. Silicon Increases Tolerance to Boron Toxicity and Reduces Oxidative Damage in Barley. *Journal of Plant Nutrition*, 32(1), 112-128.
- [5] Türe, C., Bell, R.W. 2004. Plant Distribution and its Relationship to Extractable Boron in Naturally Occurring High Boron Soils in Turkey. *Israel Journal of Plant Science*, 52, 125-132.
- [6] Onthong, J., Yoajui, N., Kaewsichan, L. 2011. Alleviation of Plant Boron Toxicity by Using Water to Leach Boron from Soil Contaminated by Wastewater from Rubber Wood Factories. *Science Asia*, 37, 314-319.
- [7] Cervilla, L. M., Blasco, J. J., Rios, M. A., Rosales, E., Sánchez-Rodríguez, M. M., Rubio-Wilhelmi, L., Romero, L., Ruiz, J. M. 2012. Parameters Symptomatic for Boron Toxicity in Leaves of Tomato Plants. *Journal of Botany*, 1-17.
- [8] Brdar-Jokanović, M., Maksimović, I., Kraljević-Balalić, M., Zeremski-Škorić, T., Kondić-Špika, A., Kobiljski, B. 2013. Boron Concentration vs. Content as Criterion for Estimating Boron Tolerance in Wheat. *Journal of Plant Nutrition*, 36(3), 470-480.
- [9] Epstein, E. 1999. Silicon. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 50, 641-664.
- [10] Miwa, K., Kamiya, T., Fujiwara, T. 2009. Homeostasis of the Structurally Important Micronutrients, B and Si. *Current Opinion in Plant Biology*, 12(3), 307-311.
- [11] Ma, C.C., Li, Q.F., Gao, Y.B., Xin, T.R. 2004. Effects of Silicon Application on Drought Resistance of Cucumber Plants. *Soil Science Plant Nutrition*, 50, 623-632.

- [12] Güneş, A., Inal, A., Esra, G., Çoban, S. 2006. Silicon-Mediated Changes on Some Physiological and Enzymatic Parameters Symptomatic of Oxidative Stress in Barley Grown in Sodic-Boron Toxic Soil. *Journal of Plant Physiology*, 164(6) 807-811.
- [13] Ahmed, M., Hassen, F., Khurshid, Y. 2011. Does Silicon and Irrigation Have Impact on Drought Tolerance Mechanism of Sorghum. *Agricultural Water Management*, 98, 1808-1812.
- [14] Balakhnina, T.I., Matichenkov, V.V., Wodarczyk, T., Borkowska, A., Nosalewicz, M., Fomina, I.R. 2012. Effects of Silicon on Growth Processes and Adaptive Potential of Barley Plants Under Optimal Soil Watering and Flooding. *Plant Growth Regulation*, 1(67), 35-43.
- [15] Jia-Wen, W. U., Yu, S. H. I., Yong-Xing, Z. H. U., Yi-Chao, W. A. N. G., Hai-Jun, G. O. N. G. (2013). Mechanisms of enhanced heavy metal tolerance in plants by silicon: a review. *Pedosphere*, 23(6), 815-825.
- [16] Ma, J.F., Yamaji, N., 2005. Silicon Uptake and Accumulation in Higher Plants. *Plant Science* 11, 5
- [17] Epstein, E. 2009. Silicon: its manifold roles in plants. *Annals of Applied Biology*, 155(2), 155-160.
- [18] Etesami, H., Jeong, B. R. 2018. Silicon (Si): Review and Future Prospects on the Action Mechanisms in Alleviating Biotic and Abiotic Stresses in Plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147, 881-896.
- [19] Akcay, U. C., Erkan, I. E. 2016. Silicon induced Antioxidative Responses and Expression of BOR2 and Two PIP Family Aquaporin Genes in Barley Grown Under Boron Toxicity. *Plant Molecular Biology Reporter*, 34(1), 318-326.
- [20] Hoagland, D.R., Arnon, D.I. 1950. The Water-Culture Method for Growing Plants Without Soil. *California Agricultural Experiment Station*, 347, 1-32.
- [21] Smart, R.E., Bingham, G.E. 1974. Rapid Estimates of Relative Water Content. *Plant Physiology*, 53(2), 258-260.
- [22] Nanjo, T., Kobayashi, M., Yoshiba, Y., Kakubari, Y., Yamaguchi-Shinozaki, K., Shinozaki, K. 1999. Antisense Suppression of Proline Degradation Improves Tolerance to Freezing and Salinity in *Arabidopsis thaliana*. *FEBS Letters*, 461(3), 205-210.
- [23] Ohkawa, H., Ohishi, N., Yagi, K. 1979. Assay for lipid peroxides in animal tissues by thiobarbituric acid reaction. *Analytical Biochemistry*, 95(2), 351-358.
- [24] Lichtenthaler, H. K., Wellburn, A. R. 1983. Determinations of Total Carotenoids and Chlorophylls a and b of Leaf Extracts in Different Solvents. *Biochemical Society Transactions*, 11(5), 591-592.
- [25] Masood, S., Saleh, L., Witzel, K., Plieth, C., Mühling Karl, H. 2012. Determination of Oxidative Stress in wheat Leaves as Influenced by Boron Toxicity and NaCl Stress. *Plant Physiology and Biochemistry*, 56, 56-61.
- [26] Karabal, E., Yucel, M., Oktem, H.A. 2003. Antioxidant Responses of Tolerant and Sensitive Barley Cultivars to Boron Toxicity. *Plant Science*, 164(6), 925-933
- [27] Alpaslan, M., Gunes, A. 2001. Interactive Effects of Boron and Salinity Stress on the Growth, Membrane Permeability and Mineral Composition of Tomato and Cucumber Plants. *Plant and Soil*, 236(1), 123-128.
- [28] Gunes, A., Inal, A., Bagci, E. G., Coban, S., Sahin, O. 2007. Silicon Increases Boron Tolerance and Reduces Oxidative Damage of Wheat Grown in Soil With Excess Boron. *Biologia Plantarum*, 51(3), 571-574.
- [29] Gunes, A., Inal, A., Bagci, E. G., Coban, S. 2007. Silicon-mediated Changes on Some Physiological and Enzymatic Parameters Symptomatic of Oxidative Stress in Barley Grown in Sodic-B Toxic Soil. *Journal of Plant Physiology*, 164(6), 807-811.
- [30] Soylemezoglu, G., Demir, K., Inal, A., Gunes, A. 2009. Effect of Silicon on Antioxidant and Stomatal Response of Two Grapevine (*Vitis vinifera* L.) Rootstocks Grown in Boron Toxic, Saline and Boron Toxic-Saline Soil. *Scientia horticulturae*, 123(2), 240-246.
- [31] Reid, R. 2007. Update on Boron Toxicity and Tolerance in Plants. *Proceedings of the 3rd International Symposium on all of Plant and Animal Boron Nutrition*, 10-13 September, Wuhan, 83-90.
- [32] Eraslan, F., Inal, A., Pilbeam, D. J., Gunes, A. 2008. Interactive Effects of Salicylic Acid and Silicon on Oxidative Damage and Antioxidant Activity in Spinach (*Spinacia oleracea* L. cv. Matador) Grown Under Boron Toxicity and Salinity. *Plant Growth Regulation*, 55(3), 207.
- [33] Bakhat, H. F., Bibi, N., Zia, Z., Abbas, S., Hammad, H. M., Fahad, S., Ashraf, M. R., Shah, G. M., Rabbani, F., Saeed, S. 2018. Silicon Mitigates Biotic Stresses in Crop Plants: a review. *Crop Protection*, 104, 21-34.
- [34] Etesami, H., Jeong, B. R. 2018. Silicon (Si): Review and Future Prospects on the Action Mechanisms in Alleviating Biotic and Abiotic Stresses in Plants. *Ecotoxicology and environmental safety*, 147, 881-896.

A Comparative Study: Blended Cements Containing Analcime and Clinoptilolite

Yasemin AKGÜN *1 

¹Ordu University, Vocational School of Technical Sciences, Construction Department, 52200, Ordu

(Alınış / Received: 04.09.2019, Kabul / Accepted: 11.09.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Keywords

Analcime,
Clinoptilolite,
Heat of hydration,
Setting times,
Strength,
Zeolite

Abstract: The demand to blended cements is increasingly widespread due to clean environment and energy saving. In the future, this demand will not be met by currently additives on the market. For this reason, alternative additives will always be needed. The aim of this study is to provide a contribution for additive variety used in sustainable blended cement productions. Therefore, in this study, natural zeolite type clinoptilolite (C) which is widely used in blended cement production and different natural zeolite type analcime (A) are compared. These zeolites are natural pozzolans with volcanic tuff origin. Firstly, pozzolanic activities, mineralogical structures, physical and chemical properties of zeolites were determined. And then, the heat of hydration, setting times and compressive strength tests were performed on samples prepared by using Portland cement (PC) and natural zeolite blended cements. The replacement ratios of zeolites used in test samples are 0, 10, 30 and 50% of Portland cement weight. According to results of pozzolanic activity tests, the compressive strengths of lime-zeolite (pozzolan) mixtures were determined as 6.30MPa for analcime and 9.02MPa for clinoptilolite. The heats of hydration of blended cements containing analcime were lower than that of blended cements containing clinoptilolite and that of Portland cement at all replacement ratios. The setting times of blended cements containing analcime were determined as shorter than that of blended cements containing clinoptilolite and that of Portland cement. The compressive strengths of mortars containing analcime blended cements were slightly higher than that of mortars containing clinoptilolite blended cements. The optimum strength values of mortars containing both zeolite blended cements were obtained at 10% replacement ratio. According to the results obtained from the study, analcime exhibits similar properties to clinoptilolite. In some cases, due to these similar properties, analcime may be an alternative additive to clinoptilolite which is widely used in blended cement industry.

Karşılaştırmalı Bir Çalışma: Analsim ve Klinoptilolit İçeren Katkılı Çimentolar

Anahtar Kelimeler

Analsim,
Klinoptilolit,
Hidratasyon ısısı,
Priz süreleri,
Dayanım,
Zeolit

Özet: Temiz çevre ve enerji tasarrufu nedeniyle katkıli çimentolara olan talep, giderek yaygınlaşmaktadır. Gelecekte, bu talep piyasadaki katkı maddeleri tarafından karşılanamayacaktır. Bu nedenle, alternatif katkı maddelerine her zaman ihtiyaç duyulacaktır. Bu çalışmanın amacı, sürdürülebilir katkıli çimento üretiminde kullanılan katkı çeşitliliğine bir katkı sağlamaktır. Bu nedenle, bu çalışmada, katkıli çimento üretimlerinde yaygın olarak kullanılan doğal zeolit tipi klinoptilolit (K) ve farklı doğal zeolit tipi analsim (A) karşılaştırılmıştır. Bu zeolitler volkanik tüf kökenli doğal puzolandırılar. Öncelikle, zeolitlerin puzolanik aktiviteleri, mineralojik yapıları, fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlendi. Ardından Portland çimentosu (PC) ve doğal zeolit katkıli çimentolar kullanılarak hazırlanan numuneler üzerinde hidratasyon ısısı, priz süreleri ve basınç dayanımı testleri gerçekleştirildi. Test numunelerinde kullanılan zeolitlerin yer değiştirme oranları Portland çimentosu ağırlığının 0, 10, 30 ve %50' sidir. Puzolanik aktivite testlerinin sonuçlarına göre, kireç-zeolit (puzolan) karışımlarının basınç dayanımları analsim için 6.30 MPa ve klinoptilolit için 9.02 MPa olarak belirlendi. Analsim içeren katkıli çimentoların hidratasyon ısıları, tüm yer değiştirme oranlarında, klinoptilolit içeren katkıli çimentolardan ve Portland çimentosundan daha düşüktür. Analsim içeren katkıli çimentoların priz süreleri klinoptilolit içeren katkıli çimentolardan ve Portland çimentosundan daha kısa olarak belirlendi. Analsim katkıli çimentolar içeren harçların basınç dayanımı, klinoptilolit katkıli çimentolar içeren harçlardan biraz daha yüksektir. Her iki zeolit karışimli çimento içeren harçların optimum dayanım değerleri %10 yer değiştirme oranında elde edilmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, analsim klinoptilolite benzer özellikler sergilemektedir. Bazı durumlarda, bu benzer özelliklerden dolayı, analsim çimento endüstrisinde yaygın olarak kullanılan klinoptilolite alternatif bir katkı maddesi olabilir.

1. Introduction

Cement is a building material that needs to environmental (less CO₂ emissions) and economical (less energy) solutions due to its production techniques [1]. The easiest solution of this problem is to produce blended cement by using additive materials. Zeolites that have pozzolanic property are one of these additives. Zeolites include more than forty minerals types which naturally occur. Clinoptilolite, analcime, heulandite, chabazite and mordenite are the most common types of natural zeolite minerals on the earth [2]. Clinoptilolite which is the most valuable mineral of zeolite group is commonly used in blended cement productions. Therefore, there are many studies on clinoptilolite. But, although the analcime is known as second valuable zeolite mineral after from clinoptilolite. There are a limited number of detailed and comparative studies on analcime. For example, Özen et al., [3] examined the pozzolanic action of five natural zeolite rich materials (three different clinoptilolite, one each mordenite and analcime) obtained from Turkey. The effectiveness of the pozzolanic action was monitored by XRD and FTIR analyses on zeolite samples. The blended cements with the five zeolite rich rocks were prepared and the compressive strengths were measured as a function of the curing time. The researchers reported that clinoptilolite rich rocks gave the best results with respect to pozzolanic action. Cobzaru et al., [4] studied the kinetics of the ion exchange process with Cu²⁺ ions on clinoptilolite and analcime-based zeolites with particle size within 0.5-0.6 mm at different temperatures. The results indicated that the optimum temperature favors the sorption process of zeolites with Cu²⁺ ions. Akgün et al., [5] determined the pozzolanic activity of analcime which is the natural zeolite mineral and investigated how the setting time and volume expansion parameters of the blended cement will be affected when used analcime in blended cement production. They found that the obtained results were within the limit values of standards. Akgün in another study [6] defined some properties for analcime and clinoptilolite such as fineness, density, chemical-physical property, mineralogical structure, pozzolanic activity and abrasion. They announced that analcime has the potential to be an alternative to clinoptilolite which is more widely used in cement productions. According to these studies, The more detailed and comparative studies should be performed for analcime with similar properties to clinoptilolite.

The clinoptilolite is a natural zeolitic mineral with chemical formula (Na₃K₃)(Al₆Si₃₀O₇₂)₂₄H₂O, which is rich in silica and contains alkali and earth alkaline cations. On the other hand, analcime is a feldspathite mineral with a very large amount of hydrated sodium aluminosilicate (Na(AlSi₂O₆).H₂O) in its structure. Also, the natural zeolites formed by

the alteration of the vitric pyroclastic deposits are more reactive materials than the fly ash and furnace slags between mineral additives [7]. It is known that they show considerable pozzolanic activity despite their distinct crystalline structure [8]. Zeolites contribute to the formation of cement-like hydrated products during the hydration of cement and to Ca(OH)₂ consumption occurred during the hydration process [9,10].

Generally, some of the studies on zeolites are presented below. Kocak et al., [11] reported that as the replacement ratio of zeolite increases, the water demand of cement paste increases. This increment is explained by the micro gaps in zeolite and its high specific surface area. In another study, Kocak et al., [12] investigated the effect of the surface properties of Portland cement, diatomite and zeolite on the performance of concrete composites. In their study, reference (Portland cement), 10-20% diatomite, 10-20% zeolite, 5+5%-10+10% diatomite and zeolite were substituted for Portland cement. Ultrasonic pulse velocity, capillary water absorption and compressive strength tests were performed on the hardened concrete for 28, 56 and 90 days. As result, they identified that both the zeolite and diatomite substitution has a positive effect on the performance of concrete. Gerengil et al., [13] assessed the electrochemical impedance of reinforcing steel in concrete containing diatomite and zeolite exposed to sodium chloride. They were declared that reinforcement in the reference concrete was the most corroded compare to concretes containing zeolite and diatomite. Perraki et al., [14] used zeolite as replacement material in the blended cement. According to test results, all zeolite blended samples were not exceed early age compressive strength values of Portland cement. But, they were exceed the 28 and 90 days strength values. In another study on the samples with clinoptilolite content of 5, 10, 20 and 40% of Portland cement weight. Yilmaz et al., [15] obtained the highest compressive strength in 20% zeolite blended cement. Ramezaniyanpour et al., [16] determined that strengths of concretes contained 15% natural zeolite were almost similar to or slightly lower than that of reference concretes. In a study carried out by Canpolat et al., [17] it was determined that early age compressive strength of concretes containing 15% zeolite blended cement increased. Uzal et al., [18] stated out that the pozzolanic activity of clinoptilolite is higher than silica fume and fly ash. Caputo et al., [19] studied on blended cements prepared by mixing together ordinary Portland clinker to investigate the pozzolanic activity of zeolites. And, pozzolanic activity was demonstrated to depend on zeolite structure. Mertens et al., [20] studied the pozzolanic reaction between portlandite and different types of nearly pure natural zeolites. They determined that finer grain sizes or higher specific surface areas of

pozzolans yield a higher short-term pozzolanic activity and mainly the external surface area are important for zeolites. Liguori et al., [21] evaluated the feasibility of some widespread zeolite rich tuffs as pozzolanic material for manufacturing blended cements by chemical and mechanical characterization. Mechanical characterization was carried out by measuring compressive strength of blended mortars after 28-day curing. The good pozzolanic behaviour proved by all the tuffs, coupled with their low cost, makes very promising the use of zeolitic tuffs for the production of eco-sustainable blended cements. Jonatka et al., [22] tested sulphate resistance and passivation ability on the mortars containing zeolite. The increased sulphate resistance of pozzolan cement relative to that of PC was found. Steel was not corroded in the mortars made with pozzolan cement containing up to 35% of zeolite. They said that steel was protected against corrosion by this pozzolan cement in the same measure as the reference PC. Karakurt et al., [23] studied about using natural zeolite (clinoptilolite) as an aggregate and bubble-generating agent in autoclaved aerated concrete (AAC) production. They were experimentally investigated effects of particle size, replacement amount (25, 50, 75 and 100%) and curing time on the AAC properties. They were found that usage of natural zeolite, especially with a coarser particle size, has beneficial effect on the physical and mechanical properties of AAC. Bilim [24] presented a study of the properties and behavior of cement mortar with clinoptilolite. In the study, six mortar mixtures were prepared by replacing the Portland cement with 0, 5, 10, 15, 20 and 30% clinoptilolite by weight. Test results showed that compressive and flexural strength of the mortars containing clinoptilolite were higher than the control mixture. Uzal and Turanlı [25] investigated the properties and hydration characteristics as well as paste microstructure of blended cements containing 55% by weight zeolitic tuff composed mainly of clinoptilolite mineral.

In this study, i) pozzolanic activities of analcime and clinoptilolite, ii) mineralogical structures, physical and chemical properties of blended cements, iii) heat of hydration developments of blended cements containing clinoptilolite and analcime iv) compressive strengths of mortars containing analcime and clinoptilolite blended cements were investigated. The aim of these investigations is to compare between blended cements containing analcime which is potential mineral additive and blended cements containing clinoptilolite which is commonly used. The other comparison in this study is made between blended cements and Portland cement. After these comparisons in the study, it is aimed to contribute to additive variety in the market with preliminary tests on analcime that is natural and local pozzolan.

2. Materials and Methods

The natural zeolite minerals, clinoptilolite and analcime, were replaced by Portland cement. The analcime (A) and clinoptilolite (C) which are natural zeolites type were obtained from Ordu/Perşembe and Manisa/Gördes regions of Turkey, respectively. The cement used in tests was CEM I 42.5 R type of Portland cement (PC) produced in accordance with EN 197-1 [26]. The PC was obtained from Unye Cement Company. In pozzolanic activity tests and strength tests of mortars, CEN (the European Committee for Standardization) standard sand in accordance with EN 196-1 [27] was used. In lime-pozzolan mixtures, slaked lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) was used as specified in TS 25/T1 [28]. It was used melamine-based modified polymer superplasticizer (at 1, 1.5 and 2% ratios) complying with EN 934-2 [29] by adding to mixture water to recover of adverse effect on mortar consistency of natural zeolites. In production of all samples, the water that does not contain organic substances, harmful minerals or salts was used. Two different natural zeolite (analcime and clinoptilolite) samples were obtained by finely grinding in a ball mill so as to provide approximately 70% passing value through 45 μm sieve. The amounts of zeolites used in mixtures were 0 (none), 10 (low), 30 (medium) and 50 (high)% of cement weight. The samples were produced with the labels PC, A10, A30, A50, C10, C30, C50 for blended cement mixtures and MPC, MA10, MA30, MA50, MC10, MC30 MC50 for mortars. Density-specific surface (Blaine) of natural zeolites and cements were determined according to EN 197-1 and EN 196-6 [30], respectively. The tests for determinations of pozzolanic activities of natural zeolites were made by mechanical test method which is determined with average compressive strengths of lime-pozzolan mixtures in accordance with TS 25/T1. Chemical composition of zeolites was determined by X-ray fluorescence (XRF) analysis. This analysis was carried out by using desktop XRF (EDXRF) device as percentage (%) with loss of ignition (LOI) amount on samples prepared as pellet in laboratory of "General Directorate of Mineral Research And Explorations" coded as "MTA". X-Ray Diffraction (XRD) analysis was performed to determine mineralogical composition of zeolites. This analysis was performed using a "Bruker D8 Advance" diffractometer (with $\text{CuK}\alpha$ -radiation and Ni filter) at 40 kV and 40 mA. The samples were scanned from 2θ , 2 to 45°, at a scanning speed of 2°/min. The images for microstructure of zeolites were obtained using a Scanning Electron Microscope (SEM) that is brand of Hitachi, model of SU 1510 with EDX-(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) sensor in "Ordu University, Central Research Laboratory" coded as "ODUMARAL". For SEM investigations, it was made gold plating to provide conductivity on zeolite samples which have fineness used in the study. For this, the surface of sample on the carbon

band of the gold plating device (sputter) was plated with gold at a thickness of approximately 10-20nm with 20-30 mA. Mortar samples were prepared by applying the standard mixing, molding and curing procedures stated in EN 196-1. Samples were prepared in laboratory environment where temperatures are $20\pm 2^\circ\text{C}$ and relative humidity is $60\pm 5\%$. The sand-to-cement ratio of mortars was constantly 3. The water-to-cement ratio of mortars was constantly 0.5. The flow values of mortar mixtures are about 150 ± 20 mm. The compressive strengths of mortars were determined by 50 mm cubes at 2, 7 and 28 days. The compressive strength developments of mortars were carried out in accordance with the EN 196-1. Also, determinations of the normal consistency and setting times, volume expansion values of blended cements (containing natural zeolite at different ratios) and Portland cement were carried out in accordance with the EN 196-3 [31] by using Vicat and Le Chatelier test sets. In this study, the tests for heats of hydration and hydration rates determinations were made in accordance with CEN/TR 16632 [32]. The heat of hydration determination was carried out with TAM AIR Isothermal Calorimeter at 20°C constant temperature and 0.5 water/cement ratio on the

samples prepared at the determined mixture ratios. The results obtained from the test series were compared amongst themselves and with each other.

3. Results and Discussions

3.1 Some properties of Portland cement, blended cements and natural zeolites

Some properties of Portland cement (PC), blended cements and natural zeolites are given Tables 1-3. The differences at chemical/mineralogical structure effect to densities of zeolites. The densities of clinoptilolite and analcime are 32.37% and 26.92% lower than PC, respectively. The specific surface areas of clinoptilolite and analcime are 27.07% and 48.91% higher than PC, respectively. This situation depends on mineral structure, porosity and fragilment properties of zeolites. The cumulative passing (%) of 45 μm sieve for Portland cement, clinoptilolite and analcime are 67.11%, 68.64% and 70.80%, respectively. The densities of blended cements have decreased with increasing of zeolite ratios. The fineness of blended cements containing zeolite has increased with increasing of zeolite ratios (Fig. 1).

Table 1. Chemical composition, physical and mechanical properties of Portland cement (PC)

Chemical composition	(wt.%)	Physical and mechanical properties of Portland cement			
SiO ₂	19.53	Density, (g/cm ³)	3.12	Clinker sample (%)	
Al ₂ O ₃	5.33	Initial set, (h)	2.50	C ₃ S	54.94
Fe ₂ O ₃	3.56	Final set, (h)	4.15	C ₂ S	18.52
CaO	62.26	Volume expansion, mm	2.00	C ₃ A	8.39
MgO	0.99	Specific surface (Blaine) (cm ² /g)	3210	C ₄ AF	11.26
SO ₃	3.02	The compressive strengths (MPa)			
Na ₂ O	0.95		2 days	7 days	28 days
K ₂ O	0.73		32.30	44.60	53.00
Loss of ignition	3.06	Over sieve (%)	45 μm	90 μm	200 μm
			32.89	12.15	2.73

Table 2. Physical properties of blended cements

Physical properties		PC	C10	C30	C50	A10	A30	A50	
Specific surface	(cm ² /g)	Blaine	3210	3408	3664	3898	3752	3918	4449
fineness									
Density, (g/cm ³)			3.12	2.75	2.72	2.46	2.79	2.75	2.71

Table 3. Physical properties and chemical compositions of natural zeolites

Chemical composition	Clinoptilolite (wt.%)	Analcime (wt.%)	Physical properties		
SiO ₂	64.70	46.71	Clinoptilolite		
Al ₂ O ₃	11.21	17.24	Density, (g/cm ³)	2.11	Analcime
Fe ₂ O ₃	1.38	9.21	Blaine fineness (cm ² /g)	4079	4780
CaO	2.08	3.03	Over sieve (%)		
MgO	0.79	5.29			
Na ₂ O	0.38	4.84	45 μm	31.36	29.20
K ₂ O	3.78	4.08	90 μm	11.51	9.80
Loss of ignition	11.80	7.00	200 μm	2.57	2.15

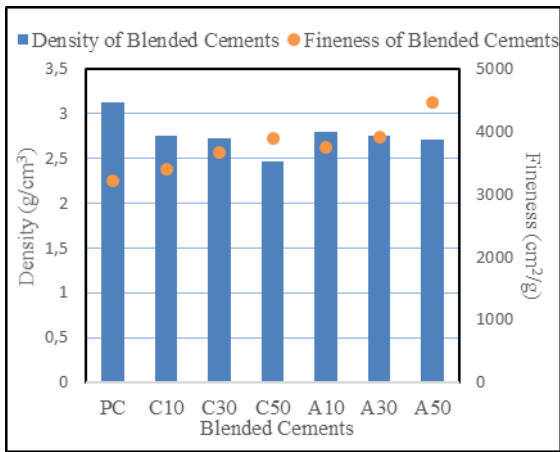


Figure 1. The density-fineness for blended cements

3.2. Pozzolanic activity of natural zeolites

The pozzolanic activity of natural zeolites depends on their chemical and mineralogical composition. Pozzolans are defined as materials with silica and alumina. The SiO_2 and Al_2O_3 contents of natural zeolites react with calcium hydroxide released during the hydration of cement and convert it into CSH (Calcium-Silicate-Hydrate) gels and aluminates. Thus, due to the microstructure of hardened cement, strength of mortar/concrete is improved and the mortar/concrete becomes more impermeable [33]. In TS 25/T1, the pozzolanic activity test is defined as a characteristic determined in terms of compressive strength of mortar obtained by mixing natural pozzolan, water, standard sand and calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). The amounts of materials required to prepare three test samples for tests on pozzolanic activity are given in Table 4. Pozzolanic activity values of natural zeolites are given Table 5. According to Table 5, in TS 25/T1, one of the conformity criterias for pozzolans is the 7 days compressive strength of samples prepared with lime-pozzolan mixture. The limit value of the compressive strength is at least 4 MPa. In tests performed for pozzolanic activity, the average compressive strength values for the lime-zeolite (pozzolan) mixture samples were determined as 6.30 MPa for analcime and 9.02 MPa for clinoptilolite. It has also been emphasized that the sum of $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ in TS 25 should be at least 70% by mass. The value of this total was found to be 73.16% for analcime and 77.3% for clinoptilolite. At the same time, the specific surfaces of the pozzolans should be greater than $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$. The specific surfaces of pozzolans which are used in this study were found to be $4780 \text{ cm}^2/\text{g}$ for analcime and $4079 \text{ cm}^2/\text{g}$ for clinoptilolite. It is seen that, the finenesses of natural zeolites are higher than that of Portland cement. And also, the contents of silica and alumina are above of 70%. Due to the this values, the reaction which is between pozzolan and lime is increased. It is thought that, this situation is caused an increment at the value of pozzolanic activity. The results show that the

zeolites used in the study have an usable potential as a pozzolan.

3.3. Mineralogical analysis of natural zeolites

The results of mineralogical analysis of natural zeolites are given below. XRD diffraction patterns and SEM images of zeolites are presented Figs. 2-5. The clinoptilolite sample was obtained from Gördes Zeolite Company. The analcime sample was obtained from Ordu-Perşembe region of Turkey. The main component in the sample (>50%) is "clinoptilolite" that is a zeolite group mineral and is a member of hoylandite-clinoptilolite isomorphous series. The ratio of clinoptilolite in the sample is 80-85%. Clinoptilolite (Silicate-Zeolite Group Mineral) (80-85%), Opal-CT (Opal-Kritobalite/Tridimite) (Silicate-Silice Group Mineral) (10-15%), Quartz (Silicate-Silice Group Mineral) (% <2%), Feldspar (Na and K-Feldspat) (Silicate-Feldspate Group Mineral) (<2%), Illite-Mica (Silicate-Clay-Mica Group Mineral) (% <5). As other minerals; opal-CT is a certain rate, illite mica, quartz and feldspar are low and trace rates. According to the mineral ratios at the mineralogical composition results determined by the X-ray diffraction analysis (XRD) of clinoptilolite sample, the sample is characterized by zeolite industrial raw material. The analcime rock is a vitric tuff and consists of glass splinters and crystal components. Glass splinters are converted to zeolite and chlorite which are heavily altered. Crypto crystalline silica formations are present in binding material. The crystalline constituents are composed of heavily fragmented augite (pyroxene) and very little biotite. Opaque minerals are present in less than 5% of the rocks and they are in the form of amorphous crystals. The rock is heavily affected by alteration and chloritization and zeolite are common. Very little carbonation has been detected and is not widespread. Silicification was detected in binding material. When the diffractograms and SEM images of zeolites are examined, as seen that zeolites contain analcime and clinoptilolite as dominant minerals. They have crystal structure. The similar microstructure formation is seen at the same magnification of the SEM images of zeolites.

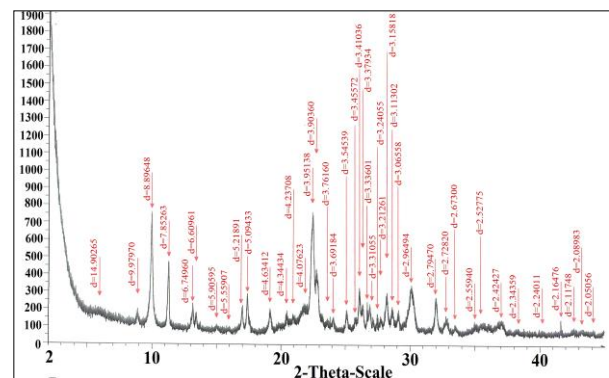


Figure 2. XRD patterns of clinoptilolite (Gördes Zeolite Company)

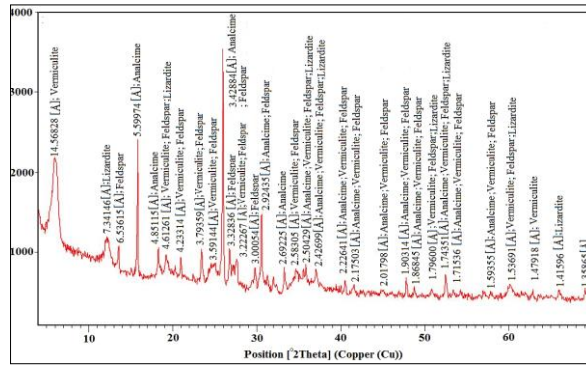


Figure 3. XRD patterns of analcime (MTA)

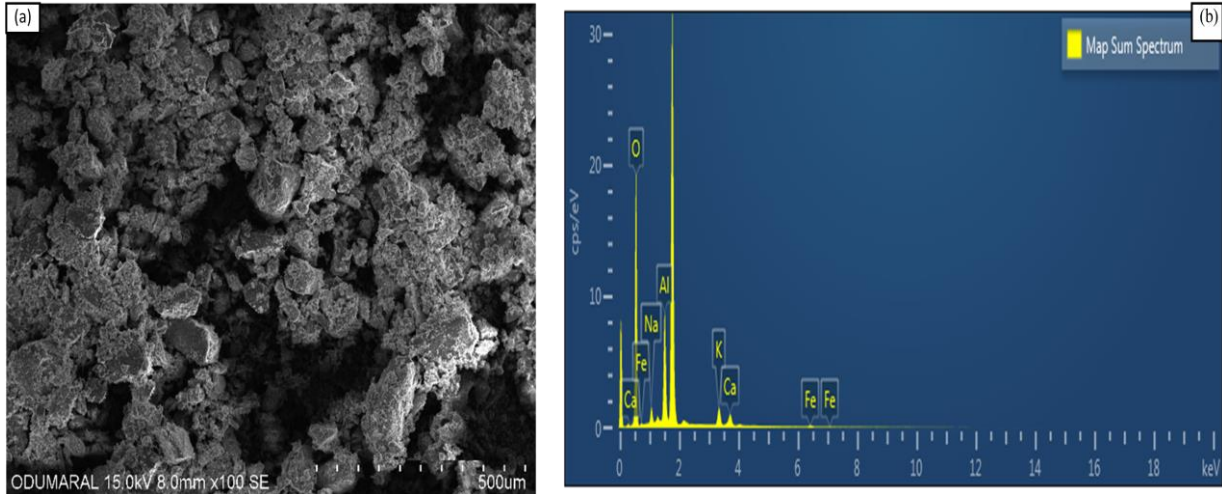


Figure 4. SEM image (a) and EDS (b) of clinoptilolite sample

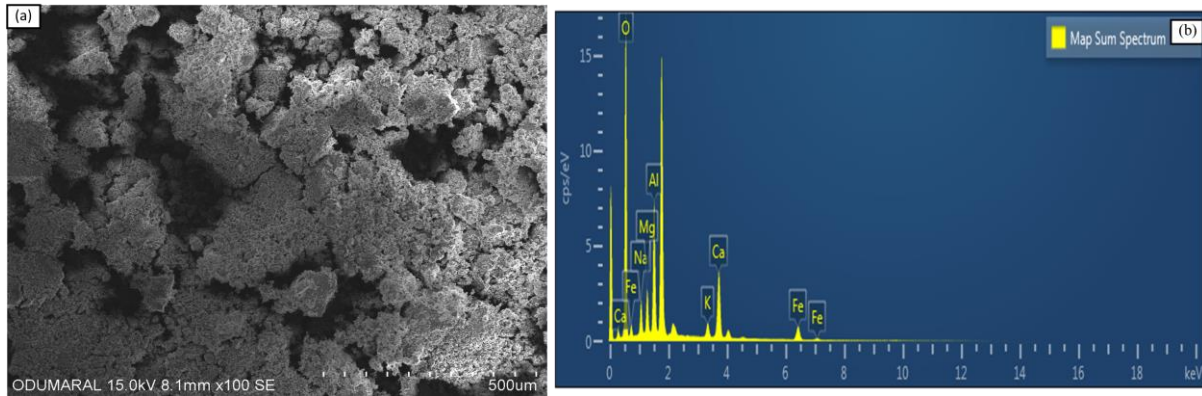


Figure 5. SEM image (a) and EDS (b) of analcime sample

3.4. The water demand, setting times and volume expansion of cements

The water demands (water/binder ratio for normal consistency), setting times and volume expansion values of all cements are given in Table 6. As seen in the Table 6, the water demands of blended cements containing natural zeolites increased with increasing of replacement ratio due to their fineness and micropores inherently found in their structures. It has been found that initial and final setting times of blended cements containing natural zeolites were shorter than that of Portland cement due to the increase of amount of zeolite content. Actually, according to expected situation in the literature,

setting times should be extended with increasing of replacement ratio and with decreasing in the amount of Portland cement. Probably, this adverse case depends on the decrease of cement paste consistency due to continuous water adsorption of zeolite particles after the preparation of cement paste. There are such behaviors of some natural pozzolan for blended cements in literature [34-35]. The amount of natural zeolite in the cement directly affected the volume expansion. As the ratio of natural zeolite increased, the volume expansion values also increased. The volume expansion values of blended cements containing analcime were found to be higher than that of blended cements containing clinoptilolite. Accordingly, it has been

determined that the setting times and volume expansion values of all blended cements containing natural zeolite considered in this study are within limits in EN 197-1.

3.5. Heats of hydration of blended cements

The hydration reactions occur when water is added to the cement. This reactions are mostly exothermic. That is, the reactions generate heat. The amount of heat and the releasing rate of heat can create a inconvenient situation. The rate at which the heat of hydration is released depends on the rate of chemical reactions between water and cement components. And, the most important factor affecting hydration is time. We can get by monitoring heat values and the its releasing rate at which heat is evolved using a technique called conduction calorimetry. The heat evolution graphs obtained from results of calorimeter measurements are shown in Figs. 6-11. At the graphs, the heat of hydration (cal/g) refers to the heat value released by one gram of cement at a defined time during the hydration of the cement. The hydration rate (mW/g) refers to the releasing rate of heat resulted from hydration reactions. The results obtained from

the test series were compared amongst themselves and with each other by using maximum values. According to the results obtained from performed tests on cements, the heat of hydrations (cal/g) of blended cements (A10, A30, A50, C10, C30 and C50) are 5%, 12%, 30%, 5%, 6% and 30% are lower than that of Portland cement, respectively. The hydration rates (mW/g) of blended cements (A10, A30, A50, C10, C30 and C50) are 0%, 24%, 30%, 0%, 22% and 40% lower than that of Portland cement, respectively. If it is compared with each other of zeolites, the decline at heat of hydration of analcime blended cement was higher than that of clinoptilolite blended cement for 30% replacement ratio. The decline of heat of hydration eliminates adverse effects such as irregular internal stress distribution, shrinkage and crack formation caused by heat released during hydration of cement. As replacement ratio increases, the heat of hydration and hydration rate of blended cements containing zeolite are lower than that of Portland cement. Because, zeolite blended cements consist less clinker and zeolites have water in their microstructural pores. The results of the calorimetric measurements for blended cements in the study are consistent with the literature [36-38].

Table 6. The water demands, setting times and volume expansion values of all cements

Cements		PC	C10	C30	C50	A10	A30	A50
Water demand (%)		30	36	39	42	32	34	36
Setting times (Vicat)	Initial (h)	2.83	2.66	2.42	2.33	2.25	2.00	1.92
	Final (h)	4.25	4.00	3.75	3.00	3.50	3.25	2.75
Volume expansion (mm)		2.00	3.00	4.50	5.00	4.50	6.50	7.50

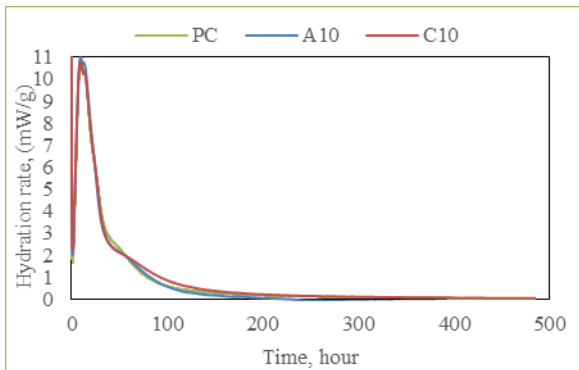


Figure 6. Hydration rate-time graph (A10, C10)

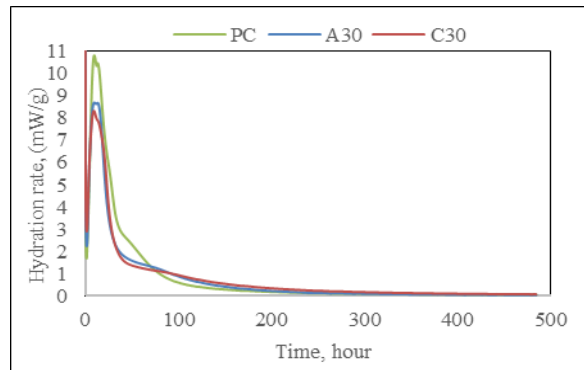


Figure 8. Hydration rate-time graph (A30, C30)

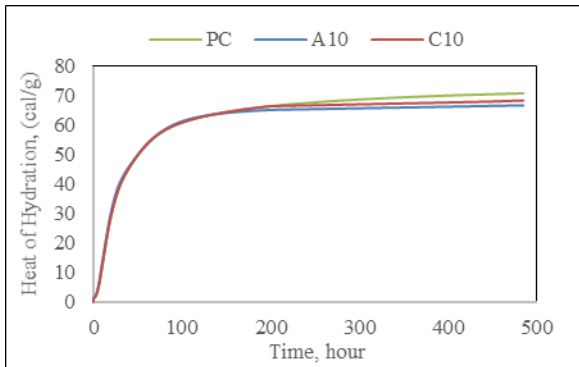


Figure 7. Heat of hydration-time graph (A10, C10)

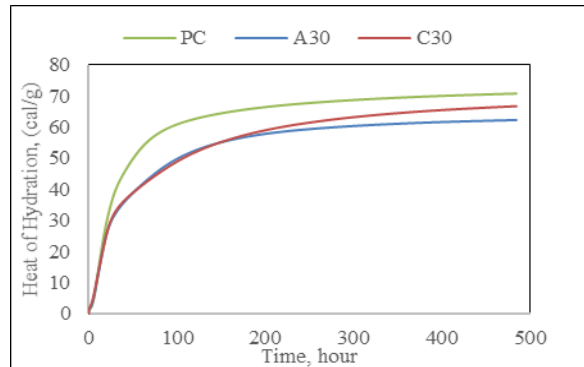


Figure 9. Heat of hydration-time graph (A30, C30)

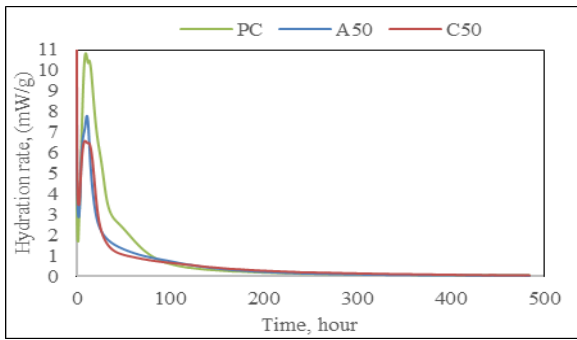


Figure 10. Hydration rate-time graph (A50, C50)

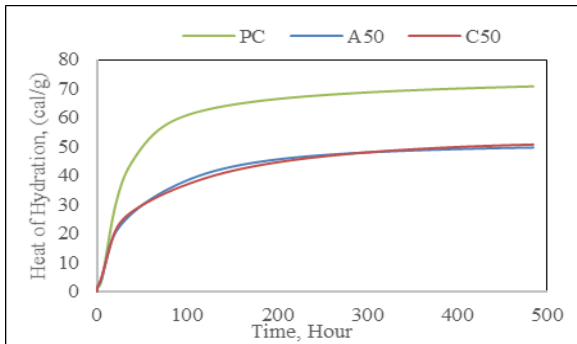


Figure 11. Heat of hydration-time graph (A50, C50)

3.6. The compressive strengths of mortars

The amounts of materials required to prepare of mortar samples are given in Table 7. The average compressive strength development (MPa) and density (g/cm³) of cement mortars are given in Table 8. The average compressive strength and density for mortars are illustrated in Figs. 12. As seen from Table 8 that the compressive strengths of mortars containing analcime blended cements were slightly higher than that of mortars containing clinoptilolite blended cements. Because, the specific surface area of analcime was a little higher than that of clinoptilolite. Due to the low densities of both natural zeolite additive type, the densities of mortars containing blended cements decrease with increasing of replacement ratio. The zeolite additives affected the

fresh behaviors of blended cement pastes but they did not have significant effect on compressive strengths of mortars. It is possible to explain the cause of this situation as follows. As known that pozzolans sometimes decelerate the rate of strength development of the sample depending on the structure of the used pozzolan. But, in later ages, the strength increases by recovering with through additional binders due to pozzolanic activity [14, 39, 40]. There are many studies about long-term strength improvements of zeolites in the literature. Some of these are given below. Canpolat et al., [17] investigated the effects of zeolite as Portland cement replacement materials on the properties of cement. In the study, the compressive strengths of cement mixtures containing zeolite (with 5, 10, 15, 20, 25, 30 and 35%) were determined at 2, 7, 28 and 90 days. It was seen that the strengths of mixtures at 90 days were higher than that of mixtures at 28 days with the range 6-22% various ratios due to amount of replacement. Ahmadi et al., [41] evaluated the effectiveness of zeolite in mechanical and durability properties of concrete and also compared with other pozzolanic admixtures such as silica fume and fly ash. Based on results of the study, the compressive strengths of concretes containing 15% zeolite blended cements improved at 28 days. And, even the compressive strengths of concretes containing 15% zeolite blended cements gradually increased to strengths of concretes prepared with silica fume replacements (10-12.5%) at 90 days. Considering studies in the literature and similar findings of zeolites used in the study it is an expected result that it will be increase of compressive strengths of mortars at longer-term tests in samples of present study. The optimum strength values of mortars containing both analcime and clinoptilolite blended cements were obtained at 10% replacement ratio. The compressive strengths of mortars at 28 days decrease at 30 and 50% replacement ratio. This situation is a result of decreasing in the amount of cement with increasing of replacement ratio.

Table 7. The amount of material for mortar

Components	Replacement ratio (%)			
	0 (none)	10 (low)	30 (medium)	50 (high)
Sand (g/cm ³)	1350	1350	1350	1350
Cement (g/cm ³)	450	405	315	225
Natural zeolite (g/cm ³)	-	45	135	225
Water (g/cm ³)	225	225	225	225
Plasticizer (%)	-	1	1.5	2

Table 8. The average compressive strength and density of mortars

Cement Mortars	MPC	MC10	MC30	MC50	MA10	MA30	MA50
Density (g/cm ³) for cubes (28 days)	2.42	2.14	2.11	1.91	2.16	2.13	2.10
Standard deviations	1.720	1.711	1.731	1.610	1.522	1.625	1.497
Ave. comp. strengths (MPa) (2 days)	36.83	29.79	21.11	11.80	41.84	28.84	12.63
Standard deviations	1.679	1.742	1.558	1.521	1.733	1.589	1.797
Ave. comp. strengths (MPa) (7 days)	45.35	42.00	27.56	14.35	45.64	35.49	20.04
Standard deviations	1.765	1.595	1.496	1.644	1.565	1.553	1.966
Ave. comp. strengths (MPa) (28 days)	54.96	50.79	41.08	24.97	52.72	41.96	25.52
Standard deviations	1.831	1.757	1.663	1.942	1.790	1.583	1.834

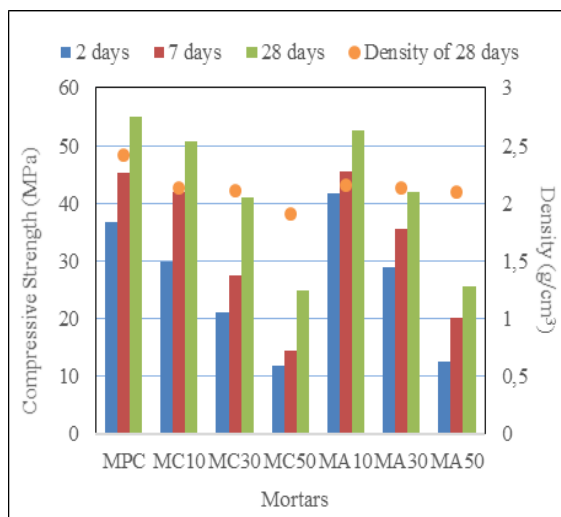


Figure 12. Compressive strength-density of mortars

4. Conclusions

- The water demand of blended cements containing natural zeolite with increasing of replacement ratio linearly increased due to micropores inherently found in their structures. The setting times of blended cements containing natural zeolites were shorter than that of Portland cement. As the ratio of natural zeolite increased, the volume expansion values also increased.
- The heats of hydration of blended cements containing both natural zeolite decreased at all replacement ratio. But, the decline at heat of hydration of analcime blended cement was higher than that of clinoptilolite blended cement for 30% replacement ratio.
- The compressive strengths of mortars containing analcime blended cements were slightly higher than that of mortars containing clinoptilolite blended cements at all replacement ratio. The optimum replacement ratio for compressive strengths of mortars containing both analcime and clinoptilolite blended cements was 10%.
- The results of the present study carried out with preliminary tests should be supported by strength and durability tests for later ages.
- In summary, the analcime have similar positive properties to clinoptilolite such as high silica-alumina content, mineralogical structure, setting times, volume expansion, low density, filler effect, high pozzolanic activity, low heat of hydration and compressive strengths of mortar. Therefore, due to these similar properties, natural zeolite analcime has an usage capacity like clinoptilolite which is more widely used in sustainable cement productions.

Acknowledgments

This study was funded by the Scientific Research Project Unit of Ordu University under Project No: TF-1521. The author would like to thanks to Laboratories of General Directorate of State Hydraulic Works, Laboratories of General Directorate of Mineral Research And Explorations, Gördes Zeolite and Votorantim Cement companies.

References

- [1] World Business Council for Sustainable Development 2011. Cement Industry Energy and CO2 Performance-Getting the numbers right, The cement sustainability initiative report.
- [2] Karakaya, N., Karakaya, M. Ç. and Temel, A. 2013. Mineralogical and chemical properties and the origin of two types of analcime in SW Ankara, Turkey. *Clay Clay Min*, 61(3), 231-257.
- [3] Cobzaru, C., Inglezakis, V. 2012. Mathematical modeling of sorption process of Cu²⁺ ions on analcime and clinoptilolite. *Environ Eng Manag J*, 11(11), 2059-2063.
- [4] Özen, S., Goncuoğlu, M. C., Liguori, B., De Gennaro, B., Cappelletti, P., Gatta, G. D., Lucolano, F., Colella, C. 2016. A comprehensive evaluation of sedimentary zeolites from Turkey as pozzolanic addition of cement-and lime-based binders. *Constr Build Mater*, 105, 46-61.
- [5] Akgün, Y., Yazıcıoğlu, Ö.F. 2017. Determination of pozzolanic activity and setting times of analcime. *Ordu University J Sci Technol*, 7(1), 135-147.
- [6] Akgün, Y. 2017. Determination of pozzolanic activity for using natural zeolite analcime in sustainability additive cement products. *Periodicals of Eng and Natural Sciences*, 5(2), 187-193.
- [7] Inglezakis V.J., Zorpas A. A. 2012. Handbook of natural zeolites. Bentham Science Publishers; ISBN 978-1-60805-446-6 (e-book).
- [8] Ortega, E. A., Cheeseman, C., Knight, J., Loizidou, M. 2000. Properties of alkali-activated clinoptilolite. *Cement and Concrete Research*, 30, 1641-1646.
- [9] Wang, Sh., Peng, Y. 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156, 11-24.
- [10] Trnı'k, A., Scheinherrova', L., Medved, I. Cerny, R. 2015. Simultaneous DSC and TG analysis of high-performance concrete containing natural zeolite as a supplementary cementitious material. *J Therm Anal Calorim*, 121(1): 67-73.

- [11] Kocak, Y., Tasci, E., Kaya, U. 2013. The effect of using natural zeolite on the properties and hydration characteristics of blended cements. *Constr. Build. Mater.*, 47, 720-727.
- [12] Kocak, Y., Savas, M. 2016. Effect of the PC, diatomite and zeolite on the performance of concrete composites. *Computer and Concrete*, 17(6), 815-829.
- [13] Gerengil, H., Kocak, Y., Jazdzewska, A., Kurtay, M. 2017. Corrosion behavior of concrete produced with diatomite and zeolite exposed to chlorides. *Comput Concrete*, 19(2), 161-169.
- [14] Perraki T, Kontori E, Tsivilis S, Kakali G. 2010. The effect of zeolite on the properties and hydration of blended cements. *Cement and Concrete Composites*, 32, 128-133.
- [15] Yılmaz, B., Uçar, A., Ötekaya, B., Uz, V. 2007. Properties of zeolitic tuff (clinoptilolite) blended Portland cement. *Building and Environment*, 42, 3808-3815.
- [16] Ramezaniapour, A.A., Mousavi, R., Kalhori, M., Sobhani, J., Najimi, M. 2015. Micro and macro level properties of natural zeolite contained concretes. *Construction and Building Materials*, 101, 347-358.
- [17] Canpolat, F., Yılmaz, K., Köse, M.M., Sümer, M., Yurdusev, M.A. 2004. Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production. *Cement and Concrete Research*, 34, 731-735.
- [18] Uzal, B., Turanlı, L., Yucel, H., Goncuoglu, M.C., Culfaz, A. 2010. Pozzolanic activity of clinoptilolite: A comparative study with silica fume, fly ash and a non-zeolitic natural pozzolan. *Cement Concrete Res.*, 40, 398-404.
- [19] Caputo, D., Liguori, B., Colella, C. 2008. Some advances in understanding the pozzolanic activity of zeolites: The effect of zeolite structure. *Cement and Concrete Composites*, 30, 455-462.
- [20] Mertens, G., Snellings, R., Van Balen, K., Bicer-Simsir, B., Verlooy, P., Elsen, J. 2009. Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity. *Cement and Concrete Research*, 39, 233-240.
- [21] Liguori, B., Iucolano, F., Gennaro, B., Marroccoli, M., Caputo, D. 2015. Zeolized tuff in environmental friendly production of cementitious material: Chemical and mechanical characterization. *Construction and Building Materials*, 99, 272-278.
- [22] Janotka, I., Krajci, L. 2008. Sulfate resistance and passivation ability of the mortar made from pozzolan cement with zeolite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94, 7-14.
- [23] Karakurt, C., Kurama, H., Topcu, I. B. 2010. Utilization of natural zeolite in aerated concrete production. *Cement Concrete Comp*, 32(1), 1-8.
- [24] Bilim, C. 2011. Properties of cement mortars containing clinoptilolite as a supplementary cementitious material. *Constr Build Mater*, 25(8), 3175-3180.
- [25] Uzal, B., Turanlı, L. 2012. Blended cements containing high volume of natural zeolites: Properties, hydration and paste microstructure. *Cement Concrete Comp*, 34(1), 101-109.
- [26] EN 197-1, 2012. Cement-Part 1: Composition, specification and conformity criteria for common cements.
- [27] EN 196-1, 2016. Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength.
- [28] TS 25/T1, 2011. Natural pozzolan (Trass) for use in cement and concrete-Definitions, requirements and conformity criteria. Turkish Standards Institute Ankara Turkey.
- [29] EN 934-2, 2013. Admixtures for concrete, mortar and grout - Part 2: Concrete admixtures - Definitions, requirements, conformity, marking and labelling.
- [30] EN 196-6, 2010. Methods of testing cement- Part 6: Determination of fineness.
- [31] EN 196-3, 2017. Methods of testing cement-Part 3: Determination of setting times and soundness.
- [32] CEN/TR 16632, 2014. Isothermal Conduction Calorimetry (ICC) for the determination of heat of hydration of cement: State of Art Report and Recommendations.
- [33] Gervais, C., Ouki, S.K. 2002. Performance study of cementitious systems containing zeolite and silica fume: effects of four metal nitrates on the setting time, strength and leaching characteristics. *Journal of Hazardous Materials*, 93, 187-200.
- [34] Küçükıldırım, E., Uzal, B. 2014. Characteristics of calcined natural zeolites for use in high performance pozzolan blended cements. *Construction and Building Materials*, 73, 229-34.
- [35] Ahmadi, B., Sherkarchi, M. 2010. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. *Cement and Concrete Composites*, 32, 134-141.
- [36] Erdoğan, T.Y. 2013. Beton. METU, Ankara Turkey.
- [37] Raggiotti, B.B., Positieri, M.J., Oshiro, A. 2018. Natural zeolite, a pozzolan for structural concrete. *Procedia Structural Integrity*, 11, 36-43.

- [38] Tran, Y., Lee, J., Kumar, P., Kim, K., Lee, S. 2018. Natural zeolite and its application in concrete composite production. *Composites Part B Engineering*, 165, 354-364.
- [39] Labbaci, Y., Abdelaziz, Y., Mekkaoui, A., Alouani, A., Labbaci, B. 2017. The use of the volcanic powders as supplementary cementitious materials for environmental-friendly durable concrete. *Construction and Building Materials*, 133, 468-481.
- [40] Hamidi, M., Kacimi, L., Cyr, M., Clastres, P. 2013. Evaluation and improvement of pozzolanic activity of andesite for its use in eco-efficient cement. *Construction and Building Materials*, 47, 1268-1277.
- [41] Ahmadi, B., Shekarchi, M. 2010. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. *Cement & Concrete Composites*, 32, 134-141.

Otonom Araçlarda Navigasyon İçin Düşük Maliyetli, Taşınabilir ve 360° Görüş Alanına Sahip Yeni Bir 3B LIDAR Sisteminin Geliştirilmesi

Ahmet KAĞIZMAN*¹, Erdinç ALTUĞ²

¹İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mekatronik Mühendisliği Bölümü, 34437, İstanbul

²İstanbul Teknik Üniversitesi, Makine Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 34437, İstanbul

(Alınış / Received: 15.02.2019, Kabul / Accepted: 09.10.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

3B LIDAR,
ROS,
Nokta bulutu,
Navigasyon,
Lazer tarayıcı,
Engelden kaçınma

Özet: Son yıllarda otonom araçlar üzerinde yapılan çalışmalar gittikçe artmaktadır ve özellikle engel tespiti, haritalama, rota planlama, navigasyon gibi birçok alanda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada ise aracın otonomluğuna ciddi katkı sağlayan yüksek maliyetli ve büyük boyutlu 3B LIDAR'lar yerine standart 2B lazer tarayıcı kullanılarak çok daha düşük maliyetli, portatif ve 360 derece görüş alanına sahip yeni bir 3B LIDAR sisteminin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu sistemin elde edilmesi temel olarak 2B lazer tarayıcının belli bir eksen etrafında dönmesine ve bu lazer tarayıcı tarafından yayınlanan mesafe verilerinin 3B Kartezyen nokta kümesi olarak adlandırılan nokta bulutu verilerine dönüştürülmesine dayanır. 3B LIDAR sistemi bir bütün olarak incelendiğinde istenen verimde çalışabilmesi için içerdiği bileşenlerin koordineli olarak çalışması gerekir. Bu nedenle bu yazılım ve donanım haberleşmesini yönetmek için bilgisayar tarafından kontrol edilebilen bir yazılım platformu olan ROS (Robot İşletim Sistemi) kullanılmıştır. Ayrıca, sisteme hareket özelliği kazandırmak için bir mobil araç tasarlandı ve LIDAR sisteminin bu mobil araca entegre edilmesiyle yeni sistem navigasyon işlemine hazır hale getirildi. Navigasyon için aracı bir noktadan diğerine otonom olarak hareket ettirmek ve hareket esnasında meydana gelebilecek tüm engellerden kaçınmak için Gezinme Yığını olarak adlandırılan bir dizi algoritma ve ROS düğümleri kullanıldı. Yapılan deneyler, geliştirilen 3B LIDAR sisteminin otonom araçlarda tüm yönlü olarak nesne tespiti için ekonomik ve etkili bir çözüm olduğunu göstermektedir. Yapılan navigasyon testleri de geliştirilen sistemin kapalı ortamlarda engel tespiti ve engelden kaçınma gibi görevlerin yerine getirilmesinde başarılı olduğunu göstermektedir.

Development of A Low-Cost, Portable and 360° Field of View New 3D LIDAR System for The Navigation of Autonomous Vehicles

Keywords

3D LIDAR,
ROS,
Point cloud,
Navigation,
Laser scanner,
Obstacle avoidance

Abstract: In recent years, studies on autonomous vehicles have been progressively increasing and especially, intensive works have been carried out in many areas like obstacle detection, mapping, localization, path planning, navigation, and obstacle avoidance. In this study, it was aimed to develop a new 3D LIDAR system with much lower cost, portable and 360-degree field of view by using standard 2D laser scanner instead of high-costing and large dimension 3D LIDARs which contribute seriously to the autonomy of the vehicle. The acquisition of a new 3D LIDAR system is mainly based on the rotation of the 2D laser scanner about certain axis and the conversion of the distance data published by this laser scanner into point cloud data, which is called as the 3D Cartesian point cluster. When the 3D LIDAR system is examined as a whole, it needs to communicate in coordinately the components it contains in order to operate at the desired efficiency. Therefore, in order to manage this software and hardware communication, ROS (Robot Operating System), which is a software platform that can be controlled by the computer, was used. In addition, a mobile vehicle was designed to be gained motion feature to the system. The 3D LIDAR platform was integrated into the designed mobile vehicle and the new system was made ready for navigation. For navigation, a number of algorithm and ROS nodes, called Navigation Stack, were used to autonomously move the vehicle from one point to another and avoid all obstacles that may occur during movement. Experiments show that the developed 3D LIDAR system provides an economical and effective solution for all directional object detection in autonomous vehicles. The navigation tests also show that the developed system is successful in performing tasks such as obstacle detection and obstacle avoidance in indoor environments.

1. Giriş

Araçlarda tam otonomluğun sağlanabilmesi için birbirleriyle uyumlu bir şekilde çalışan birçok algılayıcıya ihtiyaç vardır. Bu algılayıcılar sayesinde otonom araç 360°'lik bir açıda çevresi hakkında kapsamlı bir bilgiye sahip olur ve bu çevresel bilgiler ışığında engelleri tespit edebilir. Ayrıca bu algılayıcılar kullanılarak aracın dünya üzerinde bulunduğu konumu, hızı, direksiyon pozisyonu, fren durumu ve bulunduğu konumdan ne kadar uzakta olduğuyla alakalı bilgiler de elde edilebilir. Bu yüzden otonom araçlar kamera, LIDAR, Radar gibi birçok algılayıcıyla donatılmıştır. Bu algılayıcılardan biri olan ve aracın otonomluğuna büyük katkı sağlayan LIDAR, lazer ışığını kullanarak insan, yol işaretleri veya araç ayırt etmeksizin bütün engelleri belli bir mesafe aralığında tespit edebilen, bulunduğu çevrenin yüksek çözünürlüklü 3 boyutlu haritasını çıkarabilen, hızlı ve yüksek doğruluk oranına sahip bir uzaktan algılama teknolojisidir. Bu algılayıcıyı diğerlerinden ayıran en önemli özelliği nesnelere 3 boyutlu olarak daha hassas bir şekilde tanımlayabilmesi ve konumlarını daha net bir şekilde algılayabilmesidir. Bu nedenle iyi bir LIDAR otonom araçlar için oldukça önemli bir yere sahiptir. 3B lazer tarayıcı olarak da adlandırılan bu algılayıcı, otonom veya mobil araçlarda engel tespiti [1-3], çarpışmadan veya engelden kaçınma [4-5], eş zamanlı konum tespiti ve haritalama [6-7], ve navigasyon [8-10] gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Fakat bu tarayıcıların kullanıldığı çalışmalar oldukça maliyetlidir. Ayrıca, kullanılan bazı 3B lazer tarayıcıların boyutları ve ağırlıkları da oldukça büyüktür. Örneğin, Google firmasının otonom araç çalışmalarında kullandığı LIDAR sistemi 75000\$ değerinde ve kontrol mekanizmalarıyla birlikte yaklaşık 80 kg ağırlığındadır [11]. Belirtilen nedenlerden dolayı birçok araştırmacı çalışmalarında standart 2B lazer tarayıcıları bir eyleyici yardımıyla belli bir eksen etrafında döndürerek ve elde edilen mesafe verilerini nokta bulutu verilerine dönüştürerek kendi 3B lazer tarayıcılarını oluşturmuşlardır [12-15].

Bu çalışmada, belirtilen çalışmalardan farklı olarak daha ekonomik, portatif ve hem kara hem de hava araçlarında kullanılabilecek düzeyde yeni bir 3B LIDAR sistemi tasarlanmıştır. Ayrıca tasarlanan sistemin ek bilgisayar kullanımı gerektirmemesi de yapılan çalışmayı diğer çalışmalardan ayıran özelliklerdendir. Yani, tasarlanan sistemde bilgisayarla karşılaştırıldığında oldukça küçük ve en az bilgisayar kadar yüksek performansa sahip Jetson TX1 adında geliştirme kartı kullanılmış ve sistem daha portatif hale getirilmiştir.

Bu çalışmada 3B LIDAR sistemini yüksek verimlilik ve güvenilirlikte çalıştırmak için ROS (Robot Operating System) adı verilen bir yazılım platformu kullanılmıştır [16]. Ayrıca eyleyici olarak ROS platformunda hazır kütüphanesi bulunan Servo motor yerine sistemin çalışma hızını arttırmak

amacıyla Enkoderli DC motor kullanılmıştır [17-20]. Servo kullanıldığında ROS-Servo haberleşmesi Servo motorun ROS platformundan yayınlanan açı verisine abone olmasıyla sağlanmaktadır. Fakat aynı yöntem ROS platformunda hazır kütüphanesi olmayan Enkoderli DC motor için uygulandığında ROS'dan gelen açı ile Enkoderden gelen açı eşleştirememiştir. Bu nedenle ROS-Enkoderli DC motor haberleşmesinde farklı bir yöntem uygulanmıştır [20].

Tasarlanan sistem, önce LIDAR'ın 3B tarama yeteneklerini test etmek ve sabit bir ortamda en yakın engelin mesafe ve açısını tespit etmek için otonom bir iç ortam golf aracına entegre edildi. Daha sonra sisteme hareket kazandırmak ve navigasyon işlemlerini gerçekleştirmek için diferansiyel sürüş modeline sahip ve ortadaki iki tekerinde Enkoderli DC motor bulunan bir mobil araç tasarlandı ve geliştirilen sistem bu mobil araca entegre edildi. İç ortam golf aracı ve mobil araç şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Otonom iç ortam golf aracı ve mobil araç

Öte yandan, mobil araç ile navigasyon işleminin gerçekleştirilebilmesi için öncelikle ROS platformunda araçtaki sensörlerden gelen veriler kullanılarak aracın bulunduğu ortamın haritasının oluşturulması gerekir. Ortamın haritası olmadan navigasyon işlemi gerçekleştirilemez. Mobil aracın bulunduğu ortamın bir temsili olarak ifade edilen ve çevre hakkında bilgi veren harita, aracın bulunduğu konumdan başka bir konuma doğru hareket etmesi veya bir yerden bir nesneyi alıp başka bir yere götürmesi gibi eylemleri gerçekleştirebilmesi için temel bir ihtiyaçtır. Fakat iyi bir navigasyon için aracın sadece çevresi hakkında bilgi sahibi olması yeterli değildir. Aynı zamanda, yapılmak istenen görevi yerine getirebilmesi için haritaya göre hangi konumda ve hangi yönde olduğunu bilmesi gerekir. Yerelleştirme olarak bilinen bu durum aracın oluşturulan haritaya göre konumunu tahmin etme işlemi olarak ifade edilir. Haritalama ve yerelleştirme işlemini gerçekleştirdikten sonra aracın nereye ve nasıl gitmesini söyleyecek bir sisteme ihtiyaç vardır. Yol planlama olarak adlandırılan bu sistem temel olarak aracın mevcut yerini ve gitmek istediği konumu girdi olarak alır ve belirlenen noktaya ulaşmayı sağlayan en iyi ve en hızlı yolu çıktı olarak

verir. Bu yol planlaması sayesinde araç belirlenen noktaya en hızlı ve en doğru şekilde gider. Bu işlemler gerçekleştirildikten sonra kullanılan ROS navigasyon yığını sayesinde aracın, odometri (IMU ve Enkoder) ve lazer tarama verileri kullanılarak engellere çarpmadan belirlenen hedefe ulaşması sağlanmıştır.

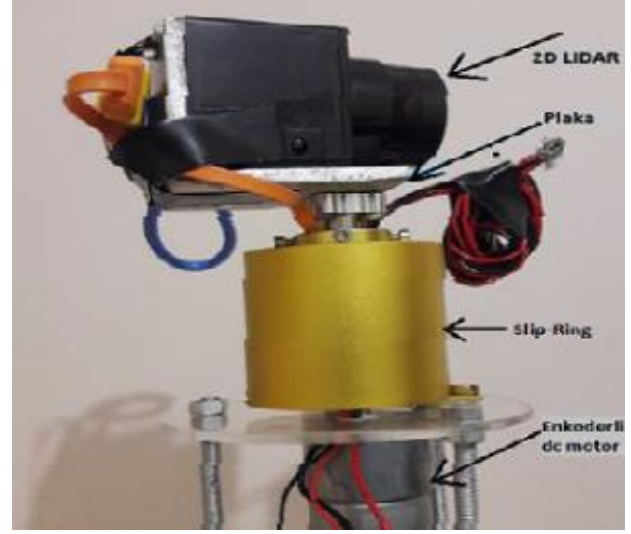
Bu makale aşağıdaki şekilde düzenlenmiştir. Bir sonraki bölümde yeni 3B LIDAR sistemi ve mobil araç sisteminin tasarımı açıklanmaktadır. Bölüm 3'te AB lazer tarayıcıdan 3 boyutlu nokta bulutu görüntüsü elde etme aşamaları ve tasarlanan mobil araçla gerçekleştirilen navigasyon işlemleri ele alınmaktadır. Deneyler Bölüm 4'te anlatılmaktadır. Sonuçlar ve gelecekteki çalışmalar ise Bölüm 5'te verilmektedir.

2. Sistem Tasarımı

2.1. 3B LIDAR sistemi tasarımı

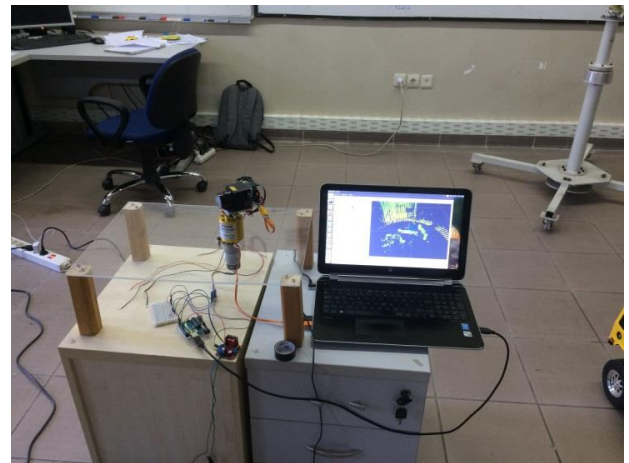
Bu bölümde hem otonom araçlarda hem de mobil araçlarda uygulanmak üzere çevrenin 3 boyutlu geometrik görüntüsünü elde edebilen bir sensör sistemi tasarlanmıştır. Bu 3 boyutlu görüntünün elde edilebilmesi için temel olarak uçuş süresi ölçüm prensibine göre çalışan standart 2B lazer tarayıcıya ve bu lazer tarayıcıyı belli bir ekseninde döndürecek mekanik bir dönme elemanına ihtiyaç vardır. Tarayıcıyı döndürmek için Servo motor veya DC motor gibi mekanik eyleyiciler kullanılabilir. Bu çalışmada lazer tarayıcı olarak, kısa mesafe (5.6 metreye kadar) iç ortam sensörü olan Hokuyo-URG-04LX-UG01, eyleyici olarak ise Servo motor yerine sistemin tarama hızını arttırmak için yüksek çözünürlüklü Enkoderli DC motor kullanılmıştır. Farklı tarama düzlemleri ve farklı dönme eksenleri farklı görüş alanlarının oluşmasına sebebiyet verdiği için, lazer tarayıcı ve motorun kombinasyonu sistemde oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmada dört farklı tarama metodundan biri olan sapma üst taraması (Yawing scan top) metoduna göre kombinasyon sağlanmıştır. Bu metoda göre tarama düzlemi olarak dikey tarama düzlemi, dönme eksenini olarak da z dönme eksenini seçilmiş ve lazer tarayıcı bu şekilde motora entegre edilmiştir. Bunun yanı sıra, olası kalibrasyon problemlerinin önüne geçmek için 2B lazer tarayıcının tarama ekseninin merkezi ile dönme eksenini aynı hizaya getirilmiştir. Bunun yapılmaması, hatalı verilerin üretilmesine, çeşitli yazılımsal hatalara ve kök noktaların oluşmasına sebep olur. Bu yüzden hem lazer tarayıcıyı hem de motoru istenen pozisyona getirebilmek için L şeklinde bir plaka tasarlanmıştır. Ayrıca, lazer tarayıcı ile DC motor arasına, sisteme sınırsız dönüş özelliği kazandırmak, lazer tarayıcının dönüşü esnasında kabloların birbirine dolanmasına engel olmak ve dönen bu sisteme güç ve sinyal iletimini sağlamak için kayar halka (slip-ring) olarak adlandırılan elektromekanik bir cihaz da eklenmiştir. Sistemdeki DC motoru istenen verimde tahrik etmek

için bir motor sürücü entegresi ve bu sistemi kontrol edip Enkoder verilerini okumak için ise bir geliştirme kartı kullanılmıştır. Tasarlanan 3B lazer tarayıcının döner sistemi şekil 2'de gösterilmiştir.



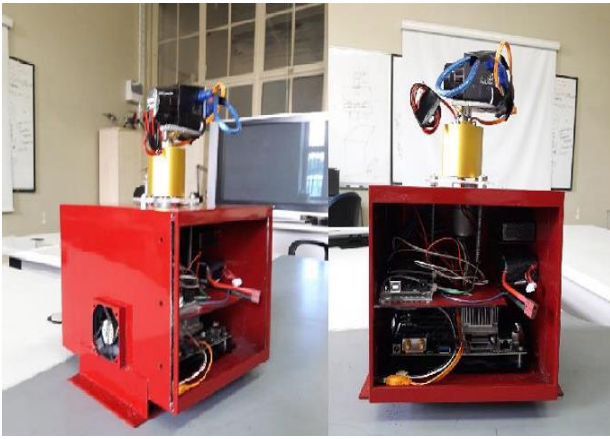
Şekil 2. 3B lazer tarayıcının döner sistemi

2B lazer tarayıcıdan gönderilen mesafe verileri 3 boyutlu çevre bilgisi veren nokta bulutu verilerine dönüştürülür. Elde edilen bu 3B nokta bulutu verileri oldukça yoğun bir veriler topluluğudur. Bu veriler topluluğunun ortamın 3 boyutlu görüntüsünü detaylı bir şekilde gösterebilmeleri, akış hızlarının yüksek olmasına bağlıdır. Yani bu nokta bulutu verilerinin akış hızları ne kadar yüksek olursa o kadar net görüntü elde edilmiş olur. Bu yüzden hem yüksek güç verimliliğine sahip hem de yüksek hesaplama performansı gösteren donanımsal olarak çok güçlü bilgisayarlara ihtiyaç duyulur. Tasarlanan sistemde önce normal dizüstü bilgisayar vasıtasıyla 3 boyutlu görüntü elde edilmiş daha sonra ise sistemi daha portatif hale getirmek için küçük ve yüksek hesaplama performansı sağlayan bir geliştirme kiti kullanılmıştır. Bilgisayar kullanılarak elde edilen 3B LIDAR platformu şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. Bilgisayar kullanılarak elde edilen 3B LIDAR platformu

Bilgisayar kullanarak elde edilen 3B nokta bulutu görüntüsü ve yapılan çeşitli deneylerden sonra en az bilgisayar kadar yüksek performansa sahip Jetson TX1 adında geliştirme kartı kullanıldı. Bu geliştirme kartı bilgisayara göre çok daha küçük olduğundan 3B LIDAR sisteminin daha portatif hale gelmesine katkı sağlamıştır. Daha sonra Jetson TX1 geliştirme kartı ve 3B görüntü için gereken tüm bileşenleri içeren mekanik bir platform tasarlanmıştır. 810 gr ağırlığında, 0.36 cm kalınlığında ve 21x21x17 boyutlarında olan bu platform sayesinde sistem portatif olmanın yanı sıra, hem kara hem de hava araçlarında kullanılabilir özelliğine de sahip olmuştur. Platformun içinde her bir komponent için ayrı ayrı hazneler mevcuttur. Tasarlanan platform kullanılarak elde edilen yeni taşınabilir 3B LIDAR sistemi şekil 4'de gösterilmektedir.



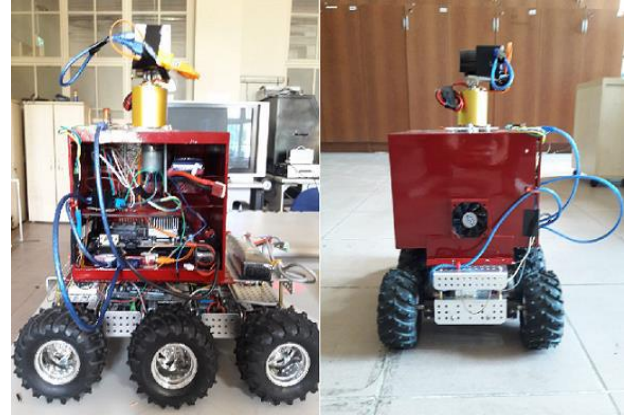
Şekil 4. Portatif 3B LIDAR platformu

2.2. Mobil araç tasarımı

3B LIDAR sistemi elde edildikten sonra bu sisteme hareket özelliği kazandırmak ve navigasyon işlemlerinde kullanmak amacıyla bir mobil araç tasarlandı. Bu araç, her biri ayrı bir motor tarafından sürülen 6 adet tekerlek ve bir alüminyum iskeletten oluşmaktadır. Aracın 6 tekerlekli olmasının sebebi yük taşıma kapasitesinin artırılması ve daha dengeli bir şekilde hareketinin sağlanmasıdır. Çalışmanın ana hedeflerinden biri olan ve odometri olarak adlandırılan aracın başlangıç konumundan itibaren pozisyonunu tahmin etmek ve hızını belirlemek için Enkoderlere ihtiyaç vardır. Bu Enkoderler sayesinde aracın tekerleklerinin dönüş miktarına dayanan hareket kontrolü sağlanmaktadır. Bu nedenle aracın orta sağ ve orta sol tekerleklerindeki motorlar çıkarılarak yerine aynı özellikteki Enkoderli DC motorlar entegre edilmiştir.

Çalışma kapsamında navigasyon işleminin gerçekleştirilebilmesi için gereken BNO055 model IMU sensörü araca entegre edildi. Bu sensörü kullanarak mutlak konum, açısal hız vektörü, ivme vektörü, doğrusal ivme vektörü gibi bilgiler elde edilebilir. Fakat bu çalışmada navigasyon işlemi için imu sensöründen sadece yuvarlanma (roll), yunuslama (pitch) ve sapma (yaw) verileri

kullanılmıştır. Bu veriler USB hattını USB protokolü kullanmadan RS232 gibi seri hatta dönüştüren FTDI dönüştürücü kartı kullanılarak ROS ortamına aktarılmıştır. Navigasyon işlemi için gerekli olan Enkoder konum verisini seri haberleşme ile ROS platformuna aktarmak için ise bir geliştirme kartı kullanılmıştır. Ardından, aracın orta sağ ve sol tekerleklerindeki Enkoderlerden elde edilen mesafe verileri ROS platformuna gönderilerek navigasyona uygun hale getirildi. Şekil 5, 3B LIDAR sistemin mobil araca entegrasyonunu göstermektedir.



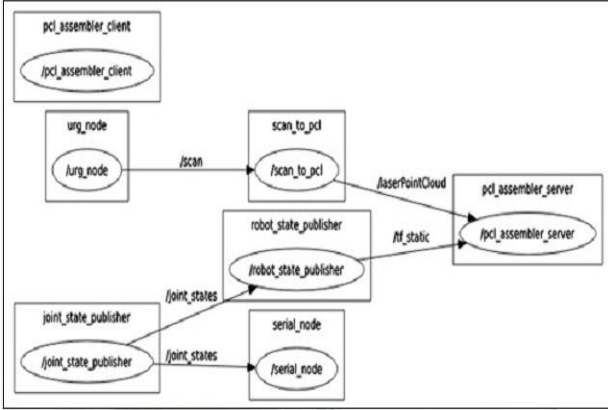
Şekil 5. 3B LIDAR sistemi ve mobil araç entegrasyonu

3. Yazılım

Lazer tarayıcılar kullanılarak 3 boyutlu görüntü elde edilmesinin temeli engel yüzeyine gönderilen ışınların nokta bulutu verilerine dönüştürülmesine dayanmaktadır. Çünkü bu noktalara karşılık gelen mesafeler 3 boyutlu bir harita oluşturulmasını sağlar. Nokta bulutu, tespit edilecek nesnenin yatay ve dikey yönde belirli bir açı altında nokta dizileri şeklinde taranmasının sonucunda elde edilen noktasal görüntüye verilen bir isimdir. Bir nesnenin dış yüzeyinin temsili olarak da ifade edilir. Bu nokta bulutları sayesinde bir nesnenin geometrisi ve o nesnenin ortamdaki diğer nesnelere arasındaki çevresel ilişki hakkında bilgi edinilir.

2 boyutlu mesafe verileri yayınlayan lazer tarayıcıdan 3 boyutlu nokta bulutu görüntüsünün elde edilmesi ROS yazılım platformunda gerçekleştirildi. ROS, robot bileşenlerinin bilgisayar üzerinden kontrol edilmesini sağlayan açık kaynaklı bir yazılım sistemidir. Bir ROS sistemi yayıncı/abone mesajlaşma yöntemini kullanarak diğer düğümlerle (node) iletişim kuran ve hesaplama işlemini gerçekleştiren düğümlerden oluşur. Bir sistem birçok düğümden oluşur ve her düğüm bir görevin yerine getirilmesinden sorumludur. Bu düğümleri, başlıklar (topics) tarafından yayınlanan mesajlar vasıtasıyla birbirleriyle iletişim kurarlar. Başlıklar bir düğümden diğerine mesaj taşıyan otobüsler olarak adlandırılırlar. Bir düğüm bir başlık ile mesaj gönderdiğinde bu düğümün bir başlık yayınladığı anlamına gelir. Benzer şekilde bir düğüm bir başlık aracılığıyla mesaj aldığı anda bu düğümün bir başlığa

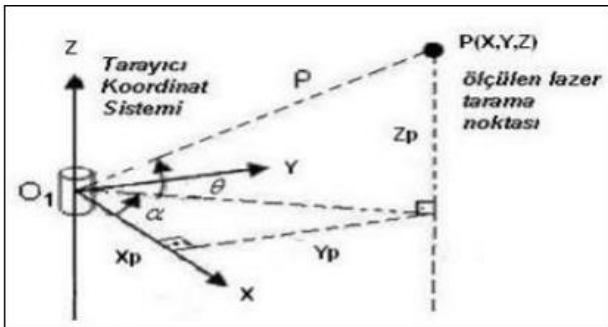
abone olduğu anlamına gelir. Aynı zamanda, bir düğüm birçok başlık yayınlayabilir ve birçok başlığa abone olabilir. Şekil 6'da 2B lazer tarayıcıdan 3 boyutlu nokta bulutu verilerinin elde edilmesini sağlayan düğüm-başlık haberleşme grafiği gösterilmiştir. Dikdörtgenler düğümleri, yollar ise başlıkları temsil etmektedir. Şekilde görüldüğü üzere bir düğüm birden fazla başlık yayınlayabilir ve birden fazla başlığa abone olabilir.



Şekil 6. Düğüm-Başlık haberleşme grafiği

3.1. 3B nokta bulutu verilerinin elde edilmesini sağlayan geometrik dönüşümler

Lazer tarayıcılar tespit edilecek nesnenin yüzeyini saniyede on binlerce noktanın X,Y,Z Kartezyen koordinatlarını elde edecek şekilde belli bir açı altında yatay ve dikey yönde nokta dizileri şeklinde tararlar ve nesnenin nokta bulutu halinde görünmesini sağlarlar. Fakat düzgün bir nokta bulutu verisi elde edebilmek için tarayıcıdan elde edilen ve farklı yönlerde konumlanan noktaların tek bir koordinat sisteminde toplanmaları gerekmektedir. Aynı zamanda Bir XYZ bulutu elde etmek için lazer tarayıcı ve kullanılan motor tarafından elde edilen verilerin dönüştürülmesi gerekir. Şekil 7'de lazer nokta yakalamanın geometrik temsili gösterilmektedir. Bu şekle göre lazer tarayıcının konumlandırıldığı nokta başlangıç noktası olarak kabul edilir.



Şekil 7. Nokta bulutu dönüşümleri

Şekilde gösterilen ρ değeri lazer tarayıcı ile ölçülen nesne arasındaki eğik mesafeyi temsil etmektedir. Ölçüm doğrusunun x eksenine yatay düzlemde yaptığı açı α , ölçüm doğrusunun yatay düzlemde

yaptığı eğim açısı da θ olarak ifade edilir. Tez çalışmasında kullanılan Hokuyo lazer tarayıcı 683 ölçüm değeri sunar. Bu yüzden kullanılan bu lazer tarayıcı ile ölçülen nesne arasında bu eğik mesafe değerlerini temsil eden tam 683 ölçüm değeri sağlanır. Aynı zamanda kullanılan motorun açı değeri ve kullanılan lazerin çözünürlüğü 0.352° olduğu için bu lazer açı değeri de bilinmektedir. Motor bir nokta bulutunu yakaladığında lazer ölçümleri motor dönerken sürekli olarak kaydedilir. Bu şekilde 683 lazer ölçümü bir düzleme karşılık geldiğinde ilgili motor açısı da kaydedilir. Motor dönmeyi bitirdiğinde elde edilen verileri kullanarak dönüşümler yapılır. Elde edilen bu veriler arasındaki geometrik ilişki ve taranan noktaların kullanılan lazer tarayıcı merkezli XYZ koordinatları aşağıdaki denklemlerle ifade edilmektedir.

$$X = \rho \cdot \cos(\theta) \cdot \cos(\alpha) \quad (1)$$

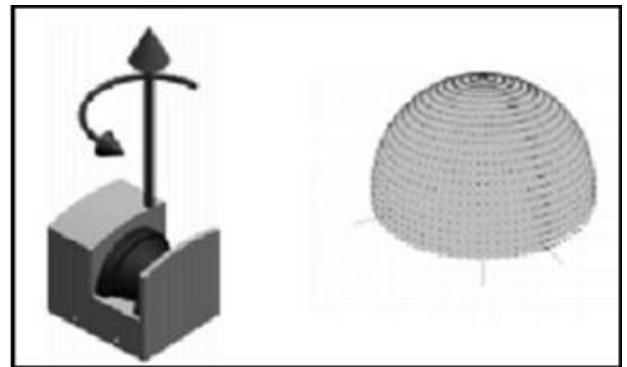
$$Y = \rho \cdot \cos(\theta) \cdot \sin(\alpha) \quad (2)$$

$$Z = \rho \cdot \sin(\theta) \quad (3)$$

3.2. 3B nokta bulutu görüntüsünün elde edilme aşamaları

ROS yazılım platformu üzerinde 2 boyutlu veri yayınlayan lazer tarayıcıdan 3 boyutlu nokta bulutu görüntüsünün elde edilmesi sürecinde sırasıyla aşağıdaki işlemler uygulanmıştır:

- Tarama için eksen ayarlaması yapıldı. 3 boyutlu görüntü elde edilebilmesi için öncelikle tarayıcının belli bir eksen etrafında dönmesi gerekir. Bu dönme ekseninin tarayıcının ölçüm noktasında uygulanması amacıyla dört farklı tarama yönteminden biri olan sapma üst taraması kullanılmıştır. Bu yöntemde göre lazer tarayıcı dikey tarama yapacak ve z dönme ekseninde dönecek şekilde konumlanmıştır (Şekil 8).

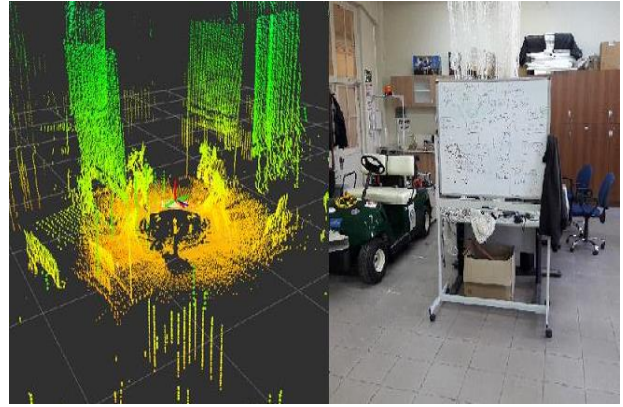


Şekil 8. Sapma üst taraması (Yawing scan top)

- URDF (Birleşik Robot Tanım Formatı) robot modeli ve TF dönüşüm çerçeveleri oluşturuldu. URDF, robotu oluşturan bütün bağlantıları içeren bir modeldir. Robotu oluşturan bu bağlantıların ne kadar uzun olduğu, eklemlerin nasıl hareket edeceği, aktuatör ve algılayıcıların hangi

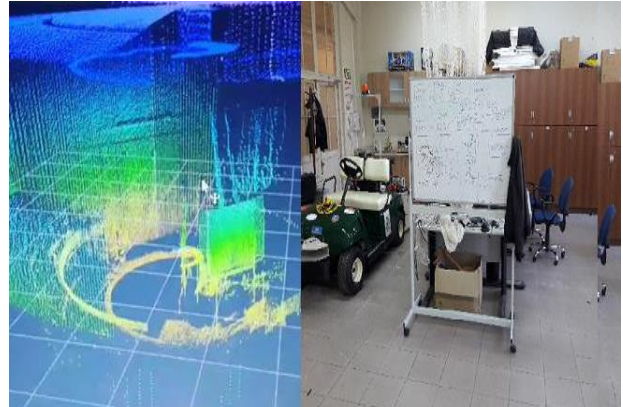
pozisyon ve yönelimlerde olduğu gibi birçok konuda bilgi sağlar. TF ise her bir robot bağlantısının, motor ve algılayıcıların merkezi koordinat çerçevesine göre hangi zamanda nerede bulunduğunu bildiren pakettir. Bu paketler kullanılarak lazer tarayıcının tarayacağı eksen robot işletim sistemine aktarıldı ve base_link olarak ifade edilen lazer tarayıcının üzerinde bulunduğu sabit platform ile laser_link olarak ifade edilen lazer tarayıcı arasındaki bağlantı ilişkisi oluşturulmuştur.

- 2B lazer tarayıcıdan yayınlanan lazer tarama verileri 3 boyutlu nokta bulutu verilerine dönüştürüldü. Lazer tarama, sensor_msgs/LaserScan.msg mesaj tipi olarak /scan başlığında yayınlanmaktadır. Bu mesaj tipi sayesinde lazer tarafından gönderilen her vuruşun açısı ve mesafesi elde edilebilmektedir. Bu mesaj tipi işlenmemiş aralık verileriyle çalışmayı sağlar. Bu yüzden nokta bulutu olarak adlandırılan 3B Kartezyen (x,y,z) biçiminde çalışmak çok daha uygundur. 3B Kartezyen nokta kümesi olarak tarama yapmak için lazer tarayıcının yayınladığı LaserScan mesajı nokta bulutu mesajına dönüştürülmelidir. Nokta bulutu mesajı da sensor_msgs/PointCloud.msg veya sensor_msgs/PointCloud2.msg mesaj tipi olarak /Point_Cloud başlığında yayınlanır. Bu dönüşüm 3 boyutlu görüntü elde edilebilmesi için gereklidir.
- ROS-Arduino haberleşmesi sağlandı. Temelde, lazer tarayıcının belirlenen eksen etrafında hareket etmesini sağlayan Enkoderli DC motorun kontrol edilmesi görevini yerine getiren arduinonun görevi bununla sınırlı değildir. DC motor kontrolü ve Enkoder verilerini okumanın yanı sıra, bu verileri seri haberleşme yoluyla ROS platformuna göndermekten de sorumludur. Bu yüzden bu mikro denetleyici ile robot işletim sisteminin haberleşmesi gerekir.
- Farklı konumlardaki tüm lazer tarama verileri tek bir başlık altında nokta bulutu verisi olarak yayınlanmıştır. Bu adımla birlikte 2 boyutlu lazer tarayıcıdan 3 boyutlu görüntü elde edilmiş oldu. Fakat Servo motor yerine Enkoderli DC motor kullanılması bu görüntünün anlamsız sonuçlar vermesine sebep oldu. Normalde, Servo motor kullanıldığında motorun robot işletim sisteminden yayınlanan açı verisine abone olmasıyla ROS-Servo haberleşmesi sağlanmaktadır. Aynı yöntem Enkoderli DC motor için uygulandığında ise robot işletim sisteminden yayınlanan açı verisi ile Enkoderden gönderilen açı verisi eşleştirememiştir. Bu yüzden lazer tarayıcının taradığı alanda bulunan bir adet nesne birden fazla nesne olarak görüntülenmiştir. Şekil 9'da tarama alanında bulunan bir adet tahtanın dört adet olarak görüntülediği gösterilmektedir.



Şekil 9. ROS-Enkoderli DC motor senkronizasyon sorunu

- ROS-Enkoder senkronizasyonu sağlandı. Enkoderden gelen açı ile robot işletim sisteminden gönderilen açının eşleşmemesinden dolayı ROS-Servo haberleşmesinde kullanılan yöntemden farklı bir yöntem denenmiştir. Bu yöntemde Enkoderden elde edilen açı verisi seri haberleşme yoluyla robot işletim sistemi platformuna gönderilmiş ve gönderilen bu veri, seri iletişimden okunduktan sonra robot işletim sistemi platformuna uygun hale getirilerek yayınlanmıştır. Böylelikle hem ROS-Enkoder haberleşmesi sağlanmış hem de istenilen ölçüde 3 boyutlu görüntü elde edilmiştir (Şekil 10).



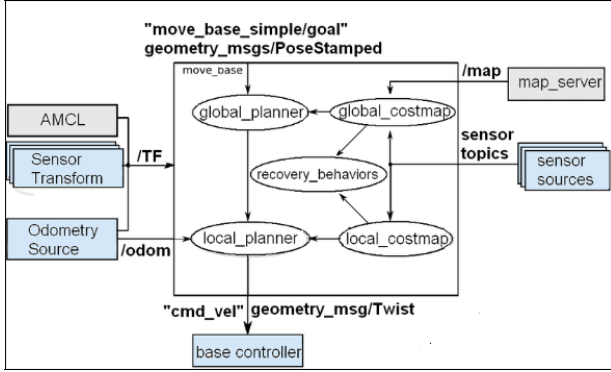
Şekil 10. Kapalı bir ortamın 3 boyutlu görüntüsü

3.3. Navigasyon

Geliştirilen 3B LIDAR sistemi ile navigasyon işleminin yapılabilmesi için ROS platformu içinde bulunan Navigasyon Yığını (Navigation Stack) kullanıldı. Navigasyon Yığını, aracın bir noktadan diğerine otonom olarak hareket etmesi ve kaybolmadan yolunda bulabileceği tüm engellerden kaçınması için kullanılan bir dizi ROS düğüm ve algoritmasıdır. Görevi, aracın mevcut konumunu, gitmek istediği konumu, odometri verilerini (Enkoder, IMU) ve lazer tarayıcı gibi sensörlerden gelen verileri almak ve bu verileri işleyerek aracı belirtilen hedefe hareket ettirmek için kullanılacak hız verilerini çıkarıp mobil tabana göndermektir.

Navigasyon yığınının kullanılabilmesi için aracın ROS'u çalıştırması, bir TF dönüşüm ağacının olması

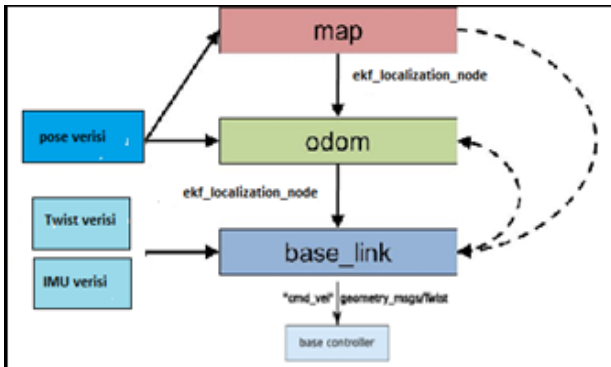
ve doğru ROS ileti türleri kullanılarak sensör verilerinin yayınlanması gerekir. Ayrıca, bu paketin araç üzerinde yüksek düzeyde performans gösterebilmesi için şekil ve dinamik olarak yapılandırılması gerekir. Şekil 11, navigasyon yığınının nasıl düzenlendiğini gösteren genel bir bakış sunmaktadır [21].



Şekil 11. ROS navigasyon yığını [21].

Şekle göre beyaz renk doğrudan otonom navigasyon için kullanılmak üzere ROS platformunda mevcut olan yığını temsil eder (move_base). Bu move_base paketi aracın istenen konuma hareket etmesini sağlar. Yani navigasyon işleminin yapıldığı yer burasıdır. Move_base paketi ile harita üzerinden 2 boyutlu bir hedef belirlenip, aracın belirlenen yere en kısa ve engellerden kaçacak şekilde yol çizmesi (yeşil ok) ve yolu takip eden aracın hız verisinin çıktı olarak verilmesi sağlanır. Şekildeki gri renkli bileşenler de isteğe bağlı olarak sağlanan düğümlerdir. Mavi bileşenler ise her araç platformu için oluşturulmalıdır.

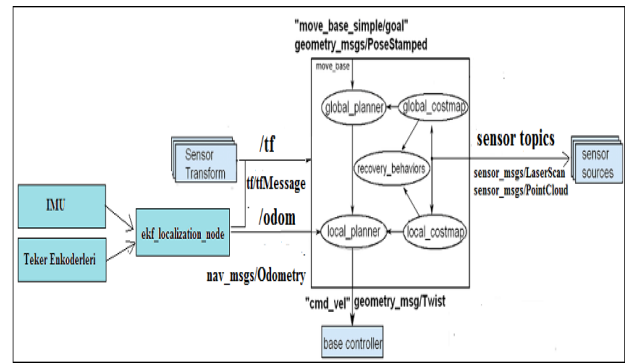
Aracı yerelleştirmek için yine ROS platformu üzerinde bulunan robot_localization paketi kullanıldı. Yerelleştirme işlemi için kullanılan sensörün öncelikle dönüştürülmesi gerekir (Şekil 12).



Şekil 12. Sensör- TF dönüşümü

Şekle göre iki adet genişletilmiş kalman filtresi (EKF) yapısı kullanıldı. Birinci yapı olan ekf-odom ile odom-base_link arasında TF oluşturularak odometry/filtered başlığında aracın odometrisi paylaşıldı. EKF-odom yapısına IMU sensöründen yuvarlanma (roll), yunuslama (pitch) ve sapma (yaw) verileri, Enkoderden ise konum verisi girildi. Python

kodu ile konum verisi hız verisine çevrilerek EKF'ye lineer x ve açısal z hızı sokuldu. Konum verisinin kullanılmamasının sebebi kalman filtresinin aracın hızını kullandığında daha doğru bir konumlandırma yaptığının gözlemlenmesidir. İkinci yapı olan ekf-map ile map-odom arası TF oluşturularak odometry/filtered_map adında bir başlık yayımlandı. Bu başlığın sadece TF'si kullanıldı. Bu yapıda da IMU sensörünün aynı verilerinden faydalandı. EKF-map yapısının oluşturulmasının temel amacı, nokta bulutları kullanılarak oluşturulan haritanın daha iyi bir konumlandırmaya sahip olmasıdır. Sonuç olarak navigasyon yığını ve robot_localization paketinin ortak kullanımıyla mobil araç başarılı bir şekilde navigasyon işlemini gerçekleştirmiştir. Aracın sorunsuz bir şekilde navigasyon yapmasını sağlayan paketlerin akış şeması Şekil 13'te gösterilmektedir.



Şekil 13. Navigasyon akış şeması

4. Deneyle

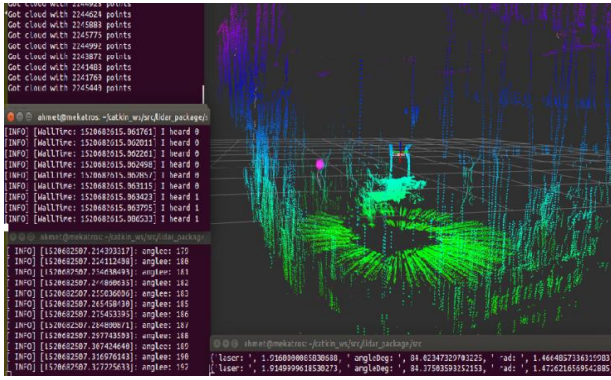
Tasarlanan sistem hem tarama özelliklerini test etmek hem de sabit bir ortamda sisteme en yakın engelin mesafesini ve açısını tespit etmek için ilk olarak iç ortam otonom golf aracına entegre edilmiştir. Bu deneydeki amaç, sabit bir sistemde tüm yönlü tarama sonucunda araca en yakın engelin tespit edilmesi olduğu için 3B LIDAR sistemi araca baş aşağı olacak şekilde kurulmuştur. Şekil 14, engel tespiti için kullanılan deney düzeneğini göstermektedir.



Şekil 14. Otonom golf aracı üzerine kurulan sistem

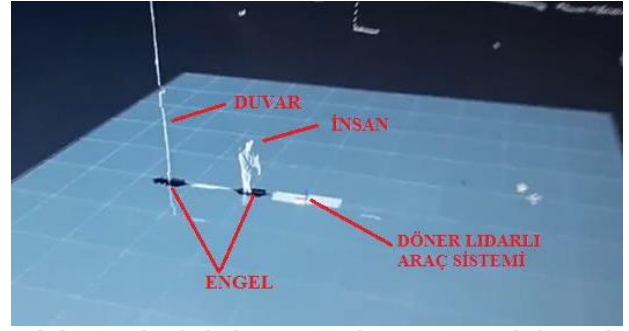
Bu deneyde öncelikle ortamın 3 boyutlu görüntüsü elde edilerek geliştirilen 3B LIDAR'ın merkezinden itibaren 5,6 metrelik mesafe aralığında bulunan bütün engellerin uzaklığı tespit edildi. Daha sonra belirtilen aralıkta tespit edilen bütün engeller arasından sisteme en yakın engelin mesafesi ve açısı

bulundu. Fakat başlangıçta lazer tarayıcı tarafından en yakın engel olarak tarama aralığında bulunan araç ve zemin görüldü. Bu problemi çözmek için lazer tarayıcının zemin ve aracı gösteren bütün mesafe ve açı değerlerine lazerin belli açısal sınırları içindeki sensor_msgs/LaserScan noktalarını ihmal eden LaserScanAngularBoundsFilter filtrelemesi uygulandı. Bu filtreleme işleminden sonra araca en yakın engelin mesafesi ve açı değeri başarıyla tespit edildi ve bu engelin bulunduğu konum Rviz (ROS Visualization) görselleştirici platformunda PointStamp noktası olarak gösterildi. Belirlenen aralıklarda eğer engel yoksa Rviz platformundaki bu PointStamp noktası sistemin merkezinde konumlanacak şekilde ayarlanmıştır. Ayrıca engel tespit edildiğinde aracın stop lambasının yanması sağlanarak araca engeli uyarıcı bir özellik de kazandırılmıştır. Şekil 15'te Rviz platformunda PointStamp noktası (mor top) olarak gösterilen en yakın engelin mesafe ve açısının yanı sıra, Enkoderden okunan açı değerleri, elde edilen nokta bulutu verileri ve engel algılandığında aracın stop lambasının yandığını gösteren veriler de gösterilmektedir.



Şekil 15. En yakın engel tespiti

Jetson TX1 geliştirme kartı ile gerçekleştirilen deneyde ise çeşitli ROS paket ve yığınları kullanılarak mobil araç üzerinde navigasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu navigasyon işlemi gerçekleştirmek için 2B Lazer tarayıcı, tekerlek enkoderleri ve IMU olmak üzere 3 tip sensör kullanıldı. Navigasyon için gerekli olan ortamın haritası, yapısında costmap olarak adlandırılan maliyet haritası bulduran ve aracın istenen pozisyona taşınmasını sağlayan move_base paketi kullanılarak oluşturuldu. Bu haritaya göre siyah renk engelleri, beyaz renk de engelsiz bir ortamı temsil eder (Şekil 16). Tarayıcı sabitken, sistemin önünde engel olduğunda hemen engel tespit edilir ve engelin bulunduğu yerde siyah bir alan oluşur. Engel kaldırılır kaldırılmaz ise o siyah alan hiçbir gecikme olmadan ortadan kalkar. Aracın doğru bir navigasyon yapabilmesi için bu hayati öneme sahiptir. Çünkü hareketli bir sistemde engellerin hemen tespit edilmesi, aracın önündeki engel ortadan kalktığında da hiçbir gecikme yaşanmadan haritanın kendini güncelleyerek engelin bulunduğu siyah alanı ortadan kaldırması gerekir.



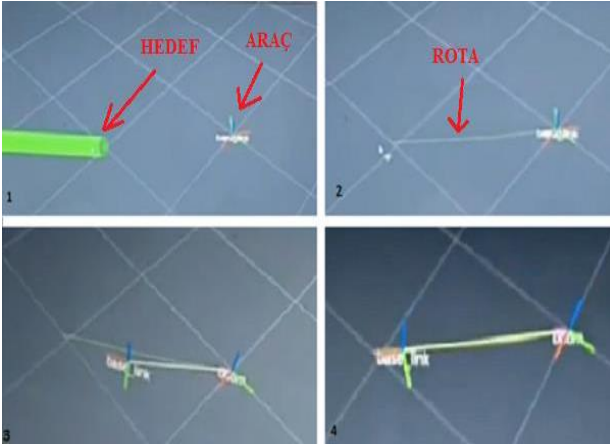
Şekil 16. Nokta bulutlarının engeli tespit ettiğinde haritada oluşan görüntü

Lazer tarayıcı döndüğünde ise haritada 360°'lik görüş alanında bulunan bütün engeller tespit edilmiştir. Fakat mobil araç hareket etmeye başladığında güncellenen haritaya göre dönen LIDAR'ın engelleri tespit edebilmesinde yaklaşık 3 saniyelik bir gecikme yaşanmıştır. Yani, araç engeli geçtikten sonra haritada yaklaşık 3 saniye o engelin bulunduğu siyah alan ortadan kalkmamaktadır. Bu durum navigasyon işlemi için ciddi bir sorundur. Aracın hızı yavaşlatılıp, lazer tarayıcının dönme hızı artırılarak yaşanan bu gecikme süresi 1 saniyenin altına kadar düşürülmüştür.

Aracın yerleştirilmesi için ise robot_localization paketi kullanıldı. Çünkü uygun bir navigasyonun gerçekleştirilebilmesi için aracın hangi pozisyona ve hangi yöne baktığını bilmesi gerekir. Bu nedenle haritalama işleminden sonra ROS platformunda lokalizasyon olarak ifade edilen konum tahmini yapıldı ve aracın mevcut konumundan belirlenen hedef konumuna doğru otonom olarak doğru bir şekilde gidip gitmediği test edildi. İyi bir yerleştirmenin önemli parametrelerinden biri olan odometri, aracın sadece tekerleklerinin dönüşünden kendi konumunu ne kadar iyi tahmin edebileceğini ölçer. Yapılan çalışmada araç yerleştirilmesi için Enkoderden elde edilen konum verisi kullanılmadı. Konum verisinin türevi alınıp birim dönme hızı bulunarak tekerin bu birim dönme hızından lineer x ve açısal z hızı elde edildi ve kalman filtresine gönderildi. Çünkü yerleştirme için kullanılan kalman filtresinin aracın hız parametresini kullandığında çok daha iyi bir yerleştirme yaptığı tespit edildi. Şekil 17'de gösterilen 1 no'lu resimde aracın gitmesi istenen hedef manuel olarak Rviz platformu üzerinde işaretlenmiştir. 2 no'lu resimde ise hedef işaretlendikten hemen sonra aracın işaretlenen hedefe nasıl gideceğini belirten yol planı elde edilmiştir. 3 ve 4 no'lu resimlerde ise aracın işaretlenen hedefe doğru hesaplanan rota üzerindeki hareketi gösterilmiştir.

Şekilde görüldüğü üzere araç hedef konuma doğru başarılı bir şekilde hareket etmiş fakat belirlenen hedef ile gerçekte ulaştığı hedef arasında 4,7 cm'lik fark tespit edilmiştir. Ulaştığı hedeften tekrar mevcut konumuna geri dönmesi istendiğinde ise bu fark 9,5 cm olarak belirlenmiştir. Aracın mevcut konumuna

dönerken elde edilen farkın çok daha fazla olmasının sebebinin navigasyon yığınının davranışından kaynaklandığı tespit edildi. Çünkü hedef TF orijinine göre +x yönünde ayarlandığında costmap haritasının içindeki yerel planlayıcı kararlı plan yaptı ve araç hızlı bir şekilde hareket ederek hedefe ulaştı. Fakat hedef TF orijinine göre -x yönünde ayarlandığında ise yerel planlayıcı çok daha az kararlı plan yaptı ve araç çok yavaş hareket etti. Yerel planlayıcıdaki bu sorundan dolayı gidiş ve dönüş arasında yaklaşık 3,8 cm 'lik fark tespit edilmiştir.



Şekil 17. Araç yerleştirme deneyi

Haritalama ve yerleştirme deneyinden sonra araç üzerinde navigasyon testi yapıldı. Bu testteki amaç aracın bir engelin arkasında bulunan hedefe engele çarpmadan ulaşabilmesinin sağlanmasıdır. Bunun için Şekil 18'de gösterildiği gibi öncelikle önünde sadece bir engel bulunan bir hedef belirlenmiştir.

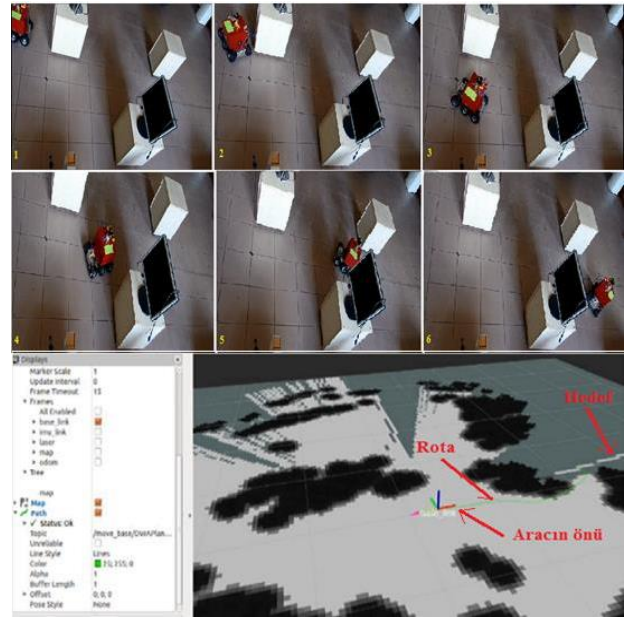


Şekil 18. Basit bir ortamda navigasyon deneyi

Bu hedefe göre araç, 1 no'lu resimde gösterildiği gibi bir yol planı oluşturmuş (yeşil ok) ve bu hedefe doğru hareket etmeye başlamıştır. Araç belirlenen hedefe engele çarpmadan ulaşmasına rağmen, araç hareket ettikçe güncellenen haritaya göre dönen LIDAR'ın engelin konumunu tespit edebilmesinde yaşanan saniyelik gecikmeler tam verimli bir navigasyon işleminin gerçekleşmesine engel teşkil etmiştir. Bundan dolayı araç hızlı hareket ettiğinde, LIDAR'ın engeli güncellenen haritaya göre belirlemede yetersiz

kaldığı sonucuna varılmıştır. Fakat aracın hızının yavaşlatılması, LIDAR'ın dönüş hızının artırılması ve LIDAR'dan yayınlanan nokta bulutu sayılarının düşürülmesiyle navigasyon işleminde ciddi iyileşmeler sağlanmıştır.

Şekil 19'da ise daha karmaşık ve birden fazla engelin bulunduğu bir hedef belirlenmiş ve belirlenen bu hedefe göre aracın hareketi test edilmiştir. Aracın oluşturulan haritadaki hareketi, yol planı ve gerçek ortamdaki hareketi şekilde gösterilmektedir. Laboratuvar ortamında yapılan bu deneye göre de aracın önündeki engellere çarpmadan belirlediği rota çerçevesinde işaretlenen hedefe ulaştığı görülmektedir.



Şekil 19. Karmaşık bir ortamda navigasyon deneyi

5. Sonuçlar

Bu çalışmada yüksek maliyetli ve büyük boyutlu 3B LIDAR'lar yerine 2B lazer tarayıcı kullanılarak çok daha düşük maliyetli, portatif ve 360° görüş alanına sahip yeni bir 3B LIDAR sistemi geliştirilmiştir. Tasarlanan bu sistem, önce LIDAR'ın 3B tarama yeteneklerini test etmek ve sabit bir ortamda en yakın engelin mesafe ve açısını tespit etmek için otonom bir iç ortam golf aracına entegre edildi. Daha sonra sisteme hareket kazandırmak ve navigasyon işlemlerini gerçekleştirmek için bir mobil araç tasarlandı ve geliştirilen sistem bu mobil araca entegre edildi. Yapılan deneyler geliştirilen sistemin otonom araçlarda tüm yönlü nesne algılamaları için ekonomik ve etkili bir çözüm sağladığını göstermektedir. Yapılan navigasyon testleri de sistemin kapalı ortamlarda engel tespiti ve engelden kaçınma gibi durumlarda başarılı sonuçlar verdiğini göstermektedir.

İleriki çalışmalar gerçekleştirilen navigasyon işleminin daha da iyileştirilmesini ve geliştirilen

sisteme engeli tanıma özelliği kazandırılmasını içermektedir.

Teşekkür

Bu çalışma İstanbul Teknik Üniversitesi Araştırma Projeleri Ofisinin MGA-2018-40801 sayılı projesi ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumunun (TÜBİTAK) 115E345 no'lu projelerin desteği ile yapılmıştır.

Kaynakça

- [1] Kim J. U., J. Min J., Kong, H. B. 2017. 3D Object Detection Method Using Lidar Information in Multiple Frames. International Conference on Image Analysis and Proceeding, 11-15 September, Catania-Italy, 276-286.
- [2] Chen X., Ma H., Wan J., Li B., Xia T. 2017. Multi-View 3D Object Detection Network for Autonomous Driving, IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), 21-26 July, Honolulu- Hawaii- United States, 1608-1617.
- [3] Li B., Zhang T., Xia T. 2016. Vehicle Detection from 3D LIDAR Using Fully Convolutional Networks. Conference: Robotics: Science and Systems XII, 18-22 June, University of Michigan-United States, 1608-1617.
- [4] Li J., Bao H., Han X., Pan F., Pan W., Zhang F., Wang D. 2017. Real time self-driving car navigation and obstacle avoidance using mobile 3D laser scanner and GNSS, Multimedia Tools and Applications, 76(21), 23017-23039.
- [5] Zhao M., Stasinopoulos S., Yu Y. 2017. Obstacle detection and avoidance for autonomous bicycles, 13th IEEE Conference on Automation Science and Engineering, 20-23 August, Xi'an-China, 1310-1315.
- [6] Liang W., Zhang, Y., Wang J. 2017. Map- Based Localization Method for Autonomous Vehicles Using 3D-LIDAR, IFAC-PapersOnLine, 50(1), 276-281.
- [7] Dube R., Gawel A., Sommer H., Nieto J., Siegwart R., Cadena C. 2017. An online multi-robot SLAM systems for 3D LIDARs, IEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems, 24-28 September, Vancouver-Canada, 1004-1011.
- [8] Park J. K., Park T. H. 2015. Autonomous System of Mobile Robot Using Laser Scanner for Corridor Environment, Journal of Institute of Control, 21(11), 1044-1049.
- [9] Pfrunder A., Borges P.V.K., Romero A.R., Catt G., Elfes A. 2017. Real-time autonomous ground vehicle navigation in heterogeneous environments using a 3D LIDAR, IEEE International Conference on Intelligent Robots

and Systems, 24-28 September, Vancouver-Canada, 2601-2608.

- [10] Naes, T. 2017. Ego-localization Navigation for Intelligent Vehicles using 360 degree LIDAR Sensor for Point Cloud Mapping, Gürcistan Güney Üniversitesi, Makine Fakültesi, Yüksek Lisans Tezi, 85 s, Gürcistan.
- [11] Michael Bernard. 2016. Tesla & Google disagree about LIDAR-Which is right?. <http://cleantechnica.com/2016/07/29/tesla-google-disagree-lidar-right/> (Erişim Tarihi: 05.04.2018).
- [12] Martinez J. L., Morales J., Reina A. J., Mandow A., Boter A. P., Cerezo A. G. 2015. Construction and calibration of low-cost 3D laser scanner with 360 degree field of view for mobile robots, IEEE International Conference on Industrial Technology, 17-19 March, Seville-Spain, 149-154.
- [13] Morales J., Martinez J. L., Mandow A., Boter A.P., Cerezo A.G. 2011. Design and Development of a Fast and Precise Low-Cost 3D Laser Rangefinder, IEEE International Conference on Mechatronics, 13-15 April, Istanbul-Turkey, 621-626.
- [14] Maurelli, F., Droeschel, D., Wisspeintner, T., May, S., Surmann, H. 2009. A 3D laser scanner system for autonomous vehicle navigation, International Conference on Advanced Robotics, 22-26 June, Munich-Germany, 1-6.
- [15] Wang, C., Meng, L., She, S., Mitchell, I.M., Li, T., Tung, F., Wan, W., Meng, M.Q.H., Silva, C.W. 2017. Autonomous mobile robot navigation in uneven and unstructured indoor environments, IEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems, 24-28 September, Canada-Vancouver, 109-116.
- [16] Quinley, M., Gerkey, B., Conley, K., Faust, J., Foote, T., Leibz, J., Berger, E., Wheeler, R., Ng, A. 2009. ROS: an open-source Robot Operating System, ICRA workshop an open source software, 3(1), 1-6.
- [17] Zhang, A., Hu, S., Chen, Y., Liu, H., Yang, F., Liu, J. 2008. Fast Continuous 360 Degree Color 3d Laser Scanner, The International Archives of Photogrammetry, Remote Sensing and Information Sciences, 37(B1), 409-414.
- [18] Ocando, M.G., Certad, N., Alvarado, S., Terrones, A. 2017. Autonomous 2D SLAM and 3D mapping of an environment using a single 2D LIDAR and ROS, Latin American Robotics Symposium (LARS) and Brazilian Symposium on Robotics (SBR), 8-11 November, Curitiba-Brazil, 1-6.
- [19] Moon Y. G., Go S. J., Yu K. H., M Lee M. C. 2015. Development of 3D laser range finder system for object recognition, IEEE International

Conference on Advanced Intelligent Mechatronics, Busan-South Korea, 1402-1405,

Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 100 s, Türkiye.

[20] Kağızman, A. 2018. Otonom araçlar için 2B lazer tarayıcı kullanılarak yeni 3B LIDAR sistemi elde edilmesi ve engel tespiti, İstanbul Teknik

[21] Eppstein, E. 2009. Setup and Configuration of the Navigation Stack on a Robot. <http://wiki.ros.org/navigation/Tutorials/RobotSetup> (Erişim Tarihi: 02.05.2017).

İmar Planlarının Peyzaj Ekolojisi Yaklaşımı ile Değerlendirilmesi: Niğde Kenti Örneği

Rifat OLGUN*¹, Tahsin YILMAZ²

¹Akdeniz Üniversitesi, Serik G.S.S. Meslek Yüksekokulu, Park ve Bahçe Bitkileri Bölümü, 07500, Antalya, Türkiye

²Akdeniz Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, 07070, Antalya, Türkiye

(Alınış / Received: 18.02.2019, Kabul / Accepted: 05.11.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Peyzaj ekolojisi,
Peyzaj yapısı,
Peyzaj metrikleri,
İmar planı,
Niğde

Özet: Dünyada olduğu gibi ülkemizde de yaşanan hızlı nüfus artışı kentsel yerleşim alanlarının büyümesini zorunlu kılmaktadır. Yerleşim alanlarındaki bu büyüme, kentlerin içerisinde ve çevresinde yer alan ekolojik yapının bozulmasına neden olmaktadır. Bu nedenle kentlerin büyümesinde ve şekillenmesinde önemli bir yere sahip olan imar planları, kentlerin sahip olduğu ekolojik yapının sürdürülebilirliği açısından önemlidir. Yasal mevzuat kapsamında hazırlanan imar planlarında mevcut ekolojik yapının dikkate alınması, kentsel gelişimin ekolojik yapı üzerindeki etkisini azaltacaktır. Bu kapsamda araştırmanın amacı, nüfus artışına bağlı olarak ortaya çıkan kentsel büyümenin ve yayılmanın şekillenmesinde önemli bir rol oynayan imar planlarının peyzaj metrikleri kullanılarak peyzaj ekolojisi yaklaşımıyla değerlendirilmesidir. Niğde kentine yönelik gerçekleştirilen araştırmada, araştırma alanına ait veritabanı ArcGIS programında oluşturulmuştur. Veri tabanı üzerinden Avrupa Birliği Corine Arazi Sınıflandırma Sistemi I./II. düzey temel alınarak mevcuttaki (13 Temmuz 2017 tarihine ait uydu görüntüleriyle) ve imar planındaki arazi örtüsü/arazi kullanımı tipleri gruplandırılmıştır. Elde edilen gruplara yönelik analizler Fragstats 4.2 yazılımı aracılığıyla belirli peyzaj metrikleri (sınıf düzeyinde 7 ve peyzaj düzeyinde 1) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, imar planlarında çok sayıda yeşil alan planlanmış olmasına rağmen, zaman içerisinde artan yapılaşmaya bağlı olarak ortalama yama büyüklüğündeki azalış kentin ekolojik yapısını olumsuz etkileyecektir.

Evaluation of Zoning Plans with Landscape Ecology Approach: The Case of Nigde City

Keywords

Landscape ecology,
Landscape structure,
Landscape metrics,
Zoning plan,
Nigde

Abstract: As in the world, rapid population growth in Turkey necessitates the growth of urban settlements. This growth in settlement areas causes the deterioration of the ecological structure in and around the cities. Therefore, zoning plans that have an important place in the growth and shaping of cities are important for the sustainability of the ecological structure of cities. Taking into account the existing ecological structure in the zoning plans prepared in accordance with the legislation will reduce the impact of urban growth on the ecological structure. In this context, the aim of the study is to evaluate the zoning plans that play an important role in shaping the urban growth and spread depending on population growth by using landscape metrics with landscape ecology approach. In the research conducted for the city of Niğde, the database of the research area was created in the ArcGIS program. The land cover / land use types in the existing (with satellite imagery of 13 July 2017) and zoning plan are grouped according to the European Union Corine Land Classification System I-II level. Analyzes of the obtained groups were performed using Fragstats 4.2 software using specific landscape metrics (class level 7 and landscape level 1). As a result, although a large number of green areas have been planned in the zoning plans, the decrease in the average patch size due to the increasing construction over time will adversely affect the ecological structure of the city.

*İlgili yazar: rifatolgun07@gmail.com

1. Giriş

Dünya üzerinde peyzajlar dinamik bir yapıya sahiptir. Bu nedenle yoğun insan faaliyetleri peyzajların değişimine neden olmaktadır [1]. Özellikle dünyada yaşanan nüfus artışına bağlı olarak artan kentleşme faaliyetleri peyzajları olumsuz etkilemektedir. Bu kapsamda kentleşmenin peyzaj yapısı üzerinde; önemli bağlantıların kopması, önemli habitat alanlarının parçalanması veya küçülerek zamanla yok olması, ekolojik hassasiyete sahip koridorların kesintiye uğraması ve sürekliliğini yitirmesi gibi etkileri bulunmaktadır [2].

Kentlerde yaşanan nüfus artışı, bölgesel göçler ve artan ekolojik problemler şehir plancıları, ekologlar ve peyzaj mimarları için bu bölgelerin sürdürülebilir kentsel gelişimine yönelik yeni yöntemlerin ortaya konulmasını zorunlu hale getirmiştir [3]. Bu nedenle bir çok ülke, ekolojik açıdan sürdürülebilir kentler oluşturmak, mevcut kentleri ekolojik kaygılar ile yeniden şekillendirmek üzerine çalışmalar yapmaktadır [4]. Bu çalışmalardan biriside peyzaj ekolojisi yaklaşımıyla kentlerin planlanmasıdır.

Peyzaj ekolojisi kavramı ilk olarak 1939 yılında Alman biyo-coğrafyacı Carl Troll tarafından kullanılmış ve ekoloji bilimi disiplininin bir alt dalı altında değerlendirilmiştir [5-7]. Peyzaj ile ekoloji kavramlarından oluşan peyzaj ekolojisi kavramı, peyzajı oluşturan elemanların birbirleri ile olan ilişkilerini ele almaktadır. Peyzaj ekolojisine göre, peyzaj yeryüzünün bir parçasını oluşturan bir mozaiktir ve bu mozaik birçok peyzaj elemanının bir araya gelmesi ile oluşmaktadır [7].

Bu kapsamda peyzaj yapısının ve bu yapının işleyişini inceleyen peyzaj fonksiyonunun belirlenerek peyzaj değişimlerinin ortaya konulması, peyzaj ekolojisi temelinde yapılan çalışmalara dayanmaktadır [7]. Fakat kentleşmenin kentin sahip olduğu peyzaj yapısı ve peyzajın işlevleri üzerindeki etkilerini anlamak oldukça zordur. Ancak peyzaj yapısına ait kaynak verilerinin toplanmasında, saklanmasında, analiz edilmesinde ve yorumlanmasında kullanılabilecek çeşitli yöntemler ve araçlar bulunmaktadır [8]. Bu araçların içerisinde yer alan bilgisayar destekli programlar aracılığı ile peyzaj yapısının anlaşılmasını kolaylaştırmak için mekânsal istatistik yazılımı kullanılarak birçok peyzaj metriği ortaya konmuştur [9-11].

Genel anlamda peyzaj metrikleri peyzaj elemanlarının kompozisyon ve konfigürasyonlarını analiz etmektedir [12,13]. Peyzaj yapısı ve fonksiyonu arasındaki ilişkinin peyzaj metrikleri vasıtasıyla analiz edilmesi, hem mevcut durumun saptanmasında hem de planlanan aktivitelere ekolojik etkilerini tahmin etmede ilgili kişilere yol göstermektedir. Bu yapı ve fonksiyon ilişkisi, planlamaların ekolojik sonuçlarını önceden

belirlemeye ve dolayısıyla daha sürdürülebilir peyzajlar planlamaya yardımcı olmaktadır [13-15].

Uzaktan algılama ve coğrafi bilgi sistemlerinin (GIS) yaygın olarak kullanıldığı günümüzde coğrafi bilgi sistemleri ile birlikte peyzaj metriklerini kullanarak çok geniş alanlarda çalışmalar yapabilmek mümkündür [16]. Ülkemizde gerek kentsel gerekse kırsal peyzaj konulu pek çok çalışmada [16-23] ve peyzajda yer alan farklı alan kullanımlarındaki değişimlerin saptanmasında uzaktan algılama ve coğrafi bilgi sistemi teknolojileri kullanılmasına rağmen, bu teknolojilerin peyzaj metrikleri ile beraber kullanıldığı kentsel [24] ve bölgesel [25] ölçekte çalışmalar oldukça azdır [16].

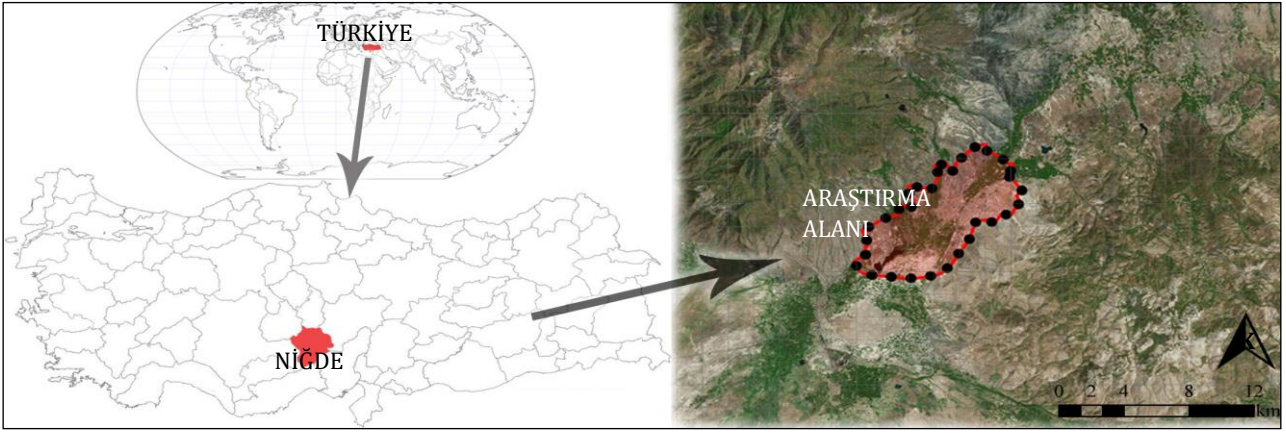
Bu kapsamda araştırmanın amacı, nüfus artışına bağlı olarak ortaya çıkan kentsel büyümenin ve yayılmanın şekillenmesinde önemli bir rol oynayan imar planlarının peyzaj metrikleri kullanılarak peyzaj ekolojisi yaklaşımıyla değerlendirilmesidir. Bu kapsamda, son dönemde kentleşme anlamında önemli bir gelişme gösteren Niğde kenti araştırma alanı olarak seçilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Niğde ili, İç Anadolu Bölgesinin güneydoğusunda, Kuzeybatıda Aksaray, kuzeyde Nevşehir, kuzeydoğuda Kayseri, batı ve güneybatıda Konya illeri ile komşu, güneyde Bolkar dağları ile Mersin, güneydoğu ve doğuda Aladağlar'ın oluşturduğu doğal sınırlarla Adana illeriyle komşudur [26-28]. Kent güneyden Bolkar, güneydoğudan Aladağlar, batıdan Melendiz ve kuzeybatıdan Hasandağ ile kuşatılan bir plato üzerine kurulmuştur [29,30]. Matematiksel konum olarak 37°25'-38°58' kuzey enlemleri ile 33°10'-35°25' doğu boylamları arasında yer alan Niğde ilinin yüzölçümü 7.795,22 km², denizden yüksekliği ise 1.229 metredir [31,32]. İl topraklarının % 28,8'i dağlık, % 41,2'si dalgalı arazi ve yayla, % 30'u ovalıktır [33]. Yüzölçümü açısından Niğde ili İç Anadolu Bölgesinin % 4,87'sini ülke topraklarının ise % 0,90'nını kaplamaktadır [34-36]. TÜİK 2018 yılı verilerine toplam nüfusu 364.707 olan ilin merkez ilçe nüfusu 224.289 kişidir [37].

Araştırmanın ana materyalini, Niğde ili merkez ilçesinde yer alan Niğde Belediyesi mücavir alan sınırı, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, organize sanayi bölgesi ve kent ormanının içerisinde bulunduğu 7886,83 hektarlık alan oluşturmaktadır (Şekil 1). Araştırmanın diğer materyallerini ise arazi çalışmalarından, literatürden, uydu görüntülerinden (13 Temmuz 2017), imar planlarından (mevcuttaki) ve kamu kurum ve kuruluşlarından elde edilen veriler ile verilerin hazırlanması ve analizi aşamasında kullanılan ilgili programlar (ArcGIS, Netcad, Autocad, Photoshop, Microsoft Office) oluşturmaktadır.



Şekil 1. Araştırma alanının konumu

2.2. Metot

Çalışmada öncelikle araştırma alanına ait veriler arazide yapılan gözlemlerden, literatür taramalarından, ilgili kurum ve kuruluşlarla yapılan görüşmelerden ve bu kurum ve kuruluşlara ait yayınlardan elde edilmiştir.

Çalışmanın sonraki aşamasını araştırma alanına yönelik veritabanının hazırlanması oluşturmaktadır. Bu kapsamda ArcGIS ortamında mevcuttaki ve imar planındaki kullanımlar, araştırma alanının peyzaj karakteristiklerini tanımlayabilecek ve peyzaj metriklerinin analizi için girdi oluşturabilecek şekilde vektörel veritabanı olarak tasarlanmıştır. Öznitelik değerleri işlenmiş olarak oluşturulan veritabanı, Avrupa Birliği Corine Arazi Sınıflandırma Sistemi I. ve II. düzey temel alınarak mevcuttaki ve imar planındaki arazi örtüsü/arazi kullanım tipleri 7 sınıf olarak gruplandırılmıştır. Bunlar; şehir yapısı (ŞEYA), yapay bölgeler (YABÖ), tarımsal olmayan yeşil alanlar (TOYA), tarımsal alanlar (TAAL), ormanlar (ORMA), bitki örtüsü ile kaplı olmayan veya az miktarda bitki örtüsü ile kaplı açık alanlar (BAOL) ve su yapılarıdır (SUYA).

Peyzaj değişiminin peyzaj metrikleri ile analizinde kullanılan Fragstats 4.2 programı farklı formatlarda yer alan raster görüntüleri analiz etmektedir [38]. Bu nedenle ArcGIS ortamında hazırlanan vektör veri formatındaki mevcut duruma ve imar planına ait verilerin raster formatına dönüştürülmesi gerekmektedir. Verilerin raster formatına

dönüşümünde elde edilecek çözünürlük çalışma alanının büyüklüğüne ve çalışmanın hassasiyetine göre farklılık göstermektedir. McGarigal ve Marks [39], Coşkun Hepcan [40], Hepcan [41], Aksu ve Değerliyurt [42] sürdürülebilir kentsel gelişime yönelik yapmış oldukları çalışmalarda piksel büyüklüğünü 10x10 m olarak kullanmışlar ve bu mekânsal çözünürlüğün yeterli olduğunu belirlemişlerdir. Bu kapsamda, araştırma alanı içerisinde yer alan ve su yapıları içerisinde bulunan kanalların, mahallelerde yer alan park alanlarının veri altyapısı içerisine dâhil edilebilmesi için, hazırlanan vektör veri formatındaki haritalar ArcGIS yazılımı kullanılarak 5x5 m mekânsal çözünürlüğe sahip raster veri formatına dönüştürülmüştür.

Kentsel açık ve yeşil alan sistemi içerisinde yer alan elemanların peyzaj metrikleri ile analizi sınıf düzeyinde ve peyzaj düzeyinde olmak üzere 2 aşamada gerçekleştirilmiştir. Sınıf düzeyinde; sınıf alanı (CA), peyzajın oranı (PLAND), yama sayısı (NP), ortalama yama büyüklüğü (MPS), süreklilik indeksi (GYRATE_AM), yakınlık indeksi (PROX_AM), mesafe indeksi (ENN_AM) olmak üzere 7 tane peyzaj metriği kullanılmıştır. Peyzaj düzeyinde ise yayılma indeksi (CONTAG) metriği kullanılmıştır (Tablo 1). Bu kapsamda ArcGIS ortamında hazırlanan veriler Fragstats 4.2 programı kullanılarak analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçların bütüncül bir yaklaşım içerisinde sentezlenmesi sonucunda kentin imar planları peyzaj ekolojisi kapsamında değerlendirilmiştir.

Tablo 1. Kullanılan peyzaj metrikleri ve özellikleri [2,4,43]

Metrikler	Özellik	Değer ve/veya Değer Aralığı
Sınıf Alanı (CA)	Sınıf toplam yama alanı	CA > 0 (limit yok) (ha)
Peyzajın Oranı (PLAND)	Yama tipinin toplam peyzaj içerisindeki yüzdesi	0 < PLAND ≤ 100 (m ²)
Yama Sayısı (NP)	Sınıf yama sayısı	NP ≥ 1 (limit yok)
Ortalama Yama Büyüklüğü (MPS)	Sınıfın toplam yama alanının yama sayısına oranı	MPS > 0 (limit yok)
Yakınlık İndeksi (PROX_AM)	Belirli bir arazi kullanım tipine ait yamaların mekânsal dağılımı	PROX ≥ 0
Süreklilik İndeksi (GYRATE_AM)	Arazi kullanım tipine ait parçaların peyzajdaki devamlılığını/sürekliliğini hesaplar	NP ≥ 1 (limit yok)
Mesafe İndeksi (ENN_AM)	Aynı tipteki en yakın yamalar arasındaki doğrusal mesafeyi ifade eder	OEYK > 0 (limit yok) (m)
Yayılma İndeksi (CONTAG)	Peyzaj düzeyinde yamaların birbiri ile komşu olma düzeyini ifade eder	0 < CONTAG ≤ 100 (%)

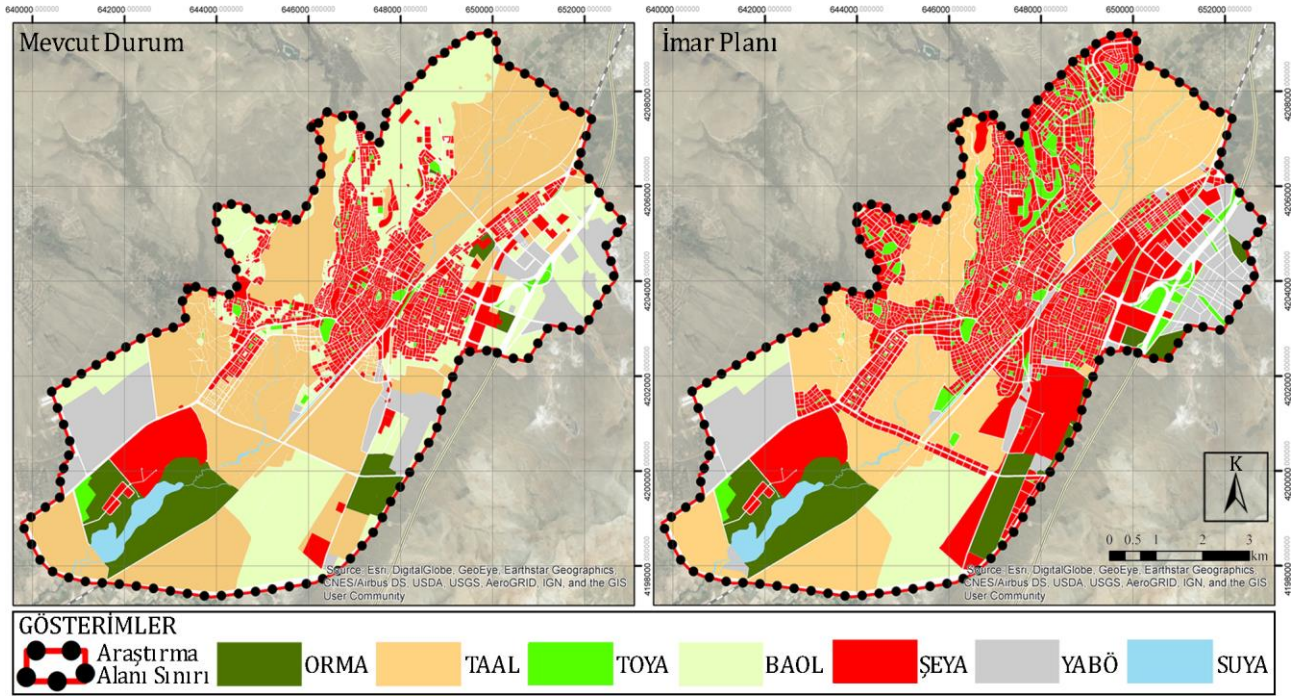
3. Bulgular

Peyzaj metrikleri kullanılarak gerçekleştirilen analizler sonucunda, araştırma alanının mevcut durumda 1145,26 ha'lık kısmını yerleşim alanı oluştururken 972,19 ha'lık kısmını yollar oluşturmaktadır. İmar planlarında ise yerleşim alanlarının % 101 oranında (1156,77 ha) artarak 2302,03 ha'lık alanı kapladığı belirlenmiştir. Kentler içerisinde yer alan yollarda önemli yapay bölgeler arasında yer almaktadır. İmar planlarında yolların % 30,18'lik (293,41 ha) bir artış ile toplam 1265,60 ha'lık bir alanı kapladığı belirlenmiştir.

Analizlerde matris olarak yerleşim alanları belirlenmiş olup, belirlenen yerleşim alanlarının merkezini Niğde kalesi ve çevresi oluşturmaktadır. Bu kapsamda Niğde Kenti, yerleşim alanlarının merkezini oluşturan Niğde kalesi ve çevresinden ana ulaşım ağları doğrultusunda çevreye doğru saçaklanma göstermiştir (Şekil 2).

Araştırma alanının mevcut durumunda baskın arazi örtüsünü % 39,43 oran ile tarım alanları oluşturmaktadır. Bunu % 25,13 ile bitki örtüsü ile kaplı olmayan veya az miktarda bitki örtüsüne sahip doğal alanlar takip etmektedir. Yapay bölgeler (endüstri, ticaret ve ulaşım birimleri ve maden ocağı boşaltım ve inşaat sahaları) % 8,91, orman alanları % 6,79, su yapıları % 1,82, tarımsal olmayan yeşil alanlar % 1,35'lik bir orana sahiptir (Tablo 2).

İmar planlarının peyzaj metrikleri aracılığıyla analizi sonucunda, araştırma alanının % 32,75'ini tarım alanları oluştururken % 9,26'sını yapay bölgeler (endüstri, ticaret ve ulaşım birimleri ve maden ocağı boşaltım ve inşaat sahaları), % 8,17'sini orman alanları, % 7,97'sini bitki örtüsü ile kaplı olmayan veya az miktarda bitki örtüsüne sahip doğal alanlar, % 5,19'unu tarımsal olmayan yeşil alanlar, % 1,90'ını su yapıları oluşturmaktadır (Tablo 3).



Şekil 2. Corine arazi sınıflandırma sistemine göre mevcuttaki ve imar planındaki kent yapısı

Tablo 2. Mevcut durumun peyzaj metrikleri ile analizi

LEKELER	CA	PLAND	NP	MPS	GYRATE_AM	PROX_AM	ENN_AM	CONTAG
YABÖ	616,15	8,91	36	17,12	449,26	366,89	80,49	
TOYA	93,52	1,35	145	0,64	100,93	9,55	976,29	
TAAL	2726,76	39,43	142	19,20	610,13	8116,57	32,39	
ORMA	469,42	6,79	9	52,16	497,37	3197,74	79,22	62,69
BAOL	1737,40	25,13	272	6,39	658,90	448,01	90,40	
SUYA	126,13	1,82	11	11,47	736,80	82,21	39,04	

Arazi Örtüsü/Alan Kullanım Tiplerinin Kodları: Yapay Bölgeler (Endüstri, Ticaret ve Ulaşım Birimleri ve Maden Ocağı Boşaltım ve İnşaat Sahaları) (YABÖ), Tarımsal Olmayan Yeşil Alanlar (TOYA), Tarımsal Alanlar (TAAL), Ormanlar (ORMA), Bitki Örtüsü İle Kaplı Olmayan veya Az Miktarda Bitki Örtüsüne Sahip Doğal Alanlar (BAOL), Su Yapıları (SUYA).

Tablo 3. İmar planının peyzaj metrikleri ile analizi

LEKELER	CA	PLAND	NP	MPS	GYRATE_AM	PROX_AM	ENN_AM	CONTAG
YABÖ	612,87	9,26	80	7,66	340,85	433,51	59,96	
TOYA	343,72	5,19	778	0,44	101,52	85,20	168,49	
TAAL	2168,43	32,75	44	49,28	610,86	9072,59	21,38	
ORMA	540,74	8,17	13	41,60	493,47	2803,18	79,98	59,06
BAOL	527,68	7,97	4	131,92	785,04	0,15	2580,21	
SUYA	125,76	1,90	12	10,48	716,36	25,18	200,67	

Arazi Örtüsü/Alan Kullanım Tiplerinin Kodları: Yapay Bölgeler (Endüstri, Ticaret ve Ulaşım Birimleri ve Maden Ocağı Boşaltım ve İnşaat Sahaları) (YABÖ), Tarımsal Olmayan Yeşil Alanlar (TOYA), Tarımsal Alanlar (TAAL), Ormanlar (ORMA), Bitki Örtüsü İle Kaplı Olmayan veya Az Miktarda Bitki Örtüsüne Sahip Doğal Alanlar (BAOL), Su Yapıları (SUYA).

İmar planına göre kent içerisinde yer alan tarımsal olmayan yeşil alanlar incelendiğinde, bu alanların kent içerisindeki oranının % 1,35'ten % 5,19'a yükseldiği belirlenmiştir. Mevcut durumda PROX_AM değeri 9,55 iken, imar planlarında bu değer 85,20 olarak hesaplanmıştır. Mevcut durumda 976,29 olarak hesaplanan ENN_AM değeri, imar planında yaklaşık 6 kat azalarak 168,49'a düşmüştür. GYRATE_AM değeri mevcut durumda 100,93 olarak belirlenirken, imar planlarında ise 101,52 olarak belirlenmiştir. Tarımsal olmayan yeşil alanlar ortalama yama büyüklüğü açısından incelendiğinde, MPS değerinin imar planlarında mevcut duruma göre 0,20 değerinde azaldığı görülmektedir (Tablo 3).

Mevcut durumdaki ve imar planlarındaki AÖ/AK sınıflandırmasının peyzaj ölçeğindeki bağlantılılıklarını ölçmek için yayılma metriği (CONTAG) kullanılmıştır. Akyol Alay [2]'in çalışmasında ifade ettiği gibi bu metriğin yüksek çıkması, peyzaj yapısında yüksek düzeyde bağlantısızlık ve kopma olduğunu göstermektedir. Böylece peyzajdaki parçalanma eğilimini görmek mümkün olmaktadır [44]. Bu kapsamda mevcut duruma göre imar planındaki CONTAG değerinde görülen azalış, imar planlarında peyzaj yapısı içerisinde bağlantılılığın daha kuvvetli olduğunu göstermektedir.

Ayrıca CONTAG değeri, bir arazi kullanım sınıfı pikselinin başka bir arazi kullanım sınıfının pikseline bitişik olma olasılığını hesaplayarak peyzajın heterojenliği hakkında bilgi vermektedir. Böylece elde edilen değerler peyzajların mekânsal olarak ne ölçüde parçalı veya bütünsel bir özellik gösterdiğini ölçmektedir. Büyük ve bitişik yamalardan oluşan peyzaj sınıflarını içeren peyzajların CONTAG değeri nispeten büyük değere sahip olmaktadır. Eğer peyzaj daha fazla sayıda küçük veya çok parçalı yamalardan oluşuyorsa CONTAG değeri daha düşük bir değere sahip olmaktadır [45-47]. Analiz sonuçlarına göre çalışma alanının mevcut durumda CONTAG değeri 62,69 iken imar planlarında ise bu değer 59,06 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuca göre, imar planları mevcut duruma göre daha parçalı bir yapıya sahiptir.

4. Tartışma ve Sonuç

Literatürde peyzaj metriklerinin kullanımına yönelik çalışmalar incelendiğinde peyzaj metriklerinin

genellikle doğal alanlardaki değişimlerin izlenmesine yönelik ekolojik çalışmalarda kullanıldığı görülmektedir. Fakat kentsel alanlara yönelik yapılan planlama çalışmalarında da peyzaj metriklerinin doğal alanlara yönelik peyzaj ekolojisi çalışmalarında verdiği sonuçlar kadar anlamlı ve kullanılabilir sonuçlar verdiği görülmüştür [10,16,47- 52].

Botequilha vd. [14]'nın belirttiği gibi peyzajdaki dinamikler oldukça karmaşıktır ve alan kullanımlarının bunlar üzerindeki etkisini ölçecek tek bir ideal araç yoktur [16]. Bu nedenle peyzaj yapısına dair işleyişin nicel olarak anlaşılabilmesi için birçok araştırmacının çalışmalarında kullandığı çok sayıda peyzaj metriği bulunmaktadır [38,52-54]. Araştırma kapsamında da sınıf düzeyinde 7 tane peyzaj düzeyinde ise 1 tane olmak üzere toplam 8 tane peyzaj metriği kullanılmıştır.

Kullanılan peyzaj metriklerinin yorumlanmasında farklı araştırmacıların yapmış olduğu çalışmalardan faydalanılmıştır. Coşkun Hepcan vd. [4] tarafından yapılan çalışmada, GYRATE_AM değerinin yüksek olmasının kent peyzajındaki kentsel yeşil alanların sürekliliğinin fazla olduğu, PROX_AM değerinin yüksek, ENN_AM değerinin düşük olmasının ise kentsel yeşil alanlar arasındaki bağlantılılığın yüksek olduğu anlamına geldiği ifade edilmiştir. İmar planı mevcut durum ile karşılaştırıldığında çalışma alanı içerisinde yer alan tarımsal olmayan yeşil alanlarda toplam % 3,84'lük bir artışın olduğu ve GYRATE_AM değerinin 0,59 değerinde arttığı belirlenmiştir. GYRATE_AM değerindeki bu artış, kent peyzajında kentsel yeşil alanların sürekliliğinin fazla olduğu anlamına gelmektedir. İmar planındaki PROX_AM değerinin mevcut duruma göre yüksek, ENN_AM değerinin ise düşük olması, tarımsal olmayan kentsel yeşil alanlar arasındaki bağlantılılığın yüksek olduğunu ifade etmektedir. Özellikle de ENN_AM değerinde 5,8 kat azalmanın olması imar planlarındaki yeşil alanların mevcut duruma göre 5,8 kat daha yakın mesafede olduğunu göstermektedir. Bu durum yerleşim alanlarının içerisinde ve çevresinde planlanan yeşil alanların mevcut duruma göre daha sürdürülebilir bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Birçok araştırmacı çalışmalarında kentsel yeşil alanların kent içerisindeki dinamiklerini araştırmış ve ortalama yama büyüklüğü ile kentsel yeşil

alanların parçalı bir yapıya sahip olması arasında anlamlı bir ilişki bulunmuştur. Bu kapsamda araştırmacılar, ortalama yama büyüklüğünün azalması ile kentsel yeşil alanların parçalanmış hale geldiğini çalışmalarında ortaya koymuştur [55-58]. Qian vd. [59]'te Çin'in başkenti Pekin'de yapmış oldukları çalışmada ortalama yama büyüklüğü değerinde yaşanan artışın, kentsel yeşil alanların kümelendiğini ve geniş bir alana sahip olduğunu gösterdiğini ifade etmiştir.

Araştırma alanının tarımsal olmayan yeşil alanları ortalama yama büyüklüğü açısından incelendiğinde, MPS değerinin mevcut duruma göre imar planlarında 0,20 değerinde azaldığı görülmektedir. Mevcut durumdaki yapılaşmanın dar bir alanda gerçekleşmesi ve imar planlarında bitişik nizam yapılaşmanın planlanması ve binaların arasında geniş yeşil alanlara yer verilmemesi kentsel yeşil alan büyüklüklerinin küçük olmasına neden olmuştur. Bu durum ise kent merkezindeki geniş yeşil alanların imar planlarının uygulanmasıyla zaman içerisinde parçalanacağını ve yeşil alan büyüklüklerinin zamanla küçüleceğini göstermektedir.

İmar planlarında, yerleşim alanlarının tarım alanları ve bitki örtüsü ile kaplı olmayan veya az miktarda bitki örtüsüne sahip doğal alanlara doğru genişlediği ve bu alanların alansal olarak azalmasına sebep olduğu peyzaj metriklerinin analizi sonucunda ortaya konmuştur. Özellikle de bitki örtüsü ile kaplı olmayan veya az miktarda bitki örtüsüne sahip doğal alanlarda % 17,16'lık bir azalışın yaşandığı görülmektedir. Bu alana ait PROX_AM değerinin düşük, ENN_AM değerinin yüksek olması bitki örtüsü ile kaplı olmayan veya az miktarda bitki örtüsüne sahip doğal alanlar arasındaki bağlantılılığın düşük olduğunu göstermektedir.

Ayrıca doğal alanlar ile yerleşim alanları arasında kalan tarım alanları da imar planlarında planlanan yerleşim alanlarının etkisiyle baskı altındadır. Açık ve yeşil alan sisteminin bir unsuru olan ve kentsel alanlar ile doğal alanlar arasında tampon görevine sahip tarım alanlarının kentleşmenin etkisinden korunması için, bu alanların Akyol Alay [2]'nin çalışmasında önerdiği gibi kuvvetli an sistemleri (canlı bitki sıraları) ile doğal alanlarla olan bağlantıları kuvvetlendirilmelidir. Böylece bu alanların kentsel yeşil alan sistemine olan katkısının yanında hem kentsel alan içerisinde tarımsal üretim devam eder hem de kentin sosyo-ekonomik yapısına katkı sağlar.

Emecen [60] ve Şimşek [47] yapmış oldukları çalışmalarda arazinin homojenlik ve bütünsellik durumunu belirten CONTAG indeksini kullanmışlardır. Emecen [60] Sarıyer bölgesinde gerçekleştirdiği çalışmada, alanın 1996-2005-2014 yılları arasındaki bütünselliğini peyzaj düzeyinde incelemiş ve yıllara göre çalışma alanının

bütünsellik (heterojen veya homojen) değerlerinin birbirine yakın olduğunu ortaya koymuştur. Benzer şekilde Şimşek [47] gerçekleştirdiği çalışmada da, iki farklı ilçenin yerleşim alanları için CONTAG indeks değerlerini birbirine çok yakın (Safranbolu ve Karabük Merkez ilçe için sırasıyla, 65,29 ve 64,27) bulmuştur. Ayrıca Merkez ilçenin yerleşim alanının daha fazla heterojen bir yapıya sahip olduğunu ifade etmiştir. Araştırma alanında gerçekleştirilen analizde ise mevcut durum ile imar planının CONTAG indeks değerlerinin (62,69 ve 59,06) birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu bağlamda imar planının mevcut duruma göre peyzaj düzeyinde heterojen bir yapıya sahip olduğu söylenebilir.

Ayrıca CONTAG indeks değeri (yayıma metriği) veya öklid en yakın komşuluk mesafesi (euclidean nearest neighbor distance) gibi peyzaj metrikleri, peyzajdaki izolasyonu ortaya koyan indekslerdir [16]. Bu kapsamda arazi kullanım sınıflarının peyzaj düzeyinde bağlantılılıklarını ölçmek için CONTAG değerinden (yayıma metriği) faydalanılmıştır. Araştırma alanında mevcut durumda 62,69, imar planında ise 59,06 olan indeks değeri arasında büyük bir fark olmamasına rağmen mevcut durumda arazinin daha parçalı bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. İmar planlarında bu değer biraz daha düşük çıkmasının nedeni özellikle de yeşil alanların daha fazla bulunmasıdır. İmar planları içerisinde mevcut duruma göre, adet olarak 5,9 kat, alansal büyüklük olarak 4,8 kat daha fazla park alanı bulunmaktadır. Ayrıca imar planları içerisinde ağaçlandırılacak alanlar ve kent parkı gibi büyük yeşil alanların da planlanmış olması imar planlarında bağlantılılığın daha fazla olduğunu göstermektedir.

Kong vd. [61]'in Jinan (Çin) kent merkezinde, Uy ve Nakagoshi [62]'nin Vietnam'ın başkenti Hanoi'de ve Coşkun Hepcan ve Hepcan [51]'in İzmir Bornova'da yapmış oldukları çalışmalarda, açık ve yeşil alanların parçalı bir yapıya ve düzensiz bir dağılıma sahip olduğu saptanmıştır. Özellikle de Coşkun Hepcan ve Hepcan [51] yapmış oldukları çalışmada, Bornova'da ekolojik ve rekreasyonel işlevlere sahip kentsel açık ve yeşil alan sisteminin (açık ve yeşil alanlar ağı ya da yeşil altyapı) bulunmadığını ortaya koymuştur. Araştırma alanı özelinde gerçekleştirilen çalışmadan elde edilen sonuçlarda, bu çalışmalar ile benzerlik göstermektedir. Bu kapsamda orta ölçekli bir kent olan Niğde kentinin merkezi yerleşim alanında, ekolojik ve rekreasyonel işlevlere sahip kentsel açık ve yeşil alan sisteminin bulunmadığı gerçekleştirilen analizler sonucunda ortaya konmuştur.

Araştırmada, alan içerisindeki açık ve yeşil alanların parçalı bir yapı ve düzensiz bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Farina [63], Eşbah Tunçay vd. [16] ve Yıldırım ve Ortaçesme [64] parçalanmayı süreklilik arz eden habitatların daha küçük ve izole birimlere bölünmesi olarak tanımlamakta ve biyolojik çeşitliliği tehdit eden en önemli etken olarak

değerlendirmektedir. Bu kapsamda habitat faktörleri 4 bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; mekân, örtü/barınak-sığınak, besin ve sudur. Bu 4 temel bileşenden birinin veya bir kaçının insan etkisi ve/veya doğal sebeplerden dolayı devre dışı kalması; o türün popülasyonunun azalmasına ve zamanla yok olmasına veya başka bir bölgeye göç etmesine neden olmaktadır [49,65]. Dolayısıyla doğa korumadan kentsel planlamaya kadar değişen ölçeklerdeki çalışmalarda, bağlantı konseptleri yaygın olarak tartışılmakta ve önerilmektedir. Ekolojik ağ yaklaşımı kapsamında biyolojik çeşitliliği korumak ve geliştirmek için doğal sistemler arasındaki habitat bağlantılarının kurulması gerekmektedir [40,66,67]. Araştırmacılar yapmış oldukları çalışmalarda, farklı hayvan türlerinin yaşam alanlarındaki bozulmaların veya buldukları yamaların büyüklüklerinin azalmasının ve izolasyonun artmasının türler için tehdit oluşturduğunu tespit etmiştir. Örneğin, Anadolu'ya özgü endemik bir kuş olan Anadolu sıvacısı (*Sitta krueperi*), yaşlı ve seyrek kızılçam, karaçam, ardıç gibi iğne yapraklı ağaçların olduğu doğal ormanlarda ve zaman zaman da bu ağaçların yanında bulunan makilerde yayılış göstermektedir [68]. Ormanlık alanlar içerisindeki kültürel yamaların artışı, tarım ve orman yamalarının azalması ile yerleşimin yoğunlaştığı bölgelerdeki çalı/otsu bitkiler topluluğundaki azalma, Anadolu sıvacısı gibi doğal alanları tercih eden türler için tehdit oluşturmaktadır [49]. Bununla birlikte, Akdeniz endemiği olan Arap bülbülü (*Pycnonotus xanthopygos*) Türkiye'de Akdeniz kıyı bandında yayılış göstermektedir. Özellikle meyve bahçeleri, seyrek ağaçlı park ve bahçelik alanlar ile makilik ve makiyle karışık seyrek ormanlık alanlar yoğun olarak bulunduğu alanlardır [69]. Sadece doğal alanlarda değil park alanlarında da bulunabilmesine rağmen, Arap bülbülünün bulunduğu vejetasyon tiplerinin başında gelen makilik alanların daralması veya yok edilmesi popülasyonunda azalmalara neden olacaktır [49].

Benzer şekilde küçük memeli türlerinde de habitat alanını oluşturan yama büyüklüğünün azalması ve izolasyonunda artışın meydana gelmesi türlerin yaşamı üzerinde tehdit oluşturmaktadır. Andren [70] yapmış olduğu çalışmada, yama büyüklüğünün sincapların bu yamalardaki varlığı/yokluğu üzerinde önemli olduğunu ve küçük yamalardaki sincap yoğunluğunun, büyük yamalara göre daha az olduğunu ortaya koymuştur. Dolayısıyla Yıldırım [49]'un çalışmasında ifade ettiği gibi, habitatların bölünmesi sonucunda yama sayılarının artması veya azalması, yama alanlarının büyüklüğündeki değişim, izolasyonun ve kenar alanlarının artması gibi sonuçlar her tür için farklılık göstermekte, bazı türler bu değişimden daha az etkilenirken bazıları daha çok etkilenmektedir.

Ramsar sözleşmesi gereğince 2005 yılında "uluslararası öneme sahip sulak alan" ilan edilen Akkaya Barajının, Türkiye'de görülen yaklaşık 465

kuş türünün 194'üne (farklı araştırmacılar tarafından 157 olarak ifade edilmektedir) ev sahipliği yaptığı ve dünyada nadir bulunan kuş türlerinin de bu türler arasında yer aldığı yapılan çalışmalarla tespit edilmiştir [71,72]. Özellikle de küresel ısınmanın etkisi, bilinçsiz tarımsal sulamalar nedeni ile çalışma alanına yakın olan Sultan Sazlığı, Seyfe Gölü, Ereğli Sazlıkları, Tuz Gölü'nün su seviyelerinin azalması nedeniyle yaz aylarında bu bölgeleri tercih eden flamingolar artık Akkaya Barajına gelmektedir [73]. Göçmen kuş olan flamingoların sayıları yaz aylarında 2000'i geçmektedir [73].

Dünyada geniş bir habitat alanına sahip olan ve çalışma alanı içerisinde Akkaya Barajı ve çevresinde yayılış gösteren ev serçesinin (*Passer domesticus*) başlıca besin kaynaklarını, tohumlar ve özellikle Poaceae familyası içerisindeki tahıllar oluşturmaktadır. Ayrıca kent içerisinde yer alan park ve bahçelerde yaşam ve besin alanlarını oluşturmaktadır [74]. Bu kapsamda bütüncül ekolojik planlama yaklaşımıyla mevcut doğal dokunun korunması ve kent içerisinde ve çevresinde yer alan açık ve yeşil alanların bir sistem dahilinde birbirine bağlanması, türlerin popülasyonunun azalmasının veya yok olmasının önüne geçilmesine yarar sağlayacak ve canlı türleri için uygun yaşam alanları sunacaktır.

Sonuç olarak, kentlerin sahip olduğu ekolojik yapının yaşanan kentsel gelişimin olumsuz etkilerinden en az seviyede etkilenmesi için mekânsal planların (mekânsal strateji planları, çevre düzeni planları ve imar planları) hazırlanması aşamasında veya revizyonunda kentin ekolojik yapısı dikkate alınmalıdır. Özellikle de Niğde kenti gibi kentsel gelişim potansiyeli yüksek orta ölçekli kentlerde ekolojik tabanlı imar planlarının oluşturulması, kent bütününde ekolojik bir ağ oluşturulması açısından önemlidir.

Teşekkür

Çalışma "Niğde Kenti Açık ve Yeşil Alanlarına Yönelik Stratejik Hedeflerin Belirlenmesi ve Planlama Stratejilerinin Geliştirilmesi" başlıklı doktora tezinden üretilmiştir.

Kaynakça

- [1] Gökyer, E. 2013. Understanding Landscape Structure Using Landscape Metrics. ss 663-676. Ozyavuz, M., ed. 2013. Advances in Landscape Architecture, Intech, United Kingdom, 924s.
- [2] Akyol Alay, M. 2016. Arazi kullanım değişimlerinin peyzaj teori ve modellemesi kapsamında incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 170s, İstanbul.
- [3] Herold, M., Scepan, J., Clarke, K. C. 2002. The Use of Remote Sensing and Landscape Metrics to

- Describe Structures and Changes in Urban Land Uses. *Environment and Planning*, 34, 1443-1458.
- [4] Coşkun Hepcan, Ç., Özeren, M., Hepcan, Ş. 2013. İzmir İçin Ekolojik Açından Sürdürülebilir Bir Kent Gelişim Senaryosu. TMMOB 2. İzmir Kent Sempozyumu, 28-30 Kasım, İzmir, 805-813.
- [5] Turner, M. G., Gardner, R. H., O'Neill, R. V. 2001. *Landscape Ecology in Theory and Practice: Pattern and Process*. Springer-Verlag, New York, 447s.
- [6] Deniz, B., Küçükerbaş, E., Eşbah Tunçay, H. 2006. Peyzaj Ekolojisine Genel Bakış. *Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 3(2), 5-18.
- [7] Demir, S., Demirel, Ö. 2018. Peyzaj Planlamada Peyzaj Ekolojisi Yaklaşımı. *Türkiye Peyzaj Araştırmaları Dergisi*, 1(1), 1-8.
- [8] Kumar, M., Denis, D. M., Singh, S. K., Szabó, S., Suryavanshi, S. 2018. Landscape Metrics for Assessment of Land Cover Change and Fragmentation of a Heterogeneous Watershed. *Remote Sensing Applications: Society and Environment*, 10, 224-233.
- [9] Kupfer, J. A. 2012. Landscape Ecology and Biogeography: Rethinking Landscape Metrics in a Post-Fragstats Landscape. *Progress in Physical Geography*, 36(3), 400-420.
- [10] Tağıl, Ş., Görmüş, S., Cengiz, S. 2016. Denizli'de Kentsel Yayılma, Peyzaj Deseni ve Ekolojik Süreç İlişkisi. 6. Uzaktan Algılama-Cbs Sempozyumu, 5-7 Ekim, Adana, 836-847.
- [11] Miller, J. D., Brewer, T. 2018. Refining Flood Estimation in Urbanized Catchments Using Landscape Metrics. *Landscape and Urban Planning*, 175, 34-49.
- [12] Ahern, J. F., Leitão, A. B., Miller, J. N., Silva, E. A., Erbil, A. O., Meinke, K. 1999. An Adaptive Framework Method for Landscape Planning: A Brief Evaluation of Potential Planning Tools. *The International Association for Landscape Ecology 5th World Congress*, 29 July-3 August, USA.
- [13] Coşkun Hepcan, Ç., Özeren, M., Hepcan, Ş., Özkan, M. B. 2015. İzmir İli Metropol Kıyı İlçelerinin Peyzaj Yapı Analizi. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 52(3), 353-362.
- [14] Botequilha Leitão, A., Miller, J., Ahern, J., McGarigal, K. 2006. *Measuring Landscapes: A Planner's Handbook*. Island Press, Washington, 118s.
- [15] Wu, J. 2008. Making the Case for Landscape Ecology An Effective Approach to Urban Sustainability. *Landscape Journal*, 27(1), 41-50.
- [16] Eşbah Tunçay, H., Kelkit, A., Deniz, B., Kara, B., Bolca, M. 2009. Peyzaj Strüktür İndeksleri ile Koruma Alanları ve Çevresindeki Peyzajın Geçirdiği Değişimin Tespiti ve Alan Kullanım Planlaması Önerilerinin Geliştirilmesi: Dilek Yarımadası-Menderes Deltası Milli Parkı ve Bafa Gölü Koruma Alanı Örneği. TÜBİTAK, Çevre, Atmosfer, Yer ve Deniz Bilimleri Araştırma Grubu, Proje Sonuç Raporu, 172s.
- [17] Aksoy, E., Özsoy, G., Sezgin, E. 2004. Determining Urbanization Development and Its Adverse Effect on Soils of the Alluvial Plains at the Bursa Province Using Multi-Date Satellite Data. *International Soil Congress*, 7-10 June, Erzurum, 123-130.
- [18] Alphan, H., Yılmaz, T. K. 2005. Monitoring Environmental Changes in the Mediterranean Coastal Landscape: The Case of Cukurova, Turkey. *Environmental Management*, 35(5), 607-619.
- [19] Doygun, H. 2005. Urban Development in Adana, Turkey, and Its Environmental Consequences. *International Journal of Environmental Studies*, 62(4), 391-401.
- [20] Irtem, E., Kabdasli, S., Azbar N. 2005. Coastal Zone Problems and Environmental Strategies to be Implemented at Edremit Bay, Turkey. *Environmental Management*, 36(1), 37-47.
- [21] Musaoğlu, N., Tanık, A., Kocabas, V., 2005. Identification of Land Cover Changes Through Image Processing and Associated Impacts on Water Reservoir Conditions. *Environmental Management*, 35(2), 220-230.
- [22] Berberoğlu, S. 2003. Sustainable Management of the Eastern Mediterranean Coast of Turkey. *Environmental Management*, 31(3), 442-451.
- [23] Nurlu, E., Erdem, U., Ozturk, M., Guvensen, A., Turk, T. 2005. Biodiversity and Land Use in the Coastal Zone of Izmir. *X. European Ecological Congress*, 08-13 November, Kuşadası, 78.
- [24] Deniz, B. 2005. Kentsel alan kullanımlarındaki dönüşümlerin peyzaj strüktür indeksleriyle irdelenmesi ve kent planlama çalışmalarını yönlendirmede değerlendirilmesi: Aydın kenti örneği. *Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 244s, İzmir.
- [25] Tağıl, S. 2006. Change of Habitat Fragmentation and Quality in the Balıkesir Plain and Its Surroundings with Landscape Pattern Metrics (1975-2000). *Ekoloji*, 15(60), 24-36.
- [26] İri, R., İnal, M. E., Türkmen, H. H. 2010. Geçti Bor'un Pazarı, Sür Eşeği Niğde'ye. *Detay Yayıncılık*, Ankara, 200s.
- [27] Çevre ve Şehircilik Bakanlığı 2016. Niğde ili 2016 Yılı Çevre Durum Raporu. Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, Niğde, 78s.
- [28] Olgun, R. 2018. Niğde kenti açık ve yeşil alanlarına yönelik stratejik hedeflerin belirlenmesi ve planlama stratejilerinin

- geliştirilmesi. Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 274s, Antalya.
- [29] Şaşmaz, M. 2008. Niğde, Aksaray ve Nevşehir Tarihi Üzerine. Kitabevi, İstanbul, 324s.
- [30] Eroğlu, S. 2018. Turizmde destinasyon markalaşması: Niğde üzerine bir uygulama. Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 126s, Nevşehir.
- [31] Taşkın, B. 2013. Niğde ilinde kurulabilecek rüzgâr enerjisi santralinin fiziksel ve ekonomik analizi. Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 96s, Niğde.
- [32] Altay, Ö. 2016. Niğde ili topraklarının ağır metal içeriğinin araştırılması. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 39s, Kayseri.
- [33] Niğde Valiliği 2014. Niğde İl Özel İdaresi Stratejik Planı. Niğde Valiliği Yayınları, Niğde, 101s.
- [34] Turgut, Ş. 2010. Niğde ilinde dağcılık ve kış sporları. T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı Niğde İl Kültür ve Turizm Müdürlüğü, Uzmanlık Tezi, 89s, Niğde.
- [35] Kallioğlu, M. A. 2014. Niğde ili için yatay düzleme gelen günlük tüm, yayılı ve direkt güneş ışınımını hesaplama modeli geliştirilmesi. Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 95s, Niğde.
- [36] Güven, A. H. 2015. Niğde (Merkez) Kayardı III. Derece Doğal Sit Alanı Koruma Amaçlı Nazım ve Uygulama İmar Planı Değişikliği Hakkında Rapor. Niğde Belediyesi, Niğde, 49s.
- [37] TÜİK 2019. Adrese Dayalı Nüfus Kayıt Sistemi. <http://www.tuik.gov.tr> (Erişim Tarihi: 03.02.2019).
- [38] McGarigal, K. 2015. Fragstats Help 4.2. <https://www.umass.edu/landeco/research/fragstats/documents/fragstats.help.4.2.pdf> (Erişim Tarihi: 03.02.2018).
- [39] McGarigal, K., Marks, B. J. 2003. Fragstats. Spatial Pattern Analysis Program For Quantifying Landscapes Structure. Version 3.3. Oregon State University, Corvallis.
- [40] Coşkun Hepcan, Ç. 2008. Doğa korumada sürdürülebilir bir yaklaşım, ekolojik ağların belirlenmesi ve planlanması: Çeşme-Urula Yarımadası örneği. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 184s, İzmir.
- [41] Hepcan, Ş. 2013. Analyzing the Pattern and Connectivity of Urban Green Spaces: A Case Study of Izmir, Turkey. *Urban Ecosyst*, 16, 279-293.
- [42] Aksu, R., Değerliyurt, M. 2014. Sürdürülebilir Kentsel Gelişimin Sağlanması Amacıyla Model Yerleşim Alanlarının Planlanması: Diyarbakır Örneği. TÜCAUM VIII. Coğrafya Sempozyumu, 23-24 Ekim, Ankara, 189-199.
- [43] McGarigal, K., Cushman, S. A., Ene, E. 2012. Fragstats v4: Spatial Pattern Analysis Program for Categorical and Continuous Maps. <https://www.umass.edu/landeco/research/fragstats/fragstats.html> (Erişim Tarihi: 21.04.2018).
- [44] O'Neill, R. V., Krummel, J. R., Gardner, R. H., Sugihara, G., Jackson, B., DeAngelis, D. L., Milne, B. T., Turner, M. G., Zymunt, B., Christensen, S. W., Dale, V. H., Graham, R. L. 1988. Indices of Landscape Pattern. *Landscape Ecology*, 1(3), 153-162.
- [45] Herold, M., Goldstein, N. C., Clarke, K. C. 2003. The Spatiotemporal Form of Urban Growth: Measurement, Analysis and Modeling. *Remote Sensing of Environment*, 86(3), 286-302.
- [46] Prastacos P., Chrysoulakis N., Kochilakis G. 2012. Spatial Metrics for Greek Cities Using Land Cover Information From The Urban Atlas. *Multidisciplinary Research on Geographical Information in Europe and Beyond*, 24-27 April, Avignon, 261-266.
- [47] Şimşek, D. 2016. Uydu verisi ve peyzaj metrikleri kullanılarak şehir yapılarının karşılaştırılması: Karabük ili Merkez ve Safranbolu ilçeleri örneği. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 109s, İstanbul.
- [48] Coşkun Hepcan, Ç. 2013. Quantifying Landscape Pattern and Connectivity in A Mediterranean Coastal Settlement: The Case of the Urla District, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(1), 143-155.
- [49] Yıldırım, E. 2013. Manavgat Nehri havzasındaki peyzaj değişiminin peyzajların korunması, planlanması ve yönetimine yönelik değerlendirilmesi. Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 151s, Antalya.
- [50] Liu, T., Yang, X. 2015. Monitoring Land Changes in An Urban Area Using Satellite Imagery, Gis and Landscape Metrics. *Applied Geography*, 56, 42-54.
- [51] Coşkun Hepcan, Ç., Hepcan, Ş. 2018. Kentsel Yeşil Altyapı Analizi: Bornova Örneği. *Mediterranean Agricultural Sciences*, 31(1), 1-7.
- [52] Morelli, F., Benedetti, Y., Šimová, P. 2018. Landscape Metrics As Indicators of Avian Diversity and Community Measures. *Ecological Indicators*, 90, 132-141.
- [53] Šimová, P., Gdulová, K. 2012. Landscape Indices Behavior: A Review of Scale Effects. *Applied Geography*, 34, 385-394.
- [54] Sklenicka, P., Janovska, V., Salek, M., Vlasak, J., Molnarova, K. 2014. The Farmland Rental

- Paradox: Extreme Land Ownership Fragmentation As a New Form of Land Degradation. *Land Use Policy*, 38, 587-593.
- [55] Tian, Y., Jim, C. Y., Tao, Y., Shi, T. 2011. Landscape Ecological Assessment of Green Space Fragmentation in Hong Kong. *Urban Forestry & Urban Greening*, 10(2), 79-86.
- [56] Tian, Y., Jim, C. Y., Wang, H. 2014. Assessing the Landscape and Ecological Quality of Urban Green Spaces in A Compact City. *Landscape and Urban Planning*, 121, 97-108.
- [57] Tsai, W. L., Floyd, M. F., Leung, Y. F., McHale, M. R., Reich, B. J. 2016. Urban Vegetative Cover Fragmentation in The U.S.: Associations With Physical Activity and BMI. *American Journal of Preventive Medicine*, 50(4), 509-517.
- [58] Wang, J., Zhou, W., Qian, Y., Li, W., Han, L. 2018. Quantifying and Characterizing the Dynamics of Urban Greenspace at the Patch Level: A New Approach Using Object-Based Image Analysis. *Remote Sensing of Environment*, 204, 94-108.
- [59] Qian, Y., Zhou, W., Li, W., Han, L. 2015. Understanding the Dynamic of Greenspace in the Urbanized Area of Beijing Based on High Resolution Satellite Images. *Urban Forestry & Urban Greening*, 14(1), 39-47.
- [60] Emecen, Y. 2015. Peyzaj metrikleri kullanılarak Sarıyer bölgesi örnek alanındaki peyzaj değişimlerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 149s, İstanbul.
- [61] Kong, F., Nakagoshi, N., Yin, H., Kikuchi, A. 2005. Spatial Gradient Analysis of Urban Green Spaces Combined With Landscape Metrics in Jinan City of China, *Chinese Geographical Science*, 15(3), 254-261.
- [62] Uy, P. D., Nakagoshi, N. 2007. Analyzing Urban Green Space Pattern and Eco-Network in Hanoi, Vietnam. *Landscape and Ecological Engineering*, 3(2), 143-157.
- [63] Farina, A. 2000. *Landscape Ecology in Action*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 123s.
- [64] Yıldırım, E., Ortaçesme V. 2016. Manavgat Nehri Havzası'ndaki Peyzaj Değişiminin Peyzajların Korunması, Planlanması ve Yönetimine Yönelik Değerlendirilmesi. *Mediterranean Agricultural Sciences*, 29(2), 65-72.
- [65] Oğurlu, İ. 2001. Yaban Hayatı Ekolojisi. Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Yayın No:4, SDÜ Yayın No:19, Isparta 296s.
- [66] Tokuş, M. 2012. Kentsel yeşil ağlar: İstanbul Sarıyer örneği. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 139s, İstanbul.
- [67] Yaman, G., Doygun, H. 2014. Yeşil Alanların Kent Ekosistemine Katkılarının Kahramanmaraş Kenti Örneğinde İncelenmesi. II. Ulusal Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu, 22-24 Ekim, Isparta, 252-260.
- [68] Albayrak, T. 2002. Antalya bölgesinde yaşayan Anadolu Sivacı'sının (*Sitta krueperi*) biyolojisi ile ilgili araştırmalar. Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 105s, Antalya.
- [69] Aslan, A. 2005. Arap Bülbülü (*Pycnonotus xanthopygos*)'nün Türkiye populasyonu biyolojisi. Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 240s, Antalya.
- [70] Andren, H. 1994. Effects of Habitat Fragmentation on Birds and Mammals in Landscapes With Different Proportions of Suitable Habitat: A Review. *Oikos*, 71(3), 355-366.
- [71] Bulut İ., Ceylan, S. 2011. Ekolojik Sorunları ve Fonksiyonlarıyla Niğde Yöresi Yapay Gölleri. Atatürk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 15(2), 263-288.
- [72] Görür, A., Doğan, S., Çalışkan, M. E., Ünal, E., Türkmen, H. H. 2016. Niğde İl Gelişme Planı (NİGEP). Ahiler Kalkınma Ajansı, Niğde, 638s.
- [73] Kara, B. 2014. Akkaya Barajı Çevre Sorunları ve Çözüm Önerilerinin Dayanışma Hakkı Olarak Sorgulanması: Niçek. *Karadeniz Uluslararası Bilimsel Dergi*, 8, 123-136.
- [74] Akpınar, A. 2016. Akkaya baraj gölü (Niğde/Türkiye) ve çevresinde yayılış gösteren ev serçesi *Passer Domesticus*'un morfolojik ve morфометrik özelliklerinin mevsimsel olarak araştırılması. Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 135s, Niğde.

Hibrit Elektrokoagülasyon/Elektrooksidasyon Prosesleri ile Denim Ürün Üretim Atıksularının Arıtımı

Murat SOLAK[✉]

Düzce Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 81620, Düzce, Türkiye

(Alınış / Received: 27.02.2019, Kabul / Accepted: 11.10.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Elektrokoagülasyon,
Elektrooksidasyon,
Denim ürün üretim atıksuyu,
Al elektrot,
Titanyum elektrot,
Paslanmaz çelik elektrot

Özet: Çalışmada, denim ürün işleme atıksularının hibrit Elektrokoagülasyon (EK) ve Elektrooksidasyon (EO) Prosesleri ile arıtımı incelenmiştir. pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi gibi işletme parametrelerinin KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ve TÇK (Toplam Çözünmüş Katı) giderimi üzerindeki etkileri belirlenmiştir. pH değerinin 7,48, akım yoğunluğunun 120 A/m² ve elektroliz süresinin 49,5 dakika olduğu Al (Alüminyum) elektrotlarının kullanıldığı EK prosesi ile >% 65 KOİ ve % 51 TÇK giderimi sağlanmıştır. Aynı koşullarda, EO işleminin KOİ ve TÇK için Ti (Titanyum)/PÇ (Paslanmaz Çelik) elektrotları ile giderim verimleri sırasıyla % >70 ve % 45 olarak bulunmuştur. Optimum koşullarda EK/EO hibrit prosesinin renk giderim verimi % 84 (436 nm), % 93 (525 nm), % 97 (620 nm) olarak elde edilirken, EK ve EO prosesinin enerji tüketimi sırasıyla 14,26 kWsa/m³ ve 22,71 kWsa/m³ olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, istatistiksel analiz sonucunda elde edilen R² ve R²_{adj} değerlerinin 1'e yakın olması, deney sonuçlarının ve istatistiksel çıkarımların uyumlu olduğunu ve işlem parametrelerinin etkilerinin belirlenmesinde Box-Behnken istatistiksel tasarımının etkili olduğunu göstermiştir.

Treatment of Denim Product Manufacturing Wastewater by Hybrid Electrocoagulation/Electrooxidation Processes

Keywords

Electrocoagulation
Electrooxidation,
Denim product processing wastewater,
Al electrode,
Titanium electrode,
Stainless steel electrode

Abstract: In this study, treatment of denim product processing wastewaters by hybrid electrocoagulation (EC) and electrooxidation (EOx) process were investigated. Effects of operating parameters such as pH, current density and electrolysis time on removal of COD (Chemical Oxygen Demand) and TDS (Total Dissolved Solids) were determined. EC process with Al electrodes where the pH value was 7,48, current density was 120 A/m², and electrolysis time was 49,5 min resulted in > 65 % COD and 51 % TDS removal. At the same conditions removal efficiencies of EOx process for COD and TDS with Ti/SS electrodes were found to be > % 70 and % 45, respectively. The color removal efficiency of EC / EO hybrid process at optimum conditions was obtained as 84 % (436 nm), 93 % (525 nm), 97 % (620 nm), while the energy consumption of EC and EO process was 14,26 kWh/ m³ and 22 kWh/m³ respectively. The coefficient of determination (R²) value for removal of COD and TDS in the EC and EOx reactor, was found to be 0.99 and 0.97, and R²_{Adj} value was found to be 0,96 and 0,92, respectively. In addition, the results of the statistical analysis indicated that the R² and R²_{adj} values were close to 1 indicates that the experimental results and statistical inferences were compatible and the Box-Behnken statistical design was effective in order to determine the effects of process parameters.

1. Giriş

Denim ürün üretim sektörü, kot pantolon (jeans), kot ceket, kot etek gibi tekstil ürünlerinin üretimini kapsamaktadır. Üretim süreçlerinde, sözkonusu tekstil ürününe istenen özellikleri kazandırmak adına boyama, kot ürünün çekmemesi, eski görünümünün kazandırılması adına çeşitli kompleks kimyasallar kullanılmaktadır. Ayrıca, üretim süreçlerinde oldukça fazla miktarda su tüketimi gerçekleşmektedir. Yüksek su tüketimi ile birlikte yüksek kirletici içeriğine sahip atıksular oluşmaktadır.

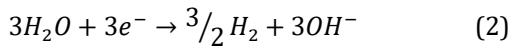
İlk yatırım, işletme ve bakım süreçlerindeki kolaylıkları bakımından tekstil atıksularının arıtımında genellikle koagülasyon-flokülasyon prosesleri kullanılmaktadır. Bu tür konvansiyonel arıtma tekniklerine alternatif teknolojiler üzerine çalışmalar yürütülmektedir. Gelişen çevre teknolojileri alanında elektrokimyasal prosesler de yerini almaktadır. Elektrokimyasal proseslerden biri olan EK prosesi Al ve Fe gibi çözünen elektrotların kullanılarak redoks reaksiyonlarına bağlı olarak anot materyalinde gerçekleşen çözünme ve oluşan hidroksit iyonları ile kirleticilerin koagüle edilerek giderildiği proseslerdir. EK prosesinin 3 aşamada gerçekleştiği kabul edilmektedir. i) Kullanılan elektrodun, elektrolitik oksidasyonu ile koagülantların oluşturulması, ii) Kirleticilerin, askıdaki partiküllerin destabilizasyonu ve emülsiyonların kırılması, iii) Flokları oluşturmak için stabilize fazların birleşmesi ya da toplanması [1-3].

Al elektrot kullanılması durumunda anot ve katotta elektrotlarda gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik 1-3'te görülmektedir [4].

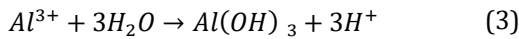
Anodik Reaksiyonlar



Katodik Reaksiyonlar



Çözeltide

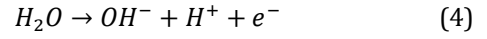


Elektrokimyasal proseslerden biri olan elektrooksidasyon prosesi ise kullanılan titanyum, platin, rubidyum, grafit gibi çözünen elektrotlar ile atıksu ortamındaki kirleticilerin hidroksi radikallerinin oluşumu ile okside edildiği prostestir. Elektrooksidasyon prosesinde kirletici giderimi iki temel mekanizma ile gerçekleşmektedir. Birincisi, kullanılan anot elektrotta gerçekleşen doğrudan oksidasyon ve atıksu ortamında oksitleyiciler ile gerçekleşen dolaylı oksidasyondur. Elektrooksidasyon prosesi sırasında her iki mekanizma da çalışmaktadır [5, 6]. Doğrudan

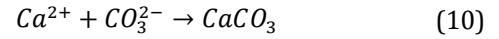
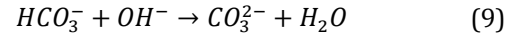
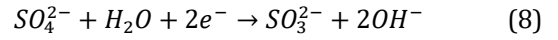
oksidasyon prosesinde kirleticiler anot yüzeyine adsorbe olurlar ve anodik elektron transferi reaksiyonu ile giderilirler. Dolaylı oksidasyon prosesinde hipoklorit/klor, ozon ve hidrojen peroksit gibi kuvvetli oksitleyiciler elektrokimyasal olarak üretilir. Kirleticiler ise üretilen bu oksitleyici maddeler ile okside edilerek giderilir [7, 8].

EO prosesinde atıksu ortamında anodik ve katodik olarak gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik 4-10'da görülmektedir. EO prosesi atıksu ortamında bulunan organik kirleticileri tamamen karbondioksite mineralize eder ve bu organik maddeler anodik elektron transfer reaksiyonu ve arıtma sırasında üretilen hidroksiradikaller, hidrojen peroksit ve hipoklorit, klor gibi kirletici giderim verimini artıran kuvvetli oksidantların üretimi ile okside edilir [8].

Anodik Reaksiyonlar



Katodik Reaksiyonlar



Bu çalışmada da elektrokimyasal proseslerden EK ve EO prosesleri ile denim ürün üretimi atıksularının arıtımı gerçekleştirilmiştir. Literatürde elektrokimyasal prosesler ile tekstil atıksularının arıtımı üzerine oldukça fazla çalışma bulunmaktadır [9-15]. Bu çalışmada hibrit bir proses olarak EK/EO proseslerinin denim ürün üretim atıksularından KOİ ve TÇK gideriminin etkinliği araştırılmıştır. Atıksu ilk aşamada Al elektrodunun kullanıldığı EK prosesine, ikinci aşamada da EK prosesinden çıkan atıksuya Ti (Titanyum)/PÇ (Paslanmaz Çelik) elektrotların kullanıldığı elektrooksidasyon prosesi uygulanmıştır. Proses işletme şartlarını belirleyen pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi gibi parametreler optimize edilerek, elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

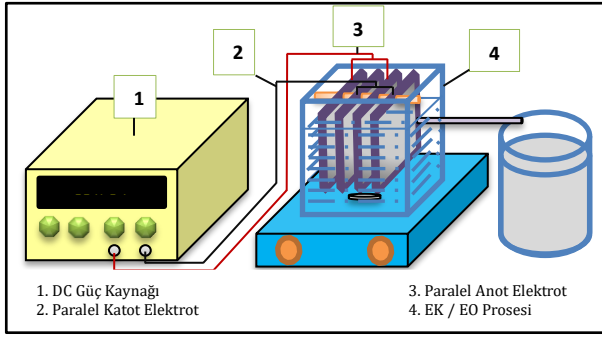
Ham atıksuyun karakterizasyonu Tablo 1'de görülmektedir. Ham atıksu denim ürün üretimi yapan bir tekstil firmasının atıksu arıtma tesisi girişinden alınmıştır.

Tablo 1. Ham atıksu karakterizasyonu

Parametre	Değer/Konsantrasyon
pH	8,37±0,2
KOİ	380 ± 25 mg/L
TÇK	3,17 ± 0,2 g/L
İletkenlik	6,22± 0,3 mS/cm
Renk	436 nm-1,04 m ⁻¹ 525 nm-1,27 m ⁻¹ 620 nm-2,45 m ⁻¹

2.1. Elektrokoagülasyon ve Elektrooksidasyon Prosesi Model Reaktörleri

EK/EO prosesinin deney düzeneğinin gösterimi Şekil 1'de görülmektedir. Model reaktörün boyutları HxBXL 85x80x80 mm, hacmi 500 mL olarak tasarlanmıştır. Model reaktörde kullanılan Al, Ti ve PÇ elektrotlarının boyutları sırasıyla 40*80*1 mm, 40*80*0,1 mm ve 40*80*2 mm'dir.

**Şekil 1.** EK-EOx Deney Düzeneği

2.2. Deneysel Çalışmalar

Kesikli şartlarda işletilen reaktöre 350 mL atıksu numunesi eklenerek deneysel çalışmalara başlanmıştır. Çalışmada EK ve EO prosesini etkileyen pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi parametrelerinin KOİ ve TÇK giderim verimine etkileri incelenmiştir. Elektrotlar, tasarlanan elektrot bağlantı sistemine yerleştirildikten sonra elektroliz işlemine başlanmıştır. Reaktör içerisinde çökme olmaması ve giderim veriminin yükseltilmesi amacı ile çözelti içerisindeki anyon ve katyon temasını artırmak için 200 devir/dakika karıştırma hızında sürekli olarak karıştırılmıştır. EK prosesi sonrası alınan çıkış suyu, 0,45 µm gözenek çapına sahip filtreden süzülükten sonra parametre analizleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra aynı reaktöre Ti/PÇ elektrotlar daldırılarak EOx prosesi uygulanmıştır. EOx prosesinden alınan çıkış suyu, 0,45 µm gözenek çapına sahip filtreden süzülükten sonra parametre analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.3. Metot

Deneysel çalışmalarda, giriş ve çıkış suyu örneklerinde KOİ konsantrasyonlarının belirlenmesi için Standart Metot (5220 D) metot kullanılmıştır. pH ve iletkenlik, elektrometrik metoda (SM 4500-H+) göre Hanna model cihazı kullanılarak belirlenmiştir

[16]. Akım ve voltaj kontrolü Gwinstek GPS 3303 DC Power Supply (0-30V, 0-3A) model güç kaynağı ile sağlanmıştır. Karıştırma işleminde SCIllogex MSH 280-Pro model karıştırıcı kullanılmıştır. pH ölçümleri Hanna HI 2211 model pH metre ile elektrometrik, iletkenlik ve TÇK ölçümleri Hach İletkenlik-TÇK metre ile elektrometrik yöntem ile gerçekleştirilmiştir. pH ayarlamaları için H₂SO₄ ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. İletkenlik ayarlaması NaCl ile yapılmıştır.

2.4. İstatistiksel Analiz

Deneysel çalışmaların sonuçlarının değerlendirilmesi amacıyla, Box-Behnken istatistiksel modeli kullanılmıştır. Box-Behnken, dizaynı yanıt yüzey dizaynlarından biri olup, ikinci derecedir.

Atıksuyun pH değeri, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi bağımsız değişkenler olarak ele alınmıştır. Box-Behnken istatistiksel analizi, Design Expert (trial) programı kullanılarak; ANOVA tablosu çıkarılarak, P, R², F değerleri elde edilmiştir.

Dizayn tablosuna göre yapılan deneyler sonucunda bulunan KOİ ve TÇK giderim verileri kullanılarak aşağıda verilen eşitlikte b₁, b₂, b₃... katsayıları belirlenmiştir (Eşitlik 11). Bu katsayılar kullanılarak KOİ ve TÇK giderim değerini maksimum seviyeye getirecek bağımsız parametrelerin alabileceği optimum değerler tespit edilmiştir.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad (11)$$

pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi olmak üzere 3 adet bağımsız değişken için ön çalışmalarda elde edilen aralıklar Tablo 2'de görülmektedir. Proseste uygulanan işletme şartlarına göre değişkenlere yanıt değişken olarak, işlem sonrası numunede KOİ ve TÇK giderim verimleri (%) belirlenmiştir.

Tablo 2. Optimizasyon çalışması için proses faktörleri ve seviyeleri

Faktörler	Birim	Seviyeler		
		-1	0	+1
pH		4	7,5	9
Akım Yoğunluğu	A/m ²	30	75	120
Elektroliz Süresi	dk.	5	27,5	50

3. Bulgular

3.1. EK/EOx Prosesi Analiz Sonuçları ve İstatistiksel Analizi

EK ve EOx prosesi ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 3'te görülmektedir. Katot elektrottaki suyun indirgenme reaksiyonu sonucunda oluşan hidroksitler atıksu pH değerini artırmıştır.

EK prosesinde belirlenen 30, 75 ve 120A/m² akım yoğunluğu için atıksuya verilen akım değerlerinde (0,36 A, 0,9A 1,44 A), Voltaj 2,75-25 V aralığında değişim gösterirken, EO prosesinde aynı akım yoğunluğu parametreleri için 13,8-32 V aralığında değişim göstermiştir.

EK prosesinde elektrik tüketimi 0,24-53,6 kWsa/m³ aralığında değişim gösterirken, EO prosesinde ise 5,38-68,6 kWsa/m³ aralığında değişim göstermiştir. EO prosesinin enerji tüketimi, EK prosesinden fazladır.

Çalışmada başlangıç iletkenlik değerinin etkisini önlemek amacıyla, tüm deneysel çalışmalarda iletkenlik 7,5 mS/cm olarak ayarlanmıştır. EK ve EO proseslerinde iletkenlik tüm deneysel çalışmalarda azalmıştır. EK prosesinde oluşan hidroksitler

bağlanan iyonlardan dolayı ve EO prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar ile iletkenlik düşmüştür.

EK prosesinin optimizasyonu için pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi gibi işletme parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Optimizasyon sonucu ANOVA analizi Tablo 4'te verilmiştir. İstatistiksel analiz sonucunda kuadratik modele uyum sağladığı belirlenmiştir. Kuadratik model, basit doğrusal regresyonun bir uzantısıdır. Kuadratik model için elde edilen verilere göre etkin parametreler, p<0.05 değerlerine göre değerlendirilmiştir. Buna göre, kimyasal sprey atıksuyundan EK/EO hibrit prosesi ile KOİ ve TÇK giderim veriminde pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin oldukça önemli parametreler olduğu belirlenmiştir.

Tablo 3. Deneysel Sonuçlar

No	pH	A/m ²	dk.	Volt		pH		İletkenlik (mS/cm)		TÇK (mg/L)		KOİ (mg/L)		Enerji Tüketimi (kWsa/m ³)	
				EK	EO	EK Çıkış	EO Çıkış	EK Çıkış	EO Çıkış	EK Çıkış	EO Çıkış	EK Çıkış	EO Çıkış	EK	EO
1	4	30	27,5	3,2	13,8	5,91	5,960	6,03	5,67	2,96	2,83	280,00	263,00	1,51	6,51
2	4	120	27,5	12,6	20,4	7,07	7,780	2,46	2,22	2,2	2,15	223,00	192,00	23,8	38,5
3	4	75	5	5,5	25,1	5,57	7,12	5,92	5,75	2,95	2,86	272,00	250,00	1,18	5,38
4	4	75	50	6,1	14,9	7,47	6,65	5,07	4,22	2,52	2,1	222,00	202,00	13,1	31,9
5	6,5	30	5	2,75	17	7,26	7,01	6,35	6,13	2,8	3,06	279,00	270,00	0,24	1,46
6	6,5	120	5	7,2	26	6,85	6,76	6,3	6,22	3,15	3,1	264,00	220,00	2,4	8,91
7	6,5	30	50	4,2	14	8,13	6,95	6,04	5,48	3,01	2,74	261,00	223,00	3,6	12
8	6,5	120	50	9,8	17	7,50	3,78	4,46	3,8	2,23	1,9	132,00	105,00	33,6	58,3
9	6,5	75	27,5	17	17,5	7,41	7,77	5,15	4,97	2,57	2,38	212,00	165,00	20	20,6
10	6,5	75	27,5	16,9	17,2	7,32	7,54	5,1	4,87	2,46	2,4	210,00	168,00	19,9	20,3
11	6,5	75	27,5	16,8	17	7,38	7,65	5,12	4,84	2,52	2,35	216,00	163,00	19,8	20
12	6,5	75	27,5	17,1	17,4	7,40	7,62	5,1	4,85	2,49	2,37	215,00	158,00	20,2	20,5
13	6,5	75	27,5	17	17	7,00	7,9	5,13	4,84	2,56	2,36	215,00	162,00	20	20
14	9	30	27,5	9,9	15	8,92	9,15	5,92	5,24	2,96	2,62	246,00	210,00	4,67	7,07
15	9	120	27,5	17	18	9,09	7,24	4,42	3,2	2,2	2,6	180,00	140,00	32,1	33,9
16	9	75	5	18,5	24	8,89	8,21	5,55	4,52	2,77	2,25	260,00	220,00	3,96	5,14
17	9	75	50	25	32	8,60	8,24	5,32	4,32	2,17	2,01	196,00	182,00	53,6	68,6

Tablo 4. ANOVA Analizi

Kaynak	EK Prosesi					EOx Prosesi				
	Kareler Ortalaması	S.D.	Ortalama Kareler	F Değeri	P Değeri	Kareler Ortalaması	S.D.	Ortalama Kareler	F Değeri	P Değeri
Model	0,10	9	0,011	56,44	< 0,0001	0,21	9	0,024	19,18	0,0004
pH	7,406E-003	1	7,406E-003	36,85	0,0005	0,021	1	0,021	16,87	0,0045
A.Y.	0,037	1	0,037	185,85	< 0,0001	0,083	1	0,083	67,05	< 0,0001
E.S.	0,037	1	0,037	184,75	< 0,0001	0,053	1	0,053	43,19	0,0003
AB	8,686E-007	1	8,686E-007	4,322E-003	0,9494	1,731E-006	1	1,731E-006	1,404E-003	0,9712
AC	1,232E-004	1	1,232E-004	0,61	0,4594	1,731E-004	1	1,731E-004	0,14	0,7189
BC	0,011	1	0,011	55,53	0,0001	8,006E-003	1	8,006E-003	6,49	0,0382
A ²	1,937E-003	1	1,937E-003	9,64	0,0172	0,016	1	0,016	13,09	0,0085
B ²	1,947E-003	1	1,947E-003	9,69	0,0170	6,152E-003	1	6,152E-003	4,99	0,0606
C ²	4,135E-003	1	4,135E-003	20,57	0,0027	0,021	1	0,021	16,96	0,0045
Artık	1,407E-003	7	2,010E-004			8,629E-003	7	1,233E-003		
Uyum Eksikliği	1,308E-003	3	4,359E-004	17,56	0,0091	8,250E-003	3	2,750E-003	28,98	0,0036
Hata	9,92n7E-005	4	2,482E-005			3,795E-004	4	9,488E-005		
Toplam	0,10	16				0,22	16			
R ²		0,99				R ²		0,96		
Adj R ²		0,97				Adj R ²		0,92		

S.D.: Serbestlik Derecesi

ANOVA analizi sonrası KOİ giderim verimi için EK ve EO prosesleri için proses parametrelerinin kendileri arasındaki ve birbirleriyle olan ilişkilerini belirleyen eşitlikler aşağıdaki gibi elde edilmiştir (Eşitlik 12-13).

$$\begin{aligned} \text{KOİ Giderim Verimi (\%)-EK} \\ = 0,66+0,03*\text{pH}+0,068*\text{A.Y.} + 0,068 * \text{E.S.}+ \\ 4,660\text{E-}004*\text{pH}*\text{A.Y.}+5,549\text{E-}003*\text{pH}*\text{E.S.} \\ +0,053*\text{A.Y.}*\text{E.S.} - 0,021*\text{pH}^2-0,022*\text{A.Y.}^2- \\ 0,031 \text{E.S.}^2 \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \text{KOİ Giderim Verimi (\%)-EO} \\ =+0,57+0,051*\text{pH}+0,1*\text{A.Y.} + 0,082 * \text{E.S.}- \\ 6,579\text{E-}004*\text{pH}*\text{A.Y.}-6,579\text{E-}003*\text{pH}*\text{E.S.} \\ +0,045*\text{A.Y.}*\text{E.S.} - 0,062*\text{pH}^2-0,062*\text{A.Y.}^2- \\ 0,038 \text{E.S.}^2 \end{aligned} \quad (13)$$

3.1. pH ve Akım Yoğunluğu parametrelerinin KOİ ve TÇK Giderim Verimini Etkisi

pH ve akım yoğunluğu parametreleri EK prosesi ile kirlenici gideriminde önemli rol oynamaktadır [9]. Atıksu içerisinde düşük pH değerlerinde Al^{3+} ve $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ gibi kationik monomerik Al türleri mevcuttur. pH değeri 4-9 aralığında $\text{Al}(\text{OH})_2$ gibi monomerik bileşikler, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ gibi polimerik bileşikler kompleks polimerizasyon ve/veya presipitasyon mekanizması ile çözünmez amorf $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ floğuna dönüşür. pH değeri 8'den büyük

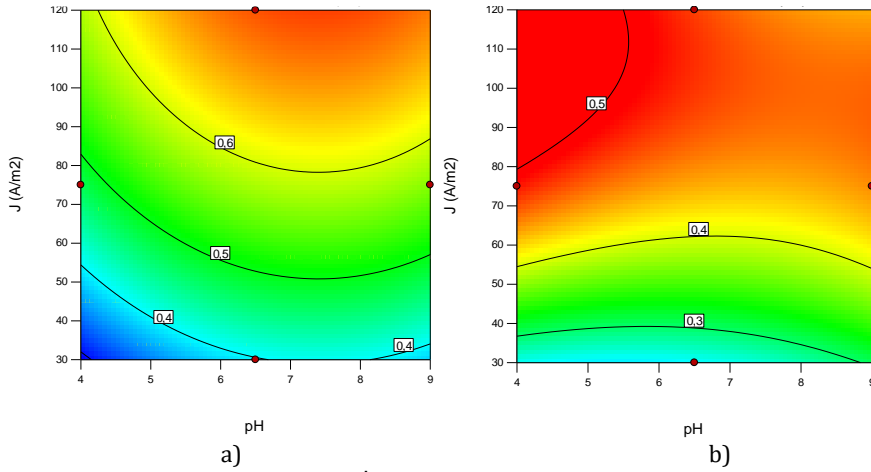
olması durumunda monomerik $\text{Al}(\text{OH})_4$ konsantrasyonu artar, çözünmez amorf $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ floğunun önemini azaltır [17].

pH değerinin nötral aralıkta olduğu, akım yoğunluğunun $100-120 \text{ A/m}^2$ olduğu şartlarda KOİ giderim verimi en yüksek seviyelere ulaşmıştır (Şekil 2a). Akım yoğunluğu atıksu ortamında salınan elektrot materyalini de artırarak süpürme etkisiyle kirlenicilerin daha kolay gitmesini sağlamaktadır. En yüksek TÇK giderim verimi akım yoğunluğunun $> 80-100 \text{ A/m}^2$ ve pH değerinin asidik olduğu şartlarda elde edilmiştir. TÇK giderim verimi açısından akım yoğunluğu oldukça geniş aralıklarda etkin giderim sağlamıştır (Şekil 2b).

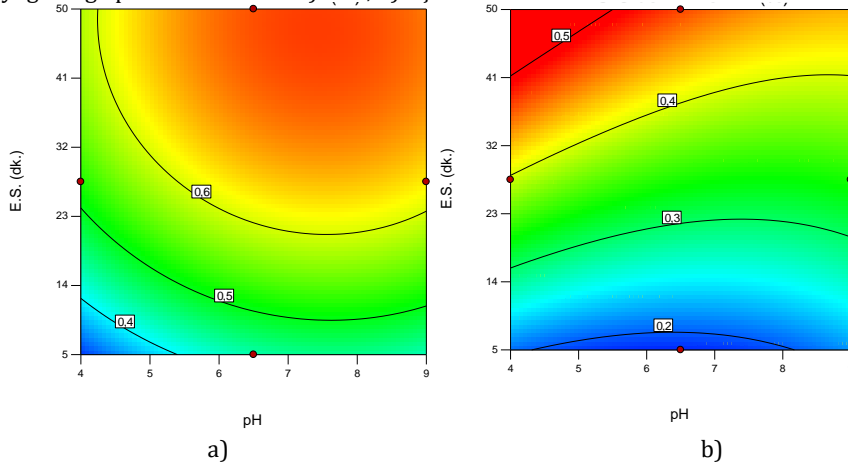
3.2. pH ve Elektroliz Süresi parametrelerinin KOİ ve TÇK Giderim Verimine Etkisi

pH ve elektroliz süresi parametrelerinin KOİ giderim verimine etkisine bakıldığında, elektroliz süresinin 25 dk.'nın üzerine ve geniş pH aralığında yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 3a).

TÇK giderim verimi açısından bakıldığında ise, elektroliz süresinin 30 dk.'nın üzerinde olduğu ve pH değerinin asidik şartlarda olduğu durumlarda elde edilmiştir. (Şekil 3b).



Şekil 2. pH ve Akım yoğunluğu parametrelerinin a) KOİ, b) TÇK Giderimi Verimine etkisi



Şekil 3. pH ve Elektroliz Süresi parametrelerinin a) KOİ, b) TÇK Giderimi Verimine etkisi J: Akım Yoğunluğu (A/m^2), E.S.: Elektroliz Süresi

3.3. Akım Yoğunluğu ve Elektroliz Süresi parametrelerinin KOİ ve TÇK Giderim Verimine Etkisi

Akım yoğunluğu Al iyonu çözünme hızını artırdığından EK prosesinde önemli bir parametredir [18]. Akım yoğunluğu, sadece koagülant dozunu değil, aynı zamanda oluşan kabarcık hızı ve boyutunu da etkilemektedir. Arıtım hızı akım yoğunluğunun yüksek olduğu değerlerde artmaktadır [8].

Çalışmada da akım yoğunluğunun $>90 \text{ A/m}^2$ olduğu ve elektroliz süresinin $>25 \text{ dk.}$ olduğu şartlarda KOİ giderim veriminin arttığı görülmektedir (Şekil 4a). Akım yoğunluğunun artması KOİ giderim verimini artırmıştır.

TÇK giderim verimi açısından en yüksek değerlere akım yoğunluğunun $70\text{-}120 \text{ A/m}^2$ ve elektroliz süresinin 35 dk olduğu şartlarda ulaşılmıştır (Şekil 4b).

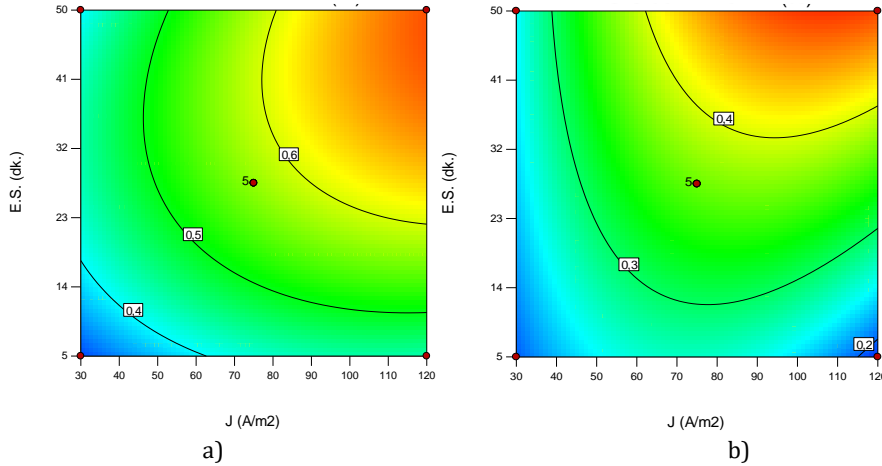
3.3. Akım Yoğunluğu ve Elektroliz Süresi parametrelerinin EK ve EO Proseslerinde Enerji Tüketimine Etkisi

EK ve EO gibi elektrokimyasal proseslerinde akım yoğunluğu ve elektroliz süreleri enerji tüketimini

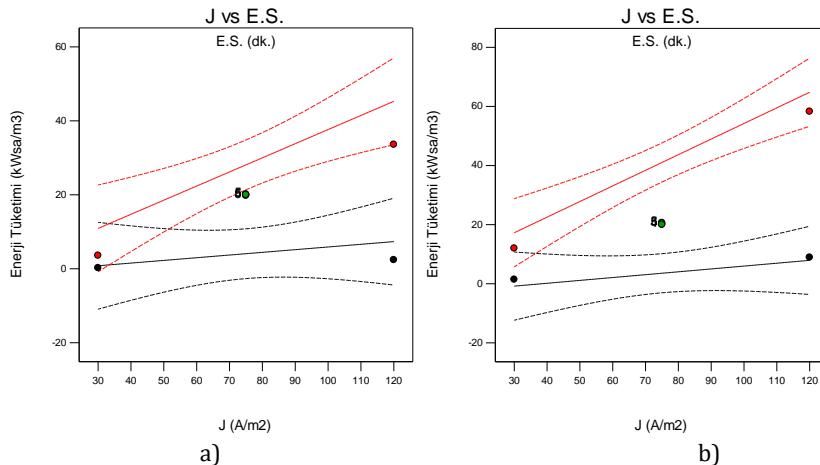
etkileyen en önemli parametrelerdir. EK prosesinde elektrik tüketimi $0,24\text{-}53,6 \text{ kWsa/m}^3$ aralığında değişim gösterirken, EO prosesinde ise $5,38\text{-}68,6 \text{ kWsa/m}^3$ olarak belirlenmiştir (Şekil 5a, b). Optimum koşullarda, EK ve EO prosesinin enerji tüketimi sırasıyla $14,26 \text{ kWsa/m}^3$ ve $22,71 \text{ kWsa/m}^3$ olarak tespit edilmiştir. EO prosesinin elektrik tüketimi EK prosesine göre yaklaşık % 60 daha fazladır.

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışmada, Hibrit Elektrokoagülasyon ve Elektrooksidasyon prosesleri ile denim ürün üretim atıksularının arıtımında etkin işletme parametrelerinin KOİ ve TÇK madde giderimlerine etkileri incelenmiştir. pH değerinin 7,48, akım yoğunluğunun 120 A/m^2 ve elektroliz süresinin 49,5 dakika olduğu Al elektrotlarının kullanıldığı EK prosesi ile $>\% 65$ KOİ ve $\% 51$ TÇK giderimi sağlanmıştır. Aynı koşullarda, EO işleminin KOİ ve TÇK için Ti/SS elektrotları ile giderim verimlerinin sırasıyla $>\% 70$ ve $\% 45$ olduğu bulunmuştur. EK/EO hibrit prosesinin renk giderim verimi $\% 84$ (436 nm), $\% 93$ (525 nm), $\% 97$ (620 nm) olarak elde edilirken, EK ve EO prosesinin enerji tüketimleri sırasıyla $14,26 \text{ kWsa/m}^3$ ve $22,71 \text{ kWsa/m}^3$ olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4. Akım Yoğunluğu ve Elektroliz Süresi parametrelerinin a) KOİ, b) TÇK Giderimi Verimine etkisi E.S. :Elektroliz Süresi, J: Akım Yoğunluğu (A/m^2)



Şekil 5. Enerji Tüketimi a) EK Prosesi, b) EOx Prosesi E.S. : Elektroliz Süresi, J: Akım Yoğunluğu (A/m^2)

EK prosesi sonrası elde edilen KOİ giderim verimleri % 60-65 düzeyinde iken, uygulanan aynı akım yoğunlukları ve elektroliz sürelerinde EK prosesi sonrası uygulanan EO prosesi toplam KOİ giderim verimini % 5-10 oranında artırmıştır. Ayrıca, EK prosesindeki enerji tüketimi EK prosesine göre yaklaşık % 60 daha yüksektir. Hibrit bir proses olarak EK/EO prosesi denim ürün üretim atıksularının arıtımında kullanımının uygun olduğu belirlenirken, atıksuyun tam anlamıyla geri kazanımı ile işletmede kullanımı açısından kısıtlı kalmıştır. Bu anlamda hibrit proses olarak EK prosesinin yanında daha kuvvetli oksitleyici özelliği olan elektrotların kullanıldığı EO prosesi uygulanmasının daha uygun olacağı düşünülmektedir.

İstatistiksel analiz sonucunda elde edilen R^2 ve R^2_{adj} değerlerinin 1'e yakın olması, deney sonuçlarının ve istatistiksel çıkarımların uyumlu olduğunu ve işlem parametrelerinin etkilerinin belirlenmesinde Box-Behnken istatistiksel tasarımının önemli olduğunu göstermiştir.

Kaynakça

- [1] Parekh, B. K. 1979. The role of hydrolyzed metal ions in charge reversal and flocculation phenomena, PhD Dissertation, Pennsylvania State University, State College, PA.
- [2] Joffe, L., Knieper, L. 2000. Electrocoagulation Technology Quickly Removes Barium, Total Suspended Solids from a Water-Retention Pond for Fractions of a Cent per Gallon, *Industrial Wastewater*, 5, 1-5.
- [3] Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R., Cocke D.L. 2001. Electrocoagulation (EC) Science and Applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 29-41.
- [4] Chen, X., Chen, G. C., Yue, P. L. 2000. Separation of Pollutants from Restaurant Wastewater by Electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 19(1-2), 65-76.
- [5] Chiang, L. C., Chang, J. E., We, T. C. 1995. Indirect Oxidation Effect in Electrochemical Oxidation Treatment of Landfill Leachate, *Water Res.* 29(2) 671-678.
- [6] Can, O. T., Gengeç, E., Kobya, M., 2019. TOC and COD Removal from Instant Coffee and Coffee Products Production Wastewater by Chemical Coagulation Assisted Electrooxidation, *Journal of Water Process Engineering*, 28, 28-35.
- [7] Rajkumar, D., Palanivelu, K. 2007. Electrochemical Treatment of Industrial Wastewater. *J Hazard Materials*, 113, 123-129.
- [8] García-García, A., Martínez-Miranda, V., Martínez-Cienfuegos, I. G., Almazán-Sánchez, P. T., Castañeda-Juárez, M., Linares-Hernández, I. 2015. *Industrial Wastewater Treatment by Electrocoagulation-Electrooxidation Processes Powered by Solar Cells*, *Fuel*, 149, 46-54.
- [9] Verma, A. K. 2017. Treatment of Textile Wastewaters by Electrocoagulation Employing Fe-Al Composite Electrode, *Journal of Water Process Engineering*, 20, 168-172.
- [10] Khorram, A. G., Fallah, N. 2018. Treatment of Textile Dyeing Factory Wastewater by Electrocoagulation with Low Sludge Settling Time: Optimization of Operating Parameters by RSM, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 635-642.
- [11] Kumar, A., Nidheesh, P. V., Kumar, M. S. 2018. Composite Wastewater Treatment by Aerated Electrocoagulation and Modified Peroxi-Coagulation Processes, *Chemosphere*, 205, 587-593.
- [12] Khemila, B., Merzouka, B., Chouder, A., Zidelkhir, R., Leclerc, J. P., Lopicqu, F. 2018. Removal of a Textile Dye Using Photovoltaic Electrocoagulation, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 7, 27-35.
- [13] Bilińska, L., Blusa, K., Gmurek, M., Ledakowicz, S. 2019. Coupling of Electrocoagulation and Ozone Treatment for Textile Wastewater Reuse, *Chemical Engineering Journal*, 358, 992-1001.
- [14] Tavangara, T., Jalali, K., Shahmirzadi, M. A. A., Karimi, M. 2019. Toward Real Textile Wastewater Treatment: Membrane Fouling Control and Effective Fractionation of Dyes/Inorganic Salts Using a Hybrid Electrocoagulation - Nanofiltration Process, *Separation and Purification Technology*, 216, 550-560.
- [15] GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., Miguel-Ángel, Gómez-García, 2019. Optimization and Toxicity Assessment of a Combined Electrocoagulation, $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ and Activated Carbon Adsorption for Textile Wastewater Treatment, *Science of the Total Environment*, 651, 551-560.
- [16] APHA. 2005. American Public Health Association (APHA), *Standard Methods for the Examination of Waste and Wastewater (19th ed.)*, Washington.
- [17] Merzouk, K., Madani, A., 2010, Using Electrocoagulation-Electroflotation Technology to Treat Synthetic Solution and Textile Wastewater, Two Case Studies, *Desalination*, 250, 573-577.
- [18] Nawarkar, C. J., Salkar, V. D. 2019. Solar Powered Electrocoagulation System for Municipal Wastewater Treatment, *Fuel*, 237, 222-226.

Ordu ve Çevresinde Yayılış Gösteren *Trachystemon orientalis* (L.) G. Don (Boraginaceae) Türünün Bazı Mikromorfolojik Özellikleri ve Tüy yapısı

Öznur ERGEN AKÇİN*¹, Tuğba ÖZBUCAK¹, Şükran ÖZTÜRK²

¹Ordu Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak., Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, 52200, Ordu, Türkiye

²Ordu Üniversitesi, Ulubey Meslek Yüksekokulu, 52850, Ordu, Türkiye.

(Alınış / Received: 20.03.2019, Kabul / Accepted: 27.09.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Boraginaceae,
Trachystemon orientalis,
Mikromorfoloji,
Tüy

Özet: *Trachystemon orientalis* türünün gövde, yaprak, kaliks, korolla ve meyve yüzeyleri ve tüy yapısı mikromorfolojik olarak incelenmiştir. Türde beş tanesi örtü tüyü, 3 tanesi salgı tüyü olmak üzere sekiz çeşit tüy bulunmaktadır. Tüyler tek hücreli veya çok hücrelidir. Türün yaprak üst ve alt yüzeyi dalgalı epidermis hücrelerine sahiptir. Yaprak amfistomatiktir. Alt yüzeyde stomalar çok daha yoğundur. Stomalar genellikle epidermis hücreleri ile aynı seviyededir. Stoma porları dar ve uzundur. Meyve nutlet tipidir. Meyve yüzeyi tüberkulat tiptedir.

Some Micromorphological Properties and Trichome Structure of *Trachystemon orientalis* (L.) G. Don (Boraginaceae) Species Distributed in Ordu Vicinity

Keywords

Boraginaceae,
Trachystemon orientalis,
Micromorphology,
Trichome

Abstract: Stem, leaf, calyx, corolla and fruit surfaces and trichome structure of *Trachystemon orientalis* species were examined micromorphologically. There are eight types of trichomes, five of which are eglandular and three of them are glandular trichomes. Trichomes are one-cellular or multicellular. Species have wavy epidermis cells in upper and lower epidermis. Leaf is amphistomatic. Stomata are denser in lower epidermis. Stomata are usually at the same level as the epidermis cells. Stoma pores are narrow and long. Fruit type is nutlet. Fruit surface is tuberculate type.

1. Giriş

Trachystemon D. Don cinsi (Boraginaceae) Türkiye’de tek türü olan *T. orientalis* (L.) G. Don ile temsil edilmektedir. Tür Bulgaristan, Kafkasya ve Türkiye’de Karadeniz Bölgesinin çeşitli habitatlarında yayılış göstermektedir. *T. orientalis* bir Öksin flositik elementidir [1].

Türün çiçek durum sapsarı, rizomları ve yaprakları Karadeniz bölgesinin farklı yörelerinde besin olarak tüketilmektedir. Bu türün önemli besinsel özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir [2]. Ayrıca kök ve yaprakları turşu yapımında da kullanılmaktadır [3, 4, 5]. Bitki insanlarda idrar artırıcı ve kan temizleyici etkilere sahiptir [3]. Türün tanen, uçucu yağ, nitrat tuzları, müsilaj, saponin ve rezin içerdiği ve tıbbi bitki olarak kullanıldığı bilinmektedir [6, 7]. *T. orientalis* türü ülkemizde “hodan, galdirek, kaldırık, kaldurk, tamara ve zılbıt” gibi yöresel isimlerle adlandırılmaktadır [5]. *T. orientalis* türünün anatomik ve morfolojik özellikleri Akçin ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [8]. Özbakır Özer ve Kibar

[9] tarafından Orta Karadeniz Bölgesi’nin farklı lokasyonlarından toplanan 29 kaldırayak genotipinin morfolojik karakterizasyonu yapılmıştır. Tür antifungal ve herbisidal etkiye sahiptir [7]. *T. orientalis* türünün allelopatik, antiviral ve antioksidant aktivite gösterdiği yapılan çeşitli çalışmalar ile bildirilmiştir [6, 8, 10 – 12]. *T.orientalis* türünün generatif organlarındaki antosiyanin içeriği vejetatif organlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir [13].

Son zamanlarda yapılan mikromorfolojik çalışmalar, morfolojik ve anatomik çalışmaları destekler niteliktedir. Bu çalışmada da daha önce incelenmemiş olan *T. orientalis* türünün mikromorfolojik özelliklerinin ve tüy yapısının belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Araştırma konusu olarak seçilen *T. orientalis* türüne ait örnekler 2017 yılı Mayıs ayında Ordu illinden (A7 Ordu: Turnasuyu) toplanmıştır (Şekil A-B).

*İlgili yazar: oakcin@gmail.com

Örneklerin tayinleri Flora of Turkey'e göre yapılmıştır [1]. Elektron mikroskobu çekimleri için kurutulmuş gövde, yaprak, çiçek ve meyve örnekleri çift taraflı karbon bant üzerine yapıştırılarak sabitlenmiştir. Sabitlenen örnekler 12,5-15 nm altın ile kaplanmıştır. Çekimler, Hitachi marka SU 1510 model Tarayıcı Elektron Mikroskobunda (SEM) 5KV'lık voltajla yapılmıştır.

3. Bulgular

T. orientalis türünün gövde, yaprak kaliks, korolla ve meyve yüzeyleri mikromorfolojik olarak incelenmiştir. Türün yaprak üst ve alt yüzeyi dalgalı epidermis hücrelerine sahiptir. Üst yüzeydeki epidermis hücreleri alt yüzeydeki hücrelere göre daha dalgalı çepere sahiptirler. Yaprak amfistomatiktir. Alt yüzeyde stomalar çok daha yoğundur. Stomalar genellikle epidermis hücreleri ile aynı seviyededir. Stoma porları genellikle dar ve uzundur. Stoma hücrelerinin dorsal çeperi kalındır (Şekil 1C-F). *T. orientalis* türü nutlet tipi meyveye sahiptir. Meyve yüzeyi tüberkület tipindedir (Şekil 1G-H).

Türün gövde, yaprak, kaliks ve korolla yüzeylerinde farklı örtü ve salgı tüyü tipleri bulunmaktadır (Şekil 2 A-Z). Bitkide 5 tip örtü, 3 tip salgı tüyü olmak üzere sekiz tüy tipi belirlenmiştir. Bitkide bulunan tüyler aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır;

Tip I: Kalın seta şeklinde basit tek hücreli tüylerdir. Geniş bir kaide kısmına sahiptir. Tüy yüzeyi ve kaide kısmı mikropapillidir. Tüylerin uç kısımları düz veya sivridir. Gövde, yaprak üst ve alt yüzeyi ile korolla yüzeylerinde bulunmaktadır (Şekil 2 B-D).

Tip II: Kalın seta şeklinde basit tek veya çok hücreli tüylerdir. Mikropapilli ornamentasyonlu, uç kısımları kıvrık tüylerdir. Tip I'e göre daha kısadır. Bu tip örtü tüyüne gövde, kaliks ve yaprak alt yüzeyinde rastlanmıştır. (Şekil 2 F-H).

Tip III: Sert, yatık, basit tek hücreli tüy tipleridir. Gövde ve yaprak üst yüzeyinde çok sayıda bulunmaktadır. (Şekil 2 I-M).

Tip IV: Basit çok hücreli kıvrımlı örtü tüyleridir. Yaprak üst yüzeyinde ve korolla yüzeyinde belirlenmiştir. (Şekil 2 N-O).

Tip V: Diğer tüylere göre çok daha küçük olan tek hücreli hispid tüylerdir (Şekil 2 P).

Tip VI: Tek hücreli sapa sahip baş hücresi oval şekilli olan salgı tüyü tipidir. Gövdede bu tip salgı tüylerine rastlanmıştır (Şekil 2 T, Z).

Tip VII: Çok hücreli saplı, yuvarlak baş hücreli salgı tüyleridir. Yaprak üst yüzeyinde bu tip salgı tüyü tespit edilmiştir. (Şekil 2 U)

Tip VIII: Çok hücreli saplı, uzun oval baş hücreli salgı tüyleridir (Şekil 2 V-Y).

4. Tartışma ve Sonuç

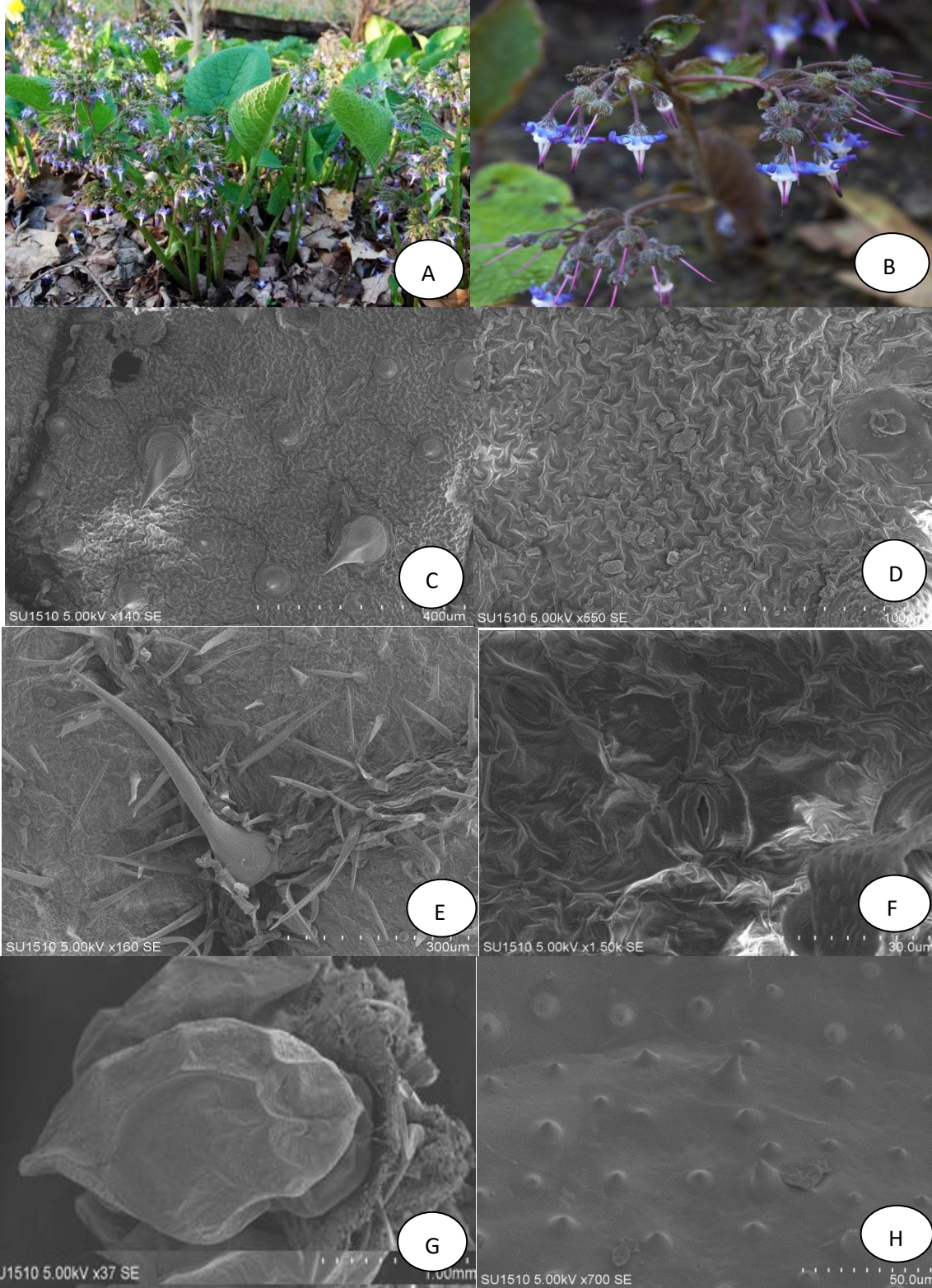
Bitkilerin tayin edilmesinde veya sistematik problemlerinin çözülmesinde morfolojik özelliklerin yeterli olmadığı durumlarda anatomik, moleküler, sitolojik, kimyasal ve mikromorfolojik veriler kullanılır. Özellikle yaprak, meyve ve tohum özellikleri önemli mikromorfolojik karakterler arasındadır. Taramalı elektrom mikroskobu (SEM) ile organların incelenmesi mikromorfolojik karakterlerin farklılıklarını net bir şekilde ortaya koymaktadır [14]. *T. orientalis* türünün mikromorfolojik özellikleri ve tüy yapısı incelenerek diğer cins ve türlerle olan benzerlik ve farklılıklar ortaya konulmuştur.

Epidermis hücrelerinin mikromorfolojik özellikleri birçok cins ve türün ayırt edilmesinde kullanılan önemli özelliklerdendir [15, 16]. Akçin ve arkadaşları [16] Boraginaceae familyasına ait *Onosma* L. türlerinin yaprak epidermis hücreleri ile yaptıkları çalışmada, epidermis hücrelerinin bazı mikromorfolojik özelliklerinin türlerin ayırt edilmesinde önemli olduğunu belirtmişlerdir. İncelenen *T. orientalis* türü dalgalı epidermis hücrelerine sahiptir. *Onosma* türleri genellikle düz veya kavisli epidermal çepere sahip iken sadece *O. intertextum* ve *O. mutabile* türlerinde dalgalı epidermis çeperi belirlenmiştir [16]. *T. orientalis* türünde hem alt hem üst epidermis de stoma bulunmaktadır, yapraklar amfistomatik.

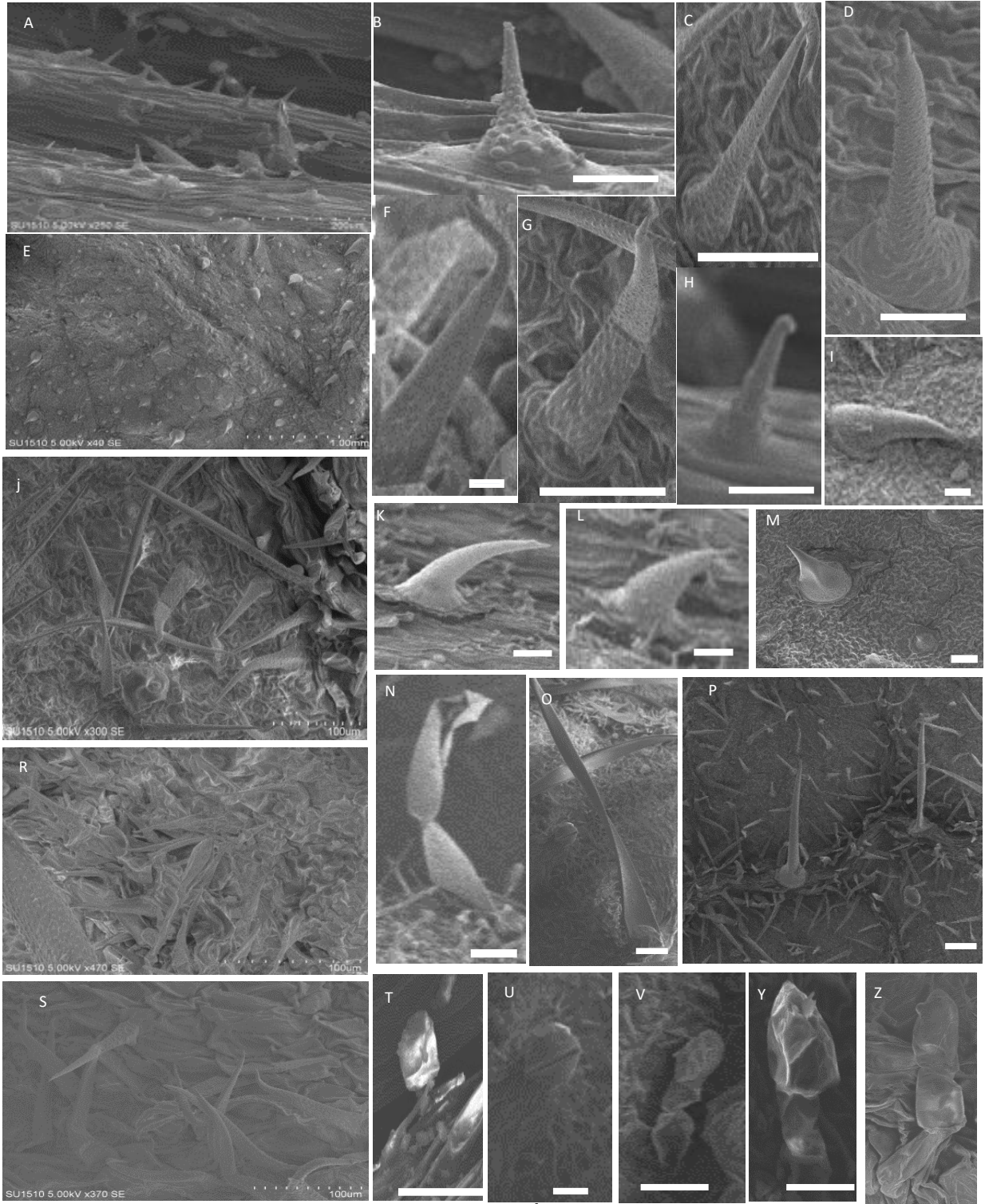
Birçok araştırmacı meyve yüzey mikromorfolojilerinin sistematikte kullanılabileceğini belirtmiştir [17 - 19]. *T. orientalis* türü tüberkület meyve yüzeyine sahiptir. *Cynoglossum creticum* Miller türünde tüberkület, *C. montanum* L. ve *C. officinale* L. türlerinde ise granüler-punktat meyve yüzey tipi belirlenmiştir [18]. Arabameri ve arkadaşları [20] bazı *Onosma* türlerinin meyve yüzeylerini 6 gruba ayırarak incelemiş ve yüzey şekillerinin tür ayırımında önemli olduğunu ifade etmişlerdir. Boraginaceae familyasına ait cins ve türlerin gövde, yaprak, çiçek gibi organların üzerleri farklı tip ve yoğunlukta örtü ve salgı tüyleri ile kaplıdır ve tüy tipleri genellikle sistematik olarak önemlidir [21 - 23]. Akçin ve arkadaşları [8] *T. orientalis* türü üzerinde yaptıkları morfolojik ve anatomik çalışmada türün gövde, yaprak, petiyol ve kaliks yapılarında çok ve tek hücreli örtü ve salgı tüylerinin bulunduğunu belirtmişlerdir. Boraginaceae familyasına ait sekiz farklı cinsle ait tür ile yapılan çalışmada altı çeşit tüy yapısı belirlenmiştir [24]. Mehrabian ve arkadaşları [25] bazı *Onosma* türlerinin tüy yapılarını incelemiş ve tabanlı seta tipli tüberkület, tabanlı seta tipli seyrek pilili ve tabanlı seta tipli yıldız şekilli olmak üzere üç grup tüy bulunduğunu bildirmişlerdir.

Selvi ve Bigazzi [22] Boraginaceae familyasına ait 14 tür ile yaptıkları çalışmada beş tanesi örtü tüyü, 2 tanesi salgı tüyü olmak üzere yedi çeşit tüy belirlemişlerdir. Araştırmacılar *T. orientalis* türünde tip 4 olarak gruplandıkları mikropapilli sert, kısa örtü tüylerinin olduğunu ifade etmişlerdir. Çalışmamızda *T.orientalis* türünün gövde, yaprak, kaliks ve korollaları üzerinde beş çeşidi örtü, 3 çeşidi

salgı tüyü olmak üzere sekiz tip tüy belirlenmiştir. Tüyler üzerinde bulunan ornamentasyonların taksonomik değere sahip olabileceği belirtilmiştir [22, 26]. Çalışmamızda *T. orientalis* türünde görülen tüylerin mikropapilli veya düz çepelere sahip olduğu görülmüştür. Chwil ve Borowy [23] *Borago officinalis* L. türünde tüylerin papilli, çizgili ve düz kutikula hücre çepelerine sahip olduklarını belirtmişlerdir.



Şekil 1. *T. orientalis* türünün genel görünümü ve SEM görünümü **A-B:** Genel görünümü **C-D:** Yaprak üst yüzeyi **E-F:** Yaprak alt yüzeyi **G-H:** Meyve yüzeyi.



Şekil 2. *T.orientalis* türünün SEM görüntüleri, **A.**Gövde genel görünüş, **B-D.** Tip I örtü tüyleri, **E.** yaprak üstü genel görünüş, **F-G-H.** Tip II örtü tüyleri, **I-M.** Tip III örtü tüyleri, **J.** Yaprak altı genel görünüş, **N-O.**Tip IV örtü tüyleri, **P.** Tip V örtü tüyleri, **R.** Kaliks genel görünüş, **S.** Korolla genel görünüş **T- U.** Tip VI salgı tüyü, **V.** Tip VII salgı tüyü, **Y-Z.** Tip VIII salgı tüyü, Bar= 50µm.

Trachstemon orientalis türünün gövde, yaprak, çiçek ve meyve yüzeylerinin mikromorfolojik özellikleri ve tüy yapıları belirlenerek türün daha ayrıntılı şekilde incelenmesi sağlanmıştır. Yenilebilen ve tıbbi olarak kullanılan türün yoğun bir tüy örtüsüne sahip olduğu belirlenmiştir. Bu çalışma tanen, uçucu yağ, nitrat tuzları, müsilaj, saponin ve rezin içerdiği bilinen türün salgı yapısı üzerine yapılacak çalışmalar için de ışık tutacaktır.

Kaynakça

- [1] Edmondson, J. R. 1978. *Trachystemon* D.Don. ss 386-387. Davis, P. H., ed. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Vol 6. Edinburgh University Press, England, 825s.
- [2] Kibar, B., Kibar, H. 2017. Determination of the Nutritional and Seed Properties of Some Wild Edible Plants Consumed as Vegetable in the

- Middle Black Sea Region of Turkey. South African Journal of Botany, 108, 117-125.
- [3] Baytop, T. 1999. Türkiye’de Bitkiler ile Tedavi Geçmişte ve Bugün. Nobel Tıp Kitapevleri, İstanbul, 480s.
- [4] Yıldırım, Ş. 1994. Karadeniz Bölgesinin Bir Tıbbi ve Besin Bitkisi *Trachystemon orientalis*. OT Sistematik Botanik Dergisi, 1(2), 7-12.
- [5] Baytop, T. 1994. Türkçe Bitki Adları Sözlüğü. Türk Dil Kurumu Yayınları:578, Ankara, 508 s.
- [6] Karagöz, A., Cevahir, G., Özcan, T., Sadıkoğlu, N., Yentür, S., Kuru, A. 2004. Bazı Yüksek Bitkilerden Hazırlanan Sulu Ekstrelerin Antiviral Aktivite Potansiyellerinin Değerlendirilmesi. 14. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, Bildiriler. 29-31 Mayıs, Eskişehir.
- [7] Yılar, M., Onaran, M., Yanar, Y., Belgüzar, S., Kadioğlu, İ. 2014. *Trachystemon orientalis* (L.) G. Don (Kaldırık)’ın Herbisidal Ve Antifungal Potansiyeli. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 4(4), 19-27.
- [8] Akçin, Ö.E., Kandemir, N., Akçin, Y. 2004. A Morphological and Anatomical Study on Medicinal and Edible Plant *Trachystemon orientalis* (L.) G. Don (Boraginaceae) in Black Sea Region. Turkish Journal of Botany, 28, 435-442.
- [9] Özbakır Özer M., Kibar, B. 2018. Orta Karadeniz Bölgesi’nden Toplanan Kaldırık (*Trachystemon orientalis* (L.) G. Don.) Genotiplerinin Morfolojik Karakterizasyonu. Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi, 4(2), 178-186.
- [10] Özkurt, M., Yılar, M., Önen, H. 2007. *Trachystemon orientalis* (L.) G. Don. (Kaldırık)’nin Allelopatik Potansiyelinin Belirlenmesi. Türkiye II. Bitki Koruma Kongresi 27-29 Ağustos, Isparta.
- [11] Özen, T. 2010. Antiooxidant Activity Of Wild Edible Plants in the Black Sea Region of Turkey. Grasas Y. Aceites. 61(1), 86-94.
- [12] Ayvaz, M. 2015. Antiooxidant Activity of *Trachystemon orientalis* (L.) G. Don (Borage) Grown and Eaten as Food in Ordu, Turkey. Herba Polonica, 61(4), 40-51.
- [13] Sadıkoğlu, N., Cevahir, G. 2004. Anthocyanin Content and Localization in Different Parts of *Trachystemon orientalis* (L.) G. Don, Biotechnology & Biotechnological Equipment, 18, 119-123.
- [14] Brisson, J. D., Peterson, R. L. 1976. A Critical Review of the Use of Scanning Electron Microscopy in the Study of the Seed Coat. In: Proceedings of the Workshop on Plant Science Applications of the SEM-IIT Research Institute Chicago, 7(2), 477-495.
- [15] Yang, Z. R., Lin, Q. 2005. Comparative Morphology of the Leaf Epidermis in *Schisandra* (Schisandraceae). Botanical Journal of the Linnean Society, 148, 39-56.
- [16] Akçin, Ö. E., Şenel, G., Akçin, Y. 2013. Leaf Epidermis Morphology of Some *Onosma* (Boraginaceae) Species from Turkey. Turkish Journal of Botany, 37, 55-64.
- [17] Özcan, T. 2002. SEM Observations on Petals and Fruits of Some Turkish Endemic *Bupleurum* L. (Umbelliferae) Species, Botanical Journal of Linnean Society, 138, 441-449.
- [18] Akçin, O. E, 2008. Seed Coat and Fruit Surface Micromorphology of Some *Cynoglossum* L. (Boraginaceae) Species. Bangladesh Journal of Botany, 37(2), 115-119.
- [19] Binzet, R., Akçin, Ö. E. 2009. Nutlet Size, Shape and Surface Ornamentation in 14 *Onosma* L. (Boraginaceae) species. Acta Botanica Croatica, 68, 117-126.
- [20] Arabameri, M., Mehrabian, A. R., Sheidai, M. 2014. Nutlet and Flower Morphological and Micromorphological Studies on *Onosma* L. (Boraginaceae) in Iran. Iran Journal of Botany, 20 (2), 211-227.
- [21] Metcalfe, C. R., Chalk, L. 1979. Anatomy of Dicotyledons I. Oxford University Press, London, England. 279s.
- [22] Selvi, F., Bigazzi, M. 2001. Leaf Surface and Anatomy in Boraginaceae Tribe Boragineae with Respect to Ecology and Taxonomy. Flora, 196, 269-285.
- [23] Chwil, M., Borowy, A. 2018. Histochemistry of Glandular Trichomes and the Structure of Selected Organs of *Borago officinalis* L. Turkish Journal of Botany, 42, 298-316.
- [24] Cankurtaran, Z. 2017. Kırıkkale’deki Boraginaceae Familyasına Ait Bazı Türler Üzerinde Mikromorfolojik Bir Araştırma. Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 71s, Kırıkkale.
- [25] Mehrabian, A.Z., Sheidai, M., Mozaffarian, V. 2014. Micromorphology of Leaf Trichomes in *Onosma* (Boraginaceae) and Their Systematic Relevance in Iran. Phytologia Balcanica, 20(1), 33-48.
- [26] Amer, W., Hamdy, R., Mahdy, R. 2016. Leaf Micromorphological Features of the Genus *Cordia* L. (Boraginaceae) from Egypt. Bangladesh Journal of Plant Taxonomy, 23, 119-131.

Bilgisayarlı Tomografi Çekimlerinde Hastanın Yakın Çevresinde Radyasyon Dozu Ölçümleri

Osman GÜNAY^{*1}, Mustafa DEMİR²

¹İstanbul Okan Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri MYO, Tuzla İstanbul

²İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa Tıp Fakültesi, Nükleer Tıp Anabilim Dalı İstanbul

(Alınış / Received: 26.03.2019, Kabul / Accepted: 17.09.2019, Online Yayınlanma/ Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler
BT,
TLD,
X ışınları,
Radyasyon dozları

Özet: İyonize radyasyonun en yoğun kullanıldığı görüntüleme yöntemlerinden biri bilgisayarlı tomografi (BT) dir. Bilgisayarlı tomografi çekimlerinde X-ışınları kullanılır. Çekim sırasında X-ışınlarının bir kısmı, radyasyon fiziği yasalarına göre hastadan ve sistemden çevreye saçılır. Bu saçılan radyasyondan kaynaklanan radyasyon dozunun belirlenmesi hasta, hastaya eşlik etme zorunda kalan hasta yakını ve sağlık çalışanları açısından önemlidir. Bu çalışmanın amacı BT görüntülemesi sırasında hastadan ve ortamdaki çeşitli materyallerden çevreye yayılan radyasyondan kaynaklanan dozunun belirlenmesidir. Bu çalışmada insan eşdeğeri olan Alderson Rando fantomun göğüs ve baş-boyun BT görüntülemesi yapıldı. BT görüntüleme sırasında fantomdan 10, 20, 30 ve 40 cm uzaklıklara termoluminisans dozimetreler (TLD) yerleştirilerek radyasyon dozu ölçümleri yapıldı TLD dozimetrelerin kalibrasyonları ve okumaları Çekmece Nükleer Araştırmalar Merkezinde yapıldı. Göğüs BT görüntülemesinde çevreye saçılan ortalama radyasyon dozunun $6.75 \pm 1.07 \mu\text{Sv}$ ile $21.68 \pm 1.45 \mu\text{Sv}$ arasında değiştiği belirlendi. Baş-boyun görüntülemesinde ise çevreye saçılan ortalama radyasyon dozunun $8.38 \pm 0.81 \mu\text{Sv}$ ile $26.57 \pm 0.98 \mu\text{Sv}$ arasında değiştiği belirlendi. Çekim sırasında hastaya eşlik etmek zorunda kalan şahısların doz maruziyetlerinin müsaade edilen limitlerin altında olduğu tespit edildi.

Radiation Dose Measurements around Patient in Computed Tomography Imaging

Keywords
CT,
TLD,
X-ray,
Radiation doses

Abstract: Ionizing radiation is intensively used in diagnostic medical imaging and Computed tomography (CT) is the most requested among the modalities. During exposure, X-rays are usually scattered from the patient and the system according to the radiation physics laws. Thus, estimation of the received dose caused by the scattered radiation is important for the patients, patients' companions and the healthcare workers. The aim of this study was to determine the radiation dose from the patient's body and various materials in the environment during CT imaging. In this study, chest and head and neck CT scans were performed on human tissue equivalent Alderson Rando phantom. During CT imaging, radiation dose measurements were achieved by thermoluminescent dosimeters (TLD) placed at distances of 10, 20, 30 and 40 cm from the phantom. In chest CT imaging, the mean radiation dose to the environment ranged from $6.75 \pm 1.07 \mu\text{Sv}$ to $21.68 \pm 1.45 \mu\text{Sv}$. While, Head and neck imaging led to radiation dose ranged from $8.38 \pm 0.81 \mu\text{Sv}$ to $26.57 \pm 0.98 \mu\text{Sv}$. The exposure danger of the accompanying individuals was found to be minimal and below the permissible limits.

1. Giriş

Bilgisayarlı Tomografi (BT) tıpta en sık kullanılan bir tanısal görüntüleme yöntemidir [1]. Bilgisayarlı tomografi (BT) incelemelerinde, X-ışını tüpünün hastanın etrafında 360° dönmesi sonucunda üç boyutlu görüntü ve bu görüntünün bilgisayarda

işlenmesi ile kesitsel görüntüler elde edilmektedir. X-ışını tüpü BT görüntüsünü oluşturmak için belirli bir vücut bölgesi etrafında dönerken vücuda 80-140 keV enerjili X-ışınları gönderir. X-ışınları vücudun bir tarafından girip karşıdaki detektörlere ulaşırken vücut içinde Compton Saçılması yaratır. Saçılan fotonların enerjisi X-ışını enerjisinden nispeten daha

az olmakla birlikte intensiteleri oldukça yüksektir [2]. Saçılan fotonların çevrede oluşturabileceği radyasyon tehlikesi nedeniyle BT çekim odaları kurşun ile izole edilir.

BT ile yapılan incelemelerde hastanın maruz kaldığı absorbe radyasyon dozu miktarı; doku kalınlığı, X-ışını demeti, organın konumu, X-ışını tüpüne uygulanan kVp, tüp akımı, ışınlama süresi, taranan alan boyutu, tarama modu, pitch faktörü ve kesit kalınlığı gibi birçok ışınlama parametresine bağlı olarak değişir. Bu parametlerin çoğu BT kontrol odasında operatör tarafından değiştirilebilmektedir. Fakat genellikle yoğun iş akışı içinde normal boy ve kilodaki insanlarda bu parametreler sabit tutulmaktadır [3-4]. BT çekim parametrelerine bağlı olarak hem hastanın maruz kaldığı radyasyon dozu hem de Compton Saçılması ile hastadan dışarı yayılan radyasyondan dolayı hastanın yakın çevresindeki absorbe radyasyon dozunda değişiklikler olur.

Günümüzde, Uluslararası Radyasyon Korunması (ICRP) tavsiyelerine göre radyasyon görevlilerinin yıllık doz limitleri 20 mSv, hasta yakınlarının doz limitleri 5 mSv'tir [5]. Rutin klinik çalışmalarda bu doz limitlerinin üzerine çıkılmaması amaçlanır.

Radyasyon dozlarının ölçülmesinde kullanılan TLD'ler ile absorbe radyasyon dozu belirlenmesi en etkin yöntemlerden biridir. TLD'ler radyasyon görevlilerinin yakasına bağlanır, rutin çalışmalar sırasında yakada tutularak belli bir süre ışınlanır. Süre sonunda özel cihazlarda okunarak alınan kümülatif radyasyon dozu belirlenir. Ayrıca TLD'ler deneysel amaçlı çalışmalarda da benzer şekilde kullanılarak radyasyon dozunun belirlenmesine olanak sağlar [6].

Radyasyonun insan sağlığına zararlı etkileri olduğu bilinen bir gerçektir. Bu nedenle radyasyon maruziyeti olan deneysel çalışmalar genellikle insan eşdeğeri malzemeden yapılmış fantomlar kullanılarak yapılır. Bu tür fantomlardan biri de Alderson Rando fantomdur [7].

BT görüntüleme sırasında zorunlu olmadıkça çekim odasında hastadan başka kimse bulunmaz. Ancak çekim sırasında hastanın hareket etmesini engellemek ve/veya ihtiyaç duyulan başka bir nedenden dolayı hasta yakınları çekime eşlik etmektedir. Bu durumda çekime eşlik eden şahsın radyasyon dozuna maruz kalması kaçınılmaz olup, muhtemel radyasyon dozunun önceden bilinmesi ve dozun azaltılmasına yönelik önlemlerin uygulanması sağlık açısından önemlidir.

Bu çalışmanın amacı insan vücut eşdeğeri bir fantom kullanılarak, BT görüntüleme hastaya yakın mesafeden çevreye yayılan radyasyondan kaynaklanan absorbe radyasyon dozunun belirlenmesidir.

2. Materyal ve Metot

Bu deneysel çalışmada, Antropomorfik Alderson Rando Fantomu (ART) kullanıldı. ART Phantom, bir yetişkin insana eşdeğeri özelliklere sahiptir. Fantomun malzeme yoğunluğu 0.985 gcm^3 olan plastik olup, iç kısmı doğal insan iskeletinden oluşmuştur. Fantom, her biri, 2.5 cm kalınlığı olan 32 farklı kesitten oluşmuştur. 155 cm boyunda ve 50 kg ağırlığındaki bir dişi temsil etmektedir [8].

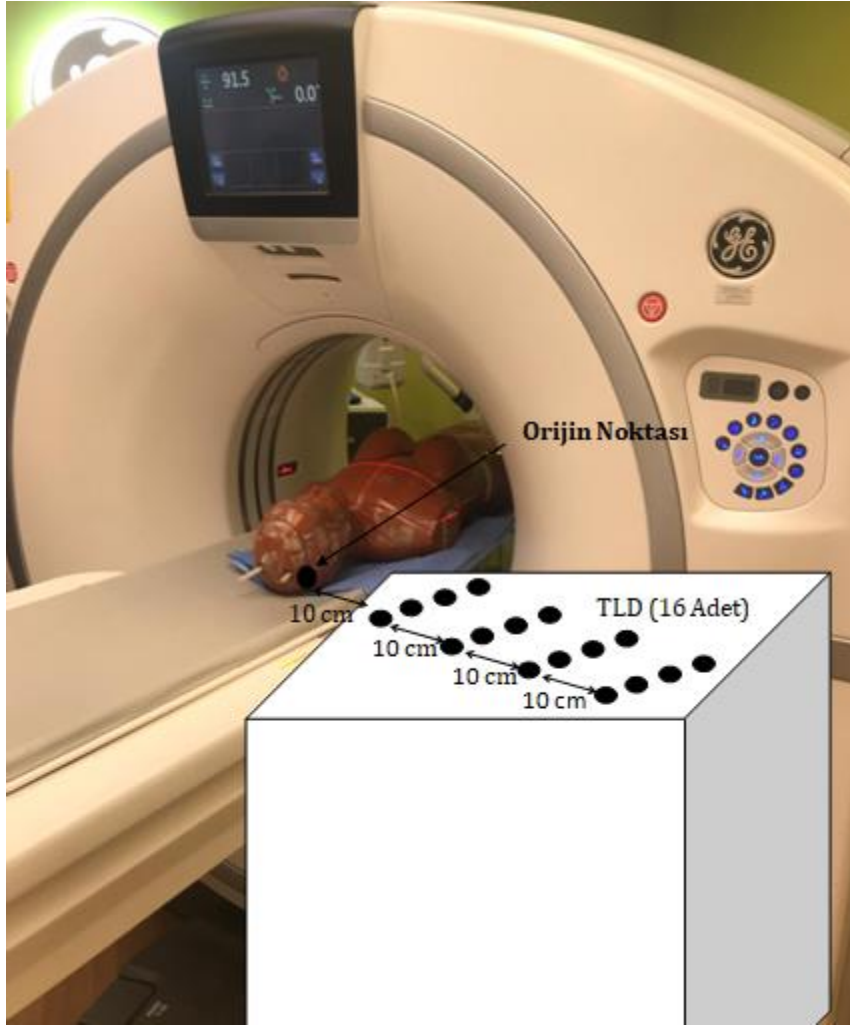
Çekimler Cerrahpaşa Tıp Fakültesinde 128 kesitli General Electric marka, Revolution Apex model, BT cihazında yapıldı. BT çekimleri, Cerrahpaşa Tıp Fakültesinin rutin görüntüleme protokolüne uygun olarak göğüs ve baş-boyun bölgesinden yapıldı. Çekim parametreleri; göğüs çekimlerinde 120 kVp ve 80 mAs olup, çekim süresi 7.63 saniye, $\text{CTDI}_{\text{vol}} 66.4 \text{ mGy}$ ve kesit kalınlığı 5 mm dir. Baş-boyun çekimlerinin parametreleri ise, 120 kVp ve 80 mAs olup, çekim süresi 10.62 saniye, $\text{CTDI}_{\text{vol}} 11.6 \text{ mGy}$ ve kesit kalınlığı 5 mm dir. Hem göğüs çekimlerinde hem de baş-boyun çekimlerinde hasta yatağının sağ tarafının gantriye giriş yeri hastaya refakat eden kişilerin bulunduğu yer olduğundan burası orijin olarak belirlendi. Orijin noktasından 10, 20, 30 ve 40 cm uzaklıklara TLD detektörleri yerleştirildi (Şekil 1).

Bu çalışmada boyutları, 3.2 mm x 3.2 mm ve kalınlığı 0.89 mm olan TLD-100 detektörleri kullanıldı. TLD detektörlerin içerikleri Lif, Mg ve Ti den oluşmaktadır. TLD'lerin kalibrasyonu ve ışınlama sonrası değerlendirmeleri Çekmece Nükleer Araştırmalar Merkezindeki İkincil Standart Dozimetri Laboratuvarı'nda (SSDL) yapıldı.

TLD'lerin okunma işlemi, SSDL laboratuvarındaki, WinREMS yazılımıyla bilgisayara bağlı olan Harshaw 4500 model TLD okuyucuda yapıldı. TLD okuyucu sisteminin ısıtma işlemi, sıcak azot gazı ile gerçekleştirilmektedir.

TLD okuyucusu için okuyucu kalibrasyon faktörü (RCF) ve TLD çiplerinin element düzeltme katsayıları (ECC'ler), WinDEMS yazılımının kullanıcı kılavuzuna göre, SSDL'deki standart Cs-137 gama kaynağı kullanılarak belirlendi [9].

TLD sistemi kalibrasyonu için, Cs-137 radyoaktif kaynağı, Yxlon International MGC 41 model X-ışını sistemi ve doz hızı ölçümleri için referans standart dozimetre kullanıldı [9]. TLD'ler, enerji bağımlılığı olan, pasif dozimetrelere, Enerji bağımlılığı, özellikle düşük enerjilerde çok yüksektir. Enerji bağımlılığını ortadan kaldırmak için, TLD kalibrasyon çipleri, ISO 4037-3: 1999'da verilen dar serilerde N100 kVp radyasyon kalitesi ile ışınlandı [10]. TLD okuma sisteminde kalibrasyon fişleri okundu, kalibrasyon düzeltme katsayısı alındı ve TLD sistem kalibrasyonu güncellendi.



Şekil 1. TLD kristallerinin lokasyonu

Çalışmamızda toplam 40 adet TLD detektörü kullanıldı. Bu detektörlerden 16 tanesi göğüs çekiminde, 16 tanesi baş-boyun çekiminde ve 8 tanesi de arkaplan (background) doz seviyesinin belirlenmesinde kullanıldı. Göğüs ölçümlerinde, 4 adet detektör orijin noktasından 10 cm uzaklığa, 4 tanesi 20 cm uzaklığa, 4 tanesi 30 cm uzaklığa ve 4 tanesi de 40 cm uzaklığa yerleştirilip, BT çekimleri gerçekleştirildi. Baş-boyun çekimlerinden önce, orijinden 10 cm uzaklığa 4 detektör, 20 cm uzaklığa 4 detektör, 30 cm uzaklığa 4 detektör ve 40 cm uzaklığa 4 detektör yerleştirildi. Her iki BT görüntüleme, otomatik parametrelerle gerçekleştirildikten sonra, TLD detektörlerinin sonuçları Çekmece Nükleer Araştırmalar Merkezinde değerlendirildi. Ölçüm sonuçları, her ölçüm noktasında 4 adet TLD'nin ortalaması ve standart Hata değerleri belirlenerek verildi.

3. Bulgular ve Tartışma

Bilgisayarlı tomografi kullanılarak yapılan göğüs çekimlerinden sonra TLD'ler Çekmece Nükleer Araştırmalar Merkezindeki SSDL laboratuvarında okundu. Arkaplan radyasyon dozunun belirlenmesi için ayrılmış olan 8 TLD nin ortalaması hesaplandı.

Daha sonra diğer detektörlerde okunan değerlerden arkaplan radyasyon dozu çıkartılarak detektörlerin kaydettiği gerçek radyasyon dozları belirlendi. Tablo 1'de ölçüm her bir uzaklıktaki 4 TLD'den elde edilen okuma sonuçlarının ortalaması ve standart hatası olarak verilmiştir. Buna göre orijin noktasından 10 cm uzaklıktaki ortalama radyasyon dozu $21.68 \pm 1.45 \mu\text{Sv}$ olarak hesaplandı. 20 cm uzaklıktaki ortalama radyasyon dozu $14.18 \pm 0.78 \mu\text{Sv}$, 30 cm uzaklıktaki ortalama radyasyon dozu $11.66 \pm 1.13 \mu\text{Sv}$ ve 40 cm uzaklıktaki ortalama radyasyon dozu $6.75 \pm 1.07 \mu\text{Sv}$ olarak hesaplandı. Orijinden uzaklık mesafesi (cm) ile ölçülen radyasyon dozu (μSv) ortalamalarının değişimi Şekil 2'de verilmiştir. Bu grafiğe göre orijinden uzaklık arttıkça TLD ile okunan doz değerlerinin azaldığı gözlemlenmektedir ($R^2=0,916$). Göğüs çekiminde çekim parametreleri, 120 kVp, 80 mAs ve çekim süresi 7.63 saniyedir.

Tablo2' de bilgisayarlı tomografide baş-boyun çekimi sırasında farklı uzaklıklarda ölçülen radyasyon dozları görülmektedir. Baş-boyun çekiminde çekim parametreleri 120 kVp, 80 mAs ve çekim süresi 10.62 saniyedir. TLD'ler okunduktan sonra arkaplan radyasyon dozu çıkartılmış ve her detektörlerin net radyasyon dozları belirlenmiştir. Aynı uzaklıktaki

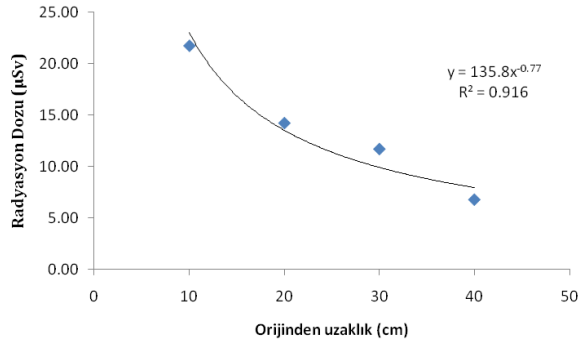
radyasyon dozu ortalamaları ve standart hataları hesaplanmıştır. Orijin noktasından 10 cm uzaklıktaki ortalama radyasyon dozu $26.57 \pm 0.98 \mu\text{Sv}$ iken, 20 cm uzaklıkta $17.86 \pm 1.62 \mu\text{Sv}$, 30 cm uzaklıkta $14.91 \pm 1.06 \mu\text{Sv}$ ve 40 cm uzaklıkta $8.38 \pm 0.81 \mu\text{Sv}$ olarak hesaplanmıştır. Ortalama radyasyon dozunun orijinden uzaklığa göre değişim grafiği çizildiğinde (Şekil 3), uzaklık arttıkça ortalama radyasyon dozunun azaldığı gözlemlenmiştir ($R^2=0,895$).

Tablo 1. BT göğüs görüntüleme çevreye saçılan radyasyon dozu

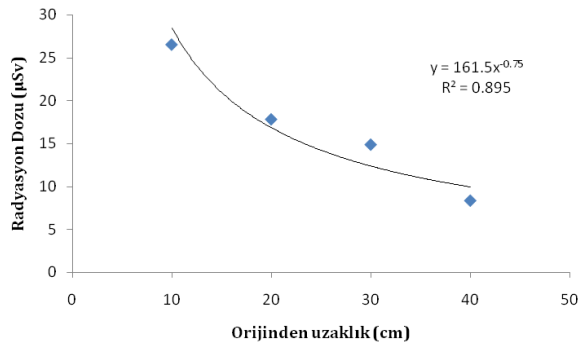
Orijinden Uzaklık (cm)	Ortalama Radyasyon Dozu \pm Standart Hata (μSv)
10	21.68 ± 1.45
20	14.18 ± 0.78
30	11.66 ± 1.13
40	6.75 ± 1.07

Tablo 2. BT baş-boyun görüntüleme çevreye saçılan radyasyon dozu

Orijinden Uzaklık (cm)	Ortalama Radyasyon Dozu \pm Standart Hata (μSv)
10	26.57 ± 0.98
20	17.86 ± 1.62
30	14.91 ± 1.06
40	8.38 ± 0.81



Şekil 2. BT göğüs görüntüleme çevreye saçılan radyasyon dozunun uzaklıkla değişimi



Şekil 3. BT baş-boyun görüntüleme çevreye saçılan radyasyon dozunun uzaklıkla değişimi

2016 yılında Tekin ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, BT görüntüleme ortama yayılan radyasyon dozu hızı Polimaster Survey Meter (PM1405) kullanılarak ölçülmüştür. Abdominal BT görüntüleme, gantriden 20 cm uzaklıktaki radyasyon dozu hızı 98.1 mSv/h olarak bulunmuştur

[11]. 2018 yılında yapılan bir başka çalışmada, gantriden 20 cm uzaklıktaki radyasyon dozu hızı ise 48.5 mSv/h olarak bulunmuştur [12]. Her iki çalışmada da, gantriden farklı uzaklıklardaki radyasyon dozu hızları ölçülmüştür. Bizim çalışmamızdaki radyasyon dozu, dozu hızına dönüştürüldüğünde, göğüs BT görüntüleme, gantriden 20 cm uzaklıktaki radyasyon dozu hızı, 6.70 mSv/h ve baş-boyun görüntüleme, gantriden 20 cm uzaklıktaki radyasyon dozu hızı ise 6.05 mSv/h olarak hesaplanmıştır. Önceki çalışmaların sonuçlarıyla, bizim yaptığımız çalışma sonuçları karşılaştırıldığında, bizim çalışmamızdaki radyasyon dozu hızlarının diğer iki çalışmadan daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, cihazların çekim parametrelerinin farklı olması ve ölçüm yöntemlerinin farklılığı olabilmektedir.

4. Sonuç

Bu deneysel çalışma bilgisayarlı tomografide çekimlerinde hastanın yakın çevresindeki radyasyon dozlarının belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Bunun için insan eşdeğeri olan Alderson Rando Fantom kullanılmıştır. Fantomun hem göğüs hem de baş-boyun bölgesinin bilgisayarlı tomografisi çekilmiştir. Hasta etrafına farklı uzaklıklarda TLD detektörleri yerleştirilmiştir. TLD detektörlerinin okunması ve değerlendirilmesi Çekmece Nükleer Araştırmalar Merkezi SSDL laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışma sonucunda göğüs çekimleri esnasında çevreye saçılan radyasyonun hastadan uzaklık arttıkça azaldığı belirlenmiştir. Göğüs çekiminde çevreye saçılan ışınlardan kaynaklanan ortalama radyasyon dozunun $6.75 \pm 1.07 \mu\text{Sv}$ ile $21.68 \pm 1.45 \mu\text{Sv}$ arasında değiştiği bulunmuştur. Baş-boyun çekimlerinde ise çevreye saçılan ortalama radyasyon dozunun $8.38 \pm 0.81 \mu\text{Sv}$ ile $26.57 \pm 0.98 \mu\text{Sv}$ arası değiştiği bulunmuştur. Bilgisayarlı tomografinin vereceği X-ışını parametreleri otomatik olarak belirlenmiştir. Her iki çekimde de cihaz 120 kVp ve 80 mAs değerlerini kullanmıştır. Fakat göğüs çekimin süresi 7.63 saniye iken baş-boyun çekimin süresi 10.62 saniyedir.

Baş-boyun çekimi esnasında çevreye saçılan radyasyon miktarının, göğüs çekimlerinde saçılan radyasyon miktarından daha fazla olduğu bulunmuştur. Bunun sebebi baş-boyun çekim süresinin daha uzun olduğu olabilir. Ayrıca hastadan uzaklık arttıkça saçılan radyasyon miktarının önemli oranda azaldığı belirlenmiştir.

Hastaya eşlik eden şahsın absorbe doz limiti 5 mSv/yıl olarak belirtilmiştir. Bu çalışmada ölçülen doz değerleri müsaade edilen doz değerlerinin oldukça altında kalmaktadır. Fakat radyasyon maruziyeti açısından hastanın çekimine eşlik eden şahsın hastaya mümkün olan en uzak mesafede bulunması bu çalışmanın önemli bir sonucudur.

Bu konuda yapılacak yeni çalışmalarda, farklı kesitli BT cihazlarında, farklı kilolardaki hastaların, farklı vücut bölgelerinin çekimleri sırasında hastanın yakın çevresindeki radyasyon dozlarının belirlenmesi önerilir.



Teşekkür

Yazarlar bu çalışmada ARC fantomun ve BT cihazının kullanımına izin veren Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Radyoloji AD Başkanlığına ve Çekmece Nükleer Araştırmalar Merkezi Müdürlüğüne teşekkür eder.

Kaynakça

- [1] Sodickson, A., Baeyens, P.F., Andriole, K.P., Prevedello, L.M., Nawfel, R.D., Hanson, R., Khorasani, R., 2009. Recurrent CT, cumulative radiation exposure, and associated radiation-induced cancer risks from CT of adults. *Radiology*, 251(1), 175-184.
- [2] Cherry SR, Sorenson JA Phelps ME., 2003, *Physics in Nuclear Medicine*, 3rd edition, Philadelphia.
- [3] McNitt-Gray, M.F., 2002. AAPM/RSNA physics tutorial for residents: topics in CT: radiation dose in CT. *Radiographics*, 22(6), 1541-1553.
- [4] Işık Z, Selçuk H, Albayram S., 2010, *Bilgisayarlı Tomografi ve Radyasyon. Klinik Gelişim*, 23, 16-18.
- [5] Valentin, J., 2007. The 2007 recommendations of the international commission on radiological protection. ICRP publication 103. *Ann ICRP*, 37(2), 1-332.
- [6] Allisy-Roberts, P.J., Williams, J., 2007. *Farr's physics for medical imaging*. Elsevier Health Sciences.
- [7] Wildgruber, M., Müller-Wille, R., Goessmann, H., Uller, W., Wohlgemuth, W.A., 2016. Direct effective dose calculations in pediatric fluoroscopy-guided abdominal interventions with rando-alderson phantoms—optimization of preset parameter settings. *PloS one*, 11(8).
- [8] Lee, G.S., Kim, J.S., Seo, Y.S., Kim, J.D., 2013. Effective dose from direct and indirect digital panoramic units. *Imaging science in dentistry*, 43(2), 77-84.
- [9] Harshaw-Bicron, 1992. TLD Radiation Evaluation and Management System(TLD-REMS) User's Manual for use with TLD 8800 & 6600 Card Readers.REMS-0-U-0492-006. Bicron, Saint-Gobain/Norton Industrial Ceramics Corporation, Solon, OH, USA.
- [10] Harshaw-Bicron, 1994. Model 6600E Automatic TLD Workstation User's Manual. Publication no. 6600-E-U-0294-001. Bicron, Saint-Gobain/Norton Industrial Ceramics Corporation, Solon, OH, USA7
- [11] Tekin, H.O., Manici, T., Ekmekci, C., 2016. Investigation of backscattered dose in a computerized tomography (CT) facility during abdominal CT scan by considering clinical measurements and application of Monte Carlo method. *Journal of Health Science*, 4, 131-134.
- [12] Tekin H. O., Cavlı, B., Altunsoy, E. E., Manici, T., Ozturk, C., Karakas, H. Ml., 2018, An investigation on radiation protection and shielding properties of 16 slice computed tomography (CT) facilities. *International Journal of Computational and Experimental Science and Engineering*, 4(2), 37-40.

4-Florobenzil Alkolün Konformasyon ve Orbital Etkileşimlerinin DFT Metodu ile Teorik Çalışması

Nihal KUŞ^{*1} , Saliha ILICAN¹ 

¹Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 26470, Eskişehir, Türkiye

(Alınış / Received: 26.03.2019, Kabul / Accepted: 07.11.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

4-Florobenzil alkol,
DFT,
NBO,
Orbital etkileşimleri.

Özet: Bu çalışmada, 4-florobenzil alkol (4FBA) molekülünün konformasyonları DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak çalışılmıştır. Bileşiğin optimize edilmiş geometrisi ve enerjileri belirlenmiştir. 4FBA, minimum enerjili ve kararlı yapıda iki konformasyona (4FBA-I ve 4FAB-II) sahiptir. İki konformasyon arasındaki bağıl elektronik enerji değeri 3,6 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bariyer enerjisi 2,49 kJ mol⁻¹ gibi çok küçük bir değer olarak hesaplanmıştır. Bu durum, konformasyonel bir gevşemeye neden olarak, en kararlı duruma geçişi sağlayabilir. 4FBA-I ve 4FBA-II formlarının stabilizasyon enerjileri ve donör-akseptör etkileşimleri doğal bağ orbital (NBO) analizi ile yapılmıştır. NBO etkileşimlerinin yanında benzen halkasının karbon atomları üzerinden elektronik delokalizasyonun olduğu gözlenmiştir. Bu durum, $\pi \rightarrow \pi^*$ orbital etkileşimi ile açıklanabilir. Ayrıca, molekülün en yüksek dolu moleküler orbitali (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitali (LUMO) arasındaki enerji farkı hesaplanmış, 4FBA-I ve 4FBA-II için sırasıyla 6,038 ve 6,142 eV olarak bulunmuştur.

Theoretical Study of Conformational and Orbital Interactions of 4-Fluorobenzyl Alcohol by DFT Method

Keywords

4-Fluorobenzyl alcohol,
DFT,
NBO,
Orbital interactions.

Abstract: In this study, the conformations of 4-fluorobenzyl alcohol (4FBA) molecule were studied by using DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) method. Optimized geometry and energies of compound were determined. 4FBA has two conformers (4FBA-I and 4FAB-II) with minimal energies and stable structures. The difference relative electronic energy of the two conformers were calculated about 3.6 kJ mol⁻¹. Barrier energy was calculated as a very small value (2,49 kJ mol⁻¹). This may cause conformational relaxation to the most stable conformer. The stabilization energies and donor-acceptor interactions of the 4FBA-I and 4FBA-II formations were performed by natural bond orbital (NBO) analysis. Besides to NBO interactions, electronic delocalization was observed over carbon atoms of the benzene ring, and this can be explained by $\pi \rightarrow \pi^*$ orbital interaction. In addition, the energy difference between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) was calculated and found to be 6.038 and 6.142 eV for 4FBA-I and 4FBA-II, respectively.

1. Giriş

Benzil alkol C₇H₈O formülüne sahip aromatik bir alkoldür. Vücutta, benzil alkol benzoik aside metabolize edilir. Koruyucu özelliği olduğu için yardımcı madde veya çözücü madde olarak kullanılır. Ayrıca, anestezi özelliklerinin enjeksiyon bölgesindeki ağrıyı azalttığı için antibiyotikler, antienflamatuar veya nöroleptik ilaçlar gibi intramüsküler olarak uygulanan tıbbi ürünlerde de kullanılan yardımcı bir maddedir [1-3].

2002 yılında Avrupa Komisyonu SFC (Gıda Bilimsel Komitesi), hayvan toksisitesi verilerine dayanarak, benzil alkol ile ilgili bazı araştırmalar yaparak yayınlamıştır [4]. Bird ve arkadaşları [5], gaz fazındaki 4-florobenzil alkol molekülünün önemli mikrodalga ve UV spektrumları sergilediğini açıklamışlar ve mikrodalga spektroskopisi ile yaptıkları deneyler sonucunda, benzen halkasının üst ve altta iki eşdeğer pozisyonda olduğunu ve ona ekli C₂OH grubunun gölge şeklinde tutulduğunu rapor

*İlgili yazar: nkus@anadolu.edu.tr

etmişlerdir. Guchait ve diğerleri [6] daha sonraki bir IR ve UV çalışmasında benzoik asit (BA) molekülünün teorik olarak konformasyon analizini yapmışlar ve yaptıkları hesaplarda da iki konformasyon bulmuşlardır. Mons ve çalışma arkadaşları [7], deneysel olarak IR ve UV çalışmaları sonucunda, BA molekülünün sadece gauche pozisyonunda olan bir konformasyonu olduğunu gözlemlemişlerdir. 2010 yılında Evangelisti ve çalışma arkadaşları [8], 2-fluorobenzil alkol molekülünü dönme spektrumu ile incelemiş ve MP2/6-311++G(d,p) ile yaptıkları hesaplamalar sonucunda, $OC_{\alpha}-C_1C_2$ ile karakterize edilen dihedral açısının yaklaşık 66 derece olmasıyla, gauche konformasyonunun en kararlı yapıda olduğunu yayınlamışlardır.

Formülü C_7H_7FO olan 4-florobenzil alkol (4FBA) molekülünün hidrojen bağ donör sayısı 1, hidrojen bağ akseptör sayısı 2 ve döndürülebilir bağ sayısı 1 olup diğer bilinen adı (4-florofenil)metanoldür. 4FBA, benzil alkol yapısının bir homologudur (F atomu yerine H atomunun gelmesi durumu) ve en basit bir aril alkoldür. Aril alkoller, organik sentezlerde yaygın kullanılan çözücülerdir. Formülleri oldukça basit olup, BA molekülünün halkaya bağlı H atomu ile F atomunun yer değiştirmesi ile oluşan bir türevidir.

Bu çalışmanın amacı, 4FBA molekülünün konformasyonlarını bulup, doğal bağ orbital (NBO) analizi sonuçlarından, konformasyonlara ait, orbital etkileşim analizlerini, atomik yüklerini ve en yüksek dolu moleküler orbitali (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitali (LUMO) arasındaki enerji aralığını teorik olarak incelemektir.

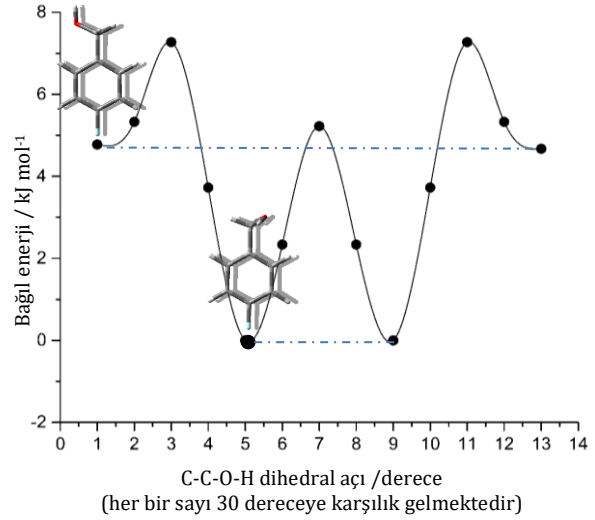
2. Teorik Hesaplamalar

4FBA molekülünün kuantum kimyasal hesaplamaları Gaussian 09 programı kullanılarak yapılmıştır [9]. Molekülün temel durumundaki denge geometrileri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar), yoğunluk fonksiyonel teorisinin (DFT) 6-311/++G(d,p) düzeyinde ve B3LYP (Becke-3-Lee-Yang-Parr) temel seti kullanılarak optimize edilmiştir [10-12]. Bu yaklaşım, molekülün yapısı ve konformasyonlarının analizi için çok güçlü bir tekniktir. Elektronik (E) ve Gibbs serbest enerjisi (G) değerlerini belirlemek için, elde edilen verilere elektronik ve Gibbs serbest enerjisindeki düzeltmeler eklenmiş ve hesaplanmıştır. NBO analizi, molekül içindeki yük dağılımını daha iyi anlamak için Gaussian programında gerekli anahtar terimler kullanılarak yapılmıştır. Konformasyonların bağlı kararlı olma durumu, Weinhold ve çalışma grubunun geliştirdiği ve Gaussian 09 programında uygulanabilirliği olan NBO 3.1 programı kullanılarak analiz edilmiştir [13].

3. Bulgular

4FBA molekülünün optimizasyonu B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak gaz fazı

durumunda yapılmıştır. Hesaplanmış $C_1C_{12}O_{13}H$ dihedral açısının C-O bağı etrafında 30° açı ile dönme işlemi sonucunda minimum enerjili iki durum bulunmuştur (Şekil 1).



Şekil 1. DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak elde edilen, 4FBA molekülünün minimum durumu ve konformasyonunu gösteren potansiyel enerji grafiği.

Yapılan optimizasyon sonucunda, $C_1C_{12}O_{13}H$ dihedral açısının $\sim 57^\circ$ olma durumunda minimum, yani en kararlı yapı, ikinci minimum durumundaki yapı, $C_1C_{12}O_{13}H$ dihedral açısının $\sim 170^\circ$ olma durumunda gözlenmiştir. Bariyer enerjisinin $2,49 \text{ kJ mol}^{-1}$ gibi çok küçük bir değere sahip olması, konformasyonel bir gevşeme ile en kararlı form olan 4FBA-I formuna dönmeye neden olabilir [14].

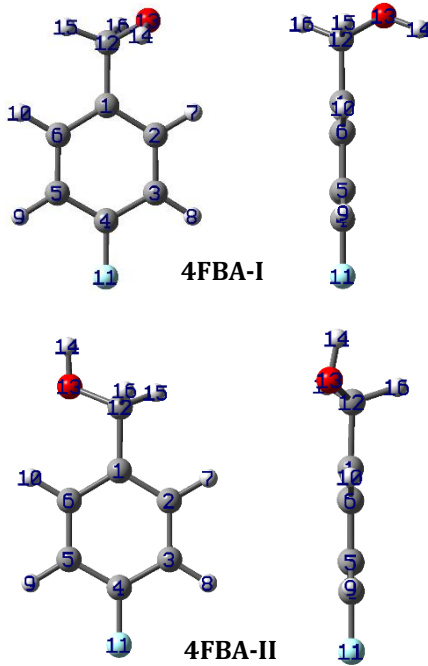
Sıfır nokta düzeltilmiş enerjileri ile birlikte bağlı elektronik ve Gibbs enerjileri Tablo 1'de verilmiştir. Yapılan optimizasyon sonucundan, 4FBA-I'in 4FBA-II formundan $3,563 \text{ kJ mol}^{-1}$ elektronik enerji değeri kadar daha kararlı yapıda olduğu ve her iki durumun C1 simetri grubuna ait olduğu bulunmuştur. Hesaplamalarda sıfır nokta düzeltmeleri dikkate alındığında, ikinci kararlı durumda olan 4FBA-II konformasyonu en kararlı yapı olan 4FBA-I formundan $3,190 \text{ kJ mol}^{-1}$ enerji değeri kadar büyük bir enerjiye sahip olduğu belirlenmiştir.

Miller ve arkadaşları [15] BA molekülü için B3LYP/aug-cc-pVTZ yöntemi kullanarak yaptıkları hesaplamada, bağlı elektronik enerji değerini yaklaşık olarak 5 kJ mol^{-1} olarak hesaplamışlardır. BA molekülü için en kararlı yapıdaki bağlı enerji durumlarını Mons ve çalışma arkadaşları da [7] değerlendirmiş ve B3LYP/6-31+G(d) düzeyinde yaptıkları hesaplama sonucu ZPV ile birlikte bağlı enerji değerini $4,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, HF/6-31+G(d,p) hesaplarında $3,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve MP2/6-31+G(d,p) düzeyindeki hesaplamalarda $3,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Bu sonuçlar bize, kullanılan her yöntemin hesaplama sonuçlarının farklı olabileceğini ve moleküler optimizasyon için en iyi yöntemin hangisi olduğunu vermektedir.

Tablo 1. Konformasyonların hesaplanmış simetrileri, bağıl elektronik enerjileri (ΔE), sıfır nokta düzeltilmiş enerjileri ile birlikte ($\Delta(E+ZPE)$) ve oda sıcaklığındaki bağıl Gibbs enerjileri (ΔG)

Konformasyon	E Hartree	E+ZPV Hartree	G Hartree	ΔE kJ mol ⁻¹	$\Delta(E+ZPV)$ kJ mol ⁻¹	ΔG kJ mol ⁻¹
4FBA-I	-446,020	-446,054	-446,145	0	0	0
4FBA-II	-446,019	-446,052	-446,143	3,563	3,190	4,476

Oda sıcaklığında (298 K), gaz fazında, DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak yapılan hesaplamalarda bağıl Gibbs enerjisi 4FBA-I formunda 4,476 kJ mol⁻¹ enerji değeri kadar daha yüksek kararlılığa sahip olduğu görülmüştür (Tablo 1). Yapılan hesaplamada 4FBA-I durumundaki popülasyonun, 4FBA-II durumundan daha fazla olduğu belirlenmiştir. 4FBA molekülü ve konformasyonunun elde edilen minimum durumları Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. 4FBA molekülünün numaralandırılmış haliyle, DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) kullanılarak yapılan hesaplamada elde edilen minimum durumları (İki farklı açıdan gösterilmiştir).

4FBA molekülünün yapısı τ_1 (CCCO) ve τ_2 (CCOH) olmak üzere iki dihedral açıya göre tanımlanabilir. DFT-B3LYP/6-311++G(d,p) yaklaşımı ile yapılan hesaplamalarda her iki dihedral açısı dikkate alınmış olup, iki farklı minimum gözlenmiştir. Evangelisti ve arkadaşları [8], oda sıcaklığında, dönme spektrumları ile yaptıkları analizde 2FBA molekülünün iki minimumda karalı forma sahip olduğunu bulmuşlar ve gauche olarak isimlendirdikleri (şimdiki çalışmada, 4FBA-I durumuna karşılık gelen) yapıyı en kararlı yapı olarak rapor etmişlerdir. MP2/6-311++G(d,p) düzeyinde yaptıkları hesaplamalar sonucunda, elektronik bağıl enerjisi 2,87 kJ mol⁻¹ olarak bulmuşlar. Şimdiki çalışmada, DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) temel setinde yapılan hesaplamada,

~3,6 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu fark, hem kullanılan yöntemin farklı olmasından, hem de F atomunun 2. yerine 4. karbon atomundan bağlanmasından kaynaklandığı düşünülebilir.

Alves ve çalışma arkadaşları [16] da 3FBA ve 4FBA molekülleri için potansiyel enerji yüzeyini, DF-LMP2-F12/DF-LMP2/cc-pVQZ teori seviyesinde hesaplamışlar ve sonuçlarda birbirine çok yakın iki minimum gözlemişlerdir. Crowder [17] 1979 yılında *o*-florobenzil alkol molekülünün titreşimlerini Cs₂ ve CCl₄ çözücülerinde IR spektroskopisi ile incelemiştir.

Benzer yapıdaki her iki konformasyonun yapısal bağıl kararlılığını, hibridizasyonunu ve Van der Waals etkileşimlerini ayrıntılı olarak incelemek için NBO yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem kullanılarak, her iki forma ait stabilizasyon enerjileri, orbital etkileşimleri, atomik yükler ve HOMO-LUMO enerjileri araştırılmıştır. Orbital etkileşimlerde bulunan, π ve π^* sembolleri, Lewis yapısının dolu ve boş yörüngelerini, LP sembolü ise bağ yapmamış değerlik elektron çift orbitalini göstermektedir. Boş orbital donör, dolu orbital akseptör olarak tanımlanır.

DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) temel setinde yapılan hesaplamalarda, Schrödinger dalga fonksiyonlarının sonucunda, Fock matrisinin ikinci dereceden pertürbasyon teori analizi ile molekül orbital etkileşimleri belirlenmiştir. Stabilizasyon enerjileri aşağıda verilen Fock formülü kullanılarak hesaplanabilir.

$$E(2) = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F_{ij}^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (2)$$

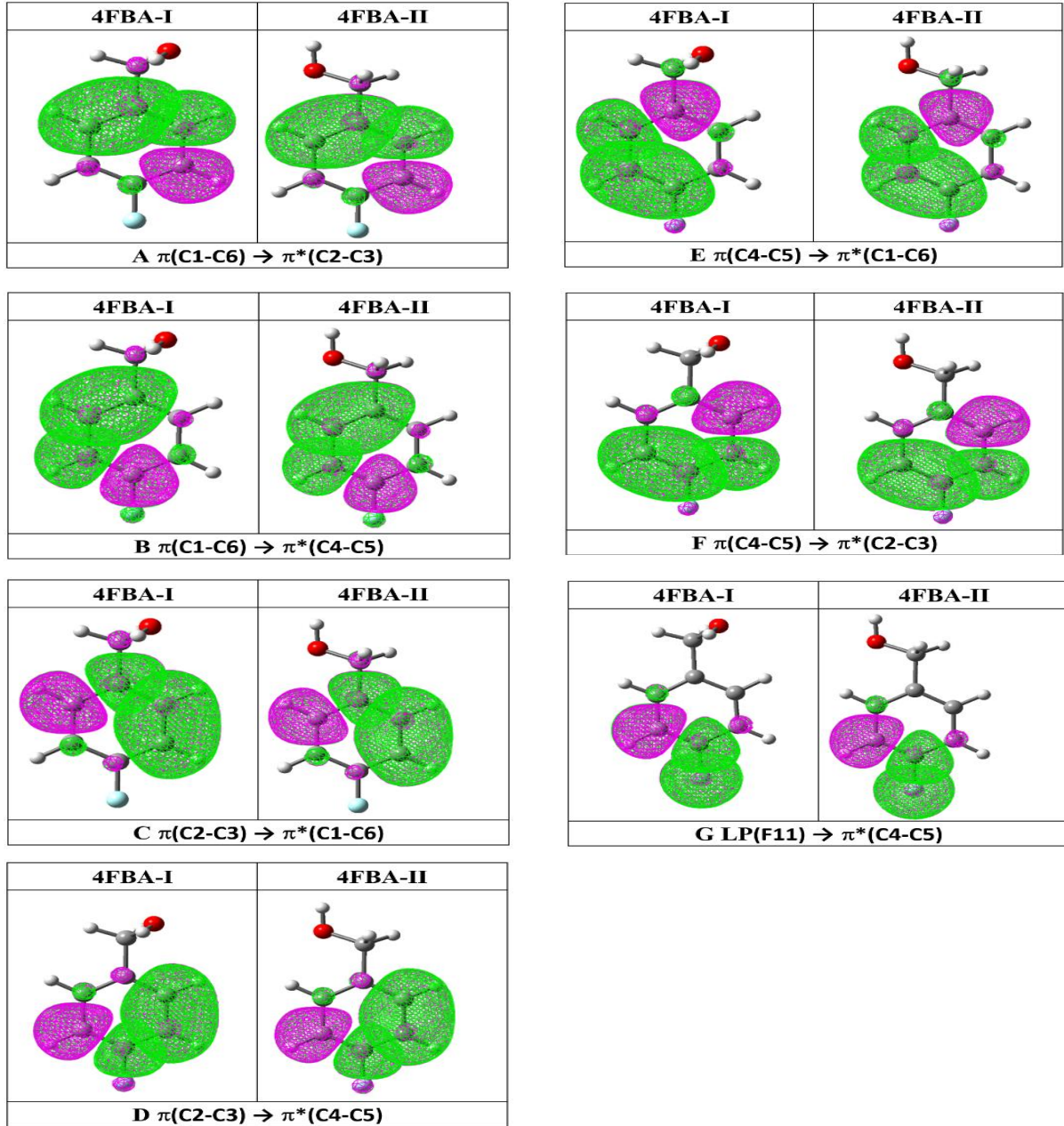
Burada; F_{ij}^2 , i ve j NBO orbitalleri arasındaki Fock matris elemanı, ϵ_j ve ϵ_i akseptör ve donör NBO orbitalleri, q_i ise donör orbitalinin doluluk oranıdır [18].

Tablo 2'de stabilizasyon enerjisi kJ mol⁻¹ olarak verilen 4FBA molekülünün konformasyonlarına ait NBO analizi sonuçlarından bulunan orbital çiftleri verilmiştir.

Bunun yanında ayrıca, bağ dipollerini içeren ve stabilizasyon enerjisinin %10 değerinden büyük olan (benzen halkasına ait) orbital çiftleri seçilerek, molekül içi etkileşimleri içeren orbital şemaları çizilmiştir (Şekil 3).

Tablo 2. 4FBA-I ve 4FBA-II konformasyonları için NBO bazında, Fock matrisinin B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplarından elde edilen ikinci mertebeden pertürbasyon teorisi analizi ile seçilen NBO çiftleri için stabilizasyon enerjileri (%10 değerinden büyük olan stabilizasyon enerji değerleri dikkate alınmıştır. LP, bağ yapmamış değerlik elektron çift orbitalidir. Şekil 1'deki atom numaralandırmasına bakınız).

Orbital çifti	Donör NBO	Akseptör NBO	4FBA-I			4FBA-II		
			$E(2)$ (kJ)	$\epsilon_j - \epsilon_i$ au	F_{ij} au	$E(2)$ (kJ mol ⁻¹)	$\epsilon_j - \epsilon_i$ au	F_{ij} au
A	π (C1-C6)	π^* (C2-C3)	88,95	0,28	0,069	93,97	0,27	0,070
B	π (C1-C6)	π^* (C4-C5)	80,42	0,27	0,065	84,39	0,27	0,066
C	π (C2-C3)	π^* (C1-C6)	78,58	0,29	0,066	78,54	0,29	0,067
D	π (C2-C3)	π^* (C4-C5)	96,01	0,28	0,072	92,46	0,28	0,071
E	π (C4-C5)	π^* (C1-C6)	85,02	0,30	0,070	84,48	0,30	0,070
F	π (C4-C5)	π^* (C2-C3)	76,08	0,30	0,066	80,63	0,29	0,067
G	LP(F11)	π^* (C4-C5)	75,37	0,43	0,085	73,65	0,43	0,085



Şekil 3. Baskın orbital etkileşimleri gösteren B3LYP/6-311++G(d,p) teorisi düzeyinde hesaplanan 4FBA-I ve 4FBA-II konformasyonları için seçilen NBO'ların elektron yoğunluğu yüzeyleri (bkz. Tablo 2). Elektron yoğunluklarının izodeğerleri, 0,02 e'ye eşittir. Yeşil ve pembe renkler, negatif ve pozitif dalga fonksiyon işaretlerine karşılık gelmektedir. Atomların renk kodları: kırmızı, O; gri, C; beyaz, H; açık mavi, F

Çeşitli “orbital-orbital” ve “bağ yapmamış değerlik elektron çifti-orbital” çakışması nedeniyle çeşitli molekül içi etkileşimler oluşmuştur. Sonuçlardan, NBO etkileşimlerinin yanında benzen halkasının karbon atomları üzerinden elektronik delokalizasyonun olduğu gözlenmiş ve bu durum $\pi \rightarrow \pi^*$ orbital etkileşimi ile açıklanmıştır.

Molekül içi yük transferinden dolayı ve donör akseptör üzerindeki π -elektron bulutunun hareketinden dolayı, molekül daha fazla polarize hale gelir. Ayrıca F atomuna bağlı olarak her iki konformasyona ait, güçlü $LP \rightarrow \pi^*$ donör-akseptör etkileşimi (F atomu ile C4-C5 anti bağ etkileşimi) görülmüştür. Tablo 3 ve 4'te verilen tüm etkileşimler p-hibritleşmesinden kaynaklanmaktadır. Stabilizasyon enerjileri %10 değerinden büyük olan dominant orbital etkileşimler dikkate alındığında, hesaplanan sonuçlara göre, orbital etkileşimleri 4FBA-I durumunda, ~ 8 kJ mol⁻¹ enerji değeri kadar 4FBA-II formundan daha güçlüdür. Buna göre; $\pi(C2-C3) \rightarrow \pi^*(C1-C6)$, $\pi(C2-C3) \rightarrow \pi^*(C4-C5)$, $\pi(C4-$

$C5) \rightarrow \pi^*(C1-C6)$, $\pi(C4-C5) \rightarrow \pi^*(C2-C3)$ ve $LP(F11) \rightarrow \pi^*(C4-C5)$ orbital etkileşimleri 4FBA-I formunda sırasıyla 0,04; 3,55; 0,54 ve 1,71 kJmol⁻¹ enerji değeri kadar 4FBA-II formuna göre daha güçlüdür. $\pi(C1-C6) \rightarrow \pi^*(C2-C3)$, $\pi(C1-C6) \rightarrow \pi^*(C4-C5)$ ve $\pi(C4-C5) \rightarrow \pi^*(C2-C3)$ orbital etkileşimleri 4FBA-II formunda sırasıyla 5,02; 3,97 ve 4,56 kJmol⁻¹ enerji değeri kadar 4FBA-I formuna göre daha güçlüdür. Şekil 3'ten de görüldüğü gibi, konjüge π sisteminde elektron yoğunluğu tüm C atomları üzerinde delokalize haldedir. Benzen halkasına bağlı F atomu da, elektron yoğunluğunun az olduğu durumu açıklamaktadır.

4FBA-I ve 4FBA-II formları için seçilmiş NBO hibritleri ile Lewis yörüngeleri (işgal edilmiş bağ veya yalnız çift) Tablo 3 ve Tablo 4'te listelenmiştir.

NBO orbitallerinin valans hibrit analizi sonucunda, benzen halkasına ait C atomları birbirleri ile polarize olurken F atomu C-C ile güçlü polarizasyona neden olmuştur.

Tablo 3. B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile hesaplanmış, 4FBA-I formuna ait stabilizasyon enerjilerinin en yüksek olduğu durumlara ait doluluk oranları, % katsayıları ve hibritleşme durumları

Grup	NBO	Doluluk oranı	(% Katsayılar ^a)		Hibritleşme ^b
			A	B	
donör	$\pi(C1-C6)$	1,66387	51,15	48,85	0,7152p + 0,6989p
akseptör	$\pi^*(C2-C3)$	0,32097	51,98	48,02	0,7210p - 0,6930p
donör	$\pi(C2-C3)$	1,68374	48,02	51,98	0,6930p + 0,7210p
akseptör	$\pi^*(C4-C5)$	0,36417	51,45	48,55	0,7173p - 0,6968p
donör	$\pi(C4-C5)$	1,66591	48,55	51,45	0,6968p + 0,7173p
akseptör	$\pi^*(C1-C6)$	0,351129	48,85	51,15	0,6989p - 0,7152p
donör	LP(3)F11	1,92773			p

^a A ve B değerleri, iki atomun atomik orbitallerinin NBO orbitalleri için bir bağ oluşturarak, bu çifleri oluşturan atomların katkılarına karşılık gelir ve polarizasyonların katsayılarından elde edilir.

^b Hibrit orbitallerinin tanımı.

Tablo 4. B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile hesaplanmış, 4FBA-II formuna ait stabilizasyon enerjilerinin en yüksek olduğu durumlara ait doluluk oranları, % katsayıları ve hibritleşme durumları

Grup	NBO	Doluluk oranı	(% Katsayılar ^a)		Hibritleşme ^b
			A	B	
donör	$\pi(C1-C6)$	1,64877	51,41	48,59	0,7170p + 0,6971p
akseptör	$\pi^*(C2-C3)$	0,34667	51,22	48,78	0,7157p - 0,6984p
donör	$\pi(C2-C3)$	1,69031	48,78	51,22	0,6984p + 0,7157p
akseptör	$\pi^*(C4-C5)$	0,37114	51,09	48,91	0,7148p - 0,6993p
donör	$\pi(C4-C5)$	1,66254	48,91	51,09	0,6993p + 0,7148p
akseptör	$\pi^*(C1-C6)$	0,34651	48,59	51,41	0,6971p - 0,7170p
donör	LP(3)F11	1,92961			p

^a A ve B değerleri, iki atomun atomik orbitallerinin NBO orbitalleri için bir bağ oluşturarak, bu çifleri oluşturan atomların katkılarına karşılık gelir ve polarizasyonların katsayılarından elde edilir.

^b Hibrit orbitallerinin tanımı

NBO hesaplarının sonuçlarından, 4FBA-I ve 4FBA-II durumlarına ait doğal atomik yükler ve Mulliken yükler elde edilmiştir. Moleküllere ait yük tabloları Tablo 5 ve 6'da verilmiştir. 4FBA-I formunun benzen halkası için atomik yüklerin en yüksek pozitif olanı C4 atomuna ait olup, 0,41146e değerindedir. Benzen halkasına bağlı F atomu ise -0,35458e değerinde negatif yük değerindedir. Bu durumda C-F bağının polarize durumunun yüksek olduğu söylenebilir. Aynı durum 4FBA-II durumu için de geçerlidir. Atomik yüklere bağlı olarak en yüksek polarizasyonun O atomu ile H atomu arasında olduğu Tablo 3 ve 4'ten görülmektedir.

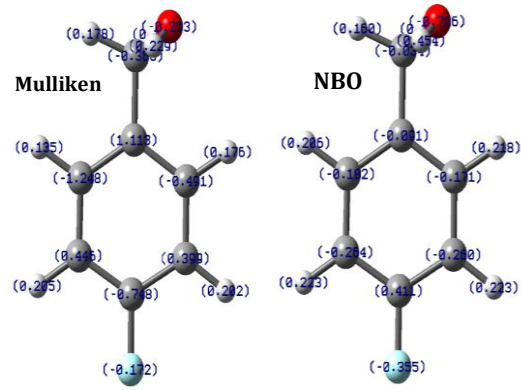
(4FBA-I için; $H_{14}=0,45394e$ ve $O_{13}=-0,72584e$;
4FBA-II için; $H_{14}=0,46075e$ ve $O_{13}=-0,73456e$)

Tablo 5. 4FBA-I için B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplarından elde edilen Mulliken ve doğal atomik yükler (e biriminde, $e = 1.6 \times 10^{-19} C$; Atomların numaralandırılmış durumu Şekil 2'de verilmiştir)

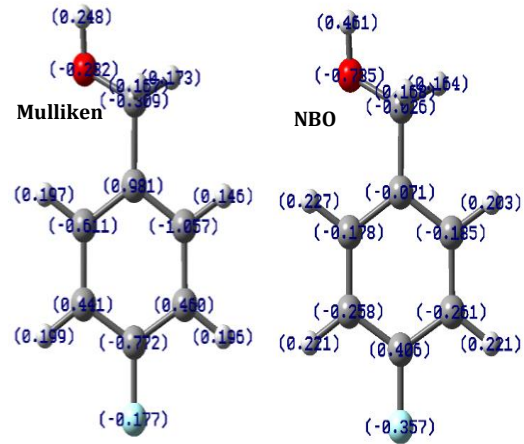
4FBA-I			
Atom	No	NBO	Mulliken Yük
C	1	-0,09146	1,113286
C	2	-0,17146	-0,490961
C	3	-0,25953	0,399033
C	4	0,41146	-0,747785
C	5	-0,26360	0,445670
C	6	-0,18159	-1,248431
H	7	0,21784	0,176329
H	8	0,22332	0,201688
H	9	0,22316	0,204563
H	10	0,20578	0,135218
F	11	-0,35458	-0,172293
C	12	-0,03392	-0,368121
O	13	-0,72584	-0,233198
H	14	0,45394	0,228888
H	15	0,15975	0,177987
H	16	0,18671	0,178126

Tablo 6. 4FBA-II için B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplarından elde edilen Mulliken ve doğal atomik yükler (e biriminde, $e = 1.6 \times 10^{-19} C$; Atomların numaralandırılmış durumu Şekil 3.2'de verilmiştir)

4FBA-II			
Atom	No	NBO	Mulliken
C	1	-0,07129	0,981455
C	2	-0,18469	-1,057312
C	3	-0,26130	0,459517
C	4	0,40597	-0,771567
C	5	-0,25811	0,441223
C	6	-0,17799	-0,611061
H	7	0,20333	0,146075
H	8	0,22148	0,195601
H	9	0,22147	0,199074
H	10	0,22716	0,196628
F	11	-0,35746	-0,176799
C	12	-0,02644	-0,309118
O	13	-0,73456	-0,281728
H	14	0,46075	0,248226
H	15	0,16393	0,172841
H	16	0,16776	0,166945



Şekil 4. 4FBA-I için B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplarından elde edilen Mulliken ve doğal atomik yükler (e biriminde, $e = 1.6 \times 10^{-19} C$; Atomların numaralandırılmış durumu Şekil 2'de verilmiştir)



Şekil 5. 4FBA-II için B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplarından elde edilen Mulliken ve doğal atomik yükler (e biriminde, $e = 1.6 \times 10^{-19} C$; Atomların numaralandırılmış durumu Şekil 2'de verilmiştir)

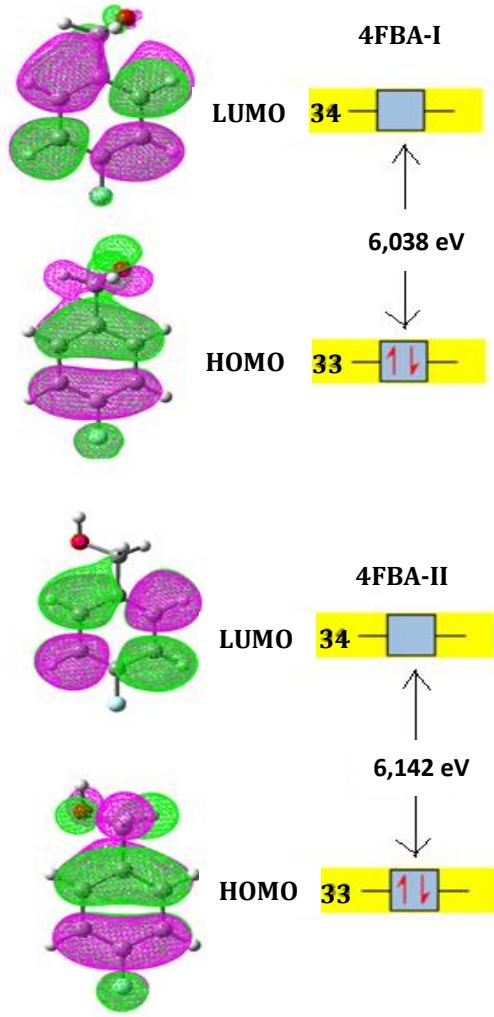
Mulliken atomik yüklerden görüldüğü gibi, O atomunun bağlanma pozisyonuna göre, C₂ ve C₆ atomlarının yük değerleri, diğer atomların yüklerine göre daha fazla değişmiştir.

(4FBA-I için; $C_2=-0,490961e$ ve $C_6=-1,248431e$;
4FBA-II için; $C_2=-1,057312e$ ve $C_6=-0,611061e$)

HOMO ve LUMO enerjileri, molekülde yük transferinin gerçekleşip gerçekleşmediğini göstermektedir. 4FBA-I ve 4FBA-II durumlarına ait B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile hesaplanmış HOMO-LUMO enerji farkı sırasıyla 6,038 ve 6,142 eV olarak bulunmuştur. HOMO ve LUMO orbitallerinin negatif ve pozitif yoğunluk dağılımları Şekil 6'da verilmiştir.

4. Tartışma ve Sonuç

4FBA molekülünün kararlı durumundaki geometrisi ve kuantum kimyasal analizleri DFT-B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak gaz fazında yapılmıştır.



Şekil 6. FBA-I ve 4FBA-II formları için atomik orbital bileşimlerini gösteren HOMO-LUMO enerji aralıkları

Kararlı durumda iki minimum enerjiye sahip olduğu bulunmuş ve elektronik enerji farkı iki durum arasında $3,19 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (sıfır nokta enerjisi ile birlikte). 4FBA-I ve 4FBA-II minimum kararlı durumlarına ait bağlı stabilizasyonlar NBO yöntemi ve Fock matris denklemi kullanılarak açıklanmış ve NBO orbitallerine ait en yüksek stabilizasyon enerjilerinin hibritleşme durumları ve miktarları yüzde olarak hesaplanmıştır. NBO analizi sonucunda 4FBA-I formu için $\pi(\text{C2-C3}) \rightarrow \pi^*(\text{C4-C5})$ stabilitesinin en yüksek enerjiye sahip olduğu ($96,01 \text{ kJ mol}^{-1}$), 4FBA-II formu için ise $\pi(\text{C1-C6}) \rightarrow \pi^*(\text{C2-C3})$ olduğu görülmüştür ($93,97 \text{ kJ mol}^{-1}$). HOMO-LUMO enerji farkı hesaplanarak, orbital dağılımları çizilmiştir. 4FBA-II formunun HOMO-LUMO enerjisi 4FBA-I formundan $0,104 \text{ eV}$ değeri kadar daha fazla olduğu görülmüştür.





Kaynakça

[1] EPA; health and environmental effects document for benzyl alcohol; September 1989.

- [2] Frederick, H., Lovejoy, Jr. M. D. 1982. Fatal benzyl alcohol poisoning in a neonatal intensive care unit. *Am. J. Dis. Child.*, 136(11), 974-975.
- [3] Gershanik, J., Boecler, B., Ensley, H., McCloskey, S., George, W. 1982. The gasping syndrome and benzyl alcohol poisoning. *N. Engl. J. Med.*, 307(22),1384-1388.
- [4] Opinion of the Scientific Committee on Food on Benzyl alcohol, 2002. (Erişim Tarihi: 18.03.2019).http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out138_en.pdf.
- [5] Bird, R. G., Nikolaev, A. E., Prat, D. W. 2011. Microwave and UV Excitation Spectra of 4-Fluorobenzyl Alcohol at High Resolution. S0 and S1 Structures and Tunneling Motions along the Low Frequency -CH₂OH Torsional Coordinate in Both Electronic States. *J. Phys. Chem. A*, 115, 11369-11377.
- [6] Guchhait, N., Ebata, T., Mikami, N. 1999. Discrimination of Rotamers of Aryl Alcohol Homologues by Infrared-Ultraviolet Double-Resonance Spectroscopy in a Supersonic Jet. *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 5705-5711.
- [7] Mons, M., Robertson, E. G., Simons, J. P. 2000. Intra- and Intermolecular π -Type Hydrogen Bonding in Aryl Alcohols: UV and IR-UV Ion Dip Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 104 (7), 1430-1437.
- [8] Evangelisti, L., Favero, L. B., Caminati, W. 2010. Rotational spectrum of 2-fluorobenzyl alcohol. *J. Mol. Struct.*, 978, 279-281.
- [9] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Peralta Jr, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J., 2009, Gaussian 09, Revision A.0.2, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [10] Becke, A. D. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38, 3098-3100.

- [11] Clark, T., Chandrasekhar, J., Spitznagel, G. W., Schleyer, P. V. R. 1983. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li-F. *J. Comput. Chem.*, 4, 294-301.
- [12] Lee, C. T., Yang, W. T., Parr, R. G. 1988. Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37, 785-789.
- [13] Reed, A. E., Curtiss, L. A., Weinhold, F. 1988. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem. Rev.*, 88, 899-926.
- [14] Ruoff, R. S., Klots, T. D., Emilson, T., Gutowski, H. S. Relaxation of conformers and isomers in seeded supersonic jets of inert gases. *J. Chem. Phys.*, 93, 3142-3150.
- [15] Miller, B. J., Kjaergaard, H. G., Hattori, K., Ishiuchi, S., Fujii, M. 2008. The most stable conformer of benzyl alcohol. *Chemical Physics Letters*, 466, 21-26.
- [16] Alves, T.V., S.-Carballido, L., Ornellas, F.R., F.-Ramos, A. 2016. Hindered rotor tunneling splittings: an application of the two-dimensional non-separable method to benzyl alcohol and two of its fluorine derivatives. *Phys Chem Chem Phys.*, 18(13), 8945-8953.
- [17] Crowder, G. A. 1979. Vibrational Spectra of o-Fluorobenzyl Alcohol. *Journal of Fluorine Chemistry*, 14, 77-79.
- [18] Liu, C. G., Su, Z. M., Guan, X. H., Muhammad, S. 2011. Redox and Photoisomerization Switching the Second-Order Nonlinear Optical Properties of a Tetrathiafulvalene Derivative Across Six States: A DFT Study. *J. Phys. Chem. C*, 115, 23946-23954.

İztuzu Plajı (Dalyan-Muğla) ve Çevresinin Florası

Ömer VAROL¹ , Kenan AKBAŞ*² , Yeliz DEĞERLİ¹ , Hediye AKTAŞ AYTEPE¹ 

¹Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 48000, Muğla, Türkiye

²Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Köyceğiz Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, 48800, Muğla, Türkiye

(Alınış / Received: 28.03.2019, Kabul / Accepted: 03.09.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Dalyan,
Flora,
İztuzu,
Muğla

Özet: Bu çalışma, İztuzu plajının (Dalyan-Muğla) bitki çeşitliliğini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Araştırma alanı Davis'in kullandığı kareleme sistemine göre C2 karesinde bulunmaktadır. Çalışmamızda, Şubat 2016 - Kasım 2017 tarih aralığında çalışma alanından toplanan 264 bitki örneği değerlendirilmiş olup 54 familya, 77 cins, 240 tür, 1 alttür ve 1 varyete tespit edilmiştir. Endemik bitki taksonları 7 (% 2.89) adettir. Bitki taksonlarının fitocoğrafik bölgelere göre dağılım oranları: Geniş yayıllı ve yayılış alanları belli olmayan taksonların sayısı 113 (%46.69). Akdeniz elementlerinin sayısı 75 (%30.99), Doğu Akdeniz elementlerinin sayısı 47 (%19.43), İran-Turan elementlerinin sayısı 2 (%0.83) ve Avrupa-Sibirya elementlerinin sayısı 5 (%2.06)'dir.

Flora of İztuzu Beach (Dalyan-Muğla) and Its Surrounding

Keywords

Dalyan,
Flora,
İztuzu,
Muğla

Abstract: This study was conducted to determine the plant diversity of the İztuzu beach (Dalyan-Muğla). The research area is located in C2 square according to the grid system used by Davis. In our study, between February 2016 and November 2017, 264 plant samples collected from the study area were evaluated and 54 families, 77 genera, 240 species, 1 subspecies and 1 variety were determined. Endemic plant taxa are 7 (2.89%). Distribution of plant taxa according to phytogeographical regions: The number of unknown in distribution areas and cosmopolits taxa are 113 (46.69%). The number of Mediterranean elements are 75 (30.99%), East Mediterranean elements are 47 (19.43%), Irano-Turanian elements are 2 (0.83%) and Euro-Siberian elements are 5 (2.06%).

1. Giriş

Ülkemizin floristik zenginliğinin nedenleri arasında; jeolojik, jeomorfolojik çeşitlilik (yer şekilleri), iklim çeşitliliği, toprak çeşitliliği, bu çeşitliliklere bağlı olarak habitat çeşitliliği (ekolojik çeşitlilik) ve üç fitocoğrafik bölgenin (Avrupa-Sibirya, Akdeniz, İran-Turan) varlığı sayılabilir [1].

Bu nedenlerden dolayı Türkiye yerli ve yabancı araştırmacılar için önemli bir floristik merkez olarak değerlendirilmiştir. En güncel eser olan Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler) rakamlarına göre ülkemizdeki tür ve türaltı takson sayısı 11.707'dir ve bu sayı yeni bulunan bitki taksonları ile günden güne artış göstermektedir [2].

Ülkemizde floristik çalışmalar her ne kadar ileri seviyelerde olsa da, halen daha çalışılmamış bölgeler

bulunmaktadır. Yapılan floristik çalışmalarla her geçen gün yeni türlerin keşfedilmesi, ülkemiz için yeni bitki türü kayıtlarının tespit edilmesi floristik çalışmaların ne kadar gerekli olduğunu gerçeğini ortaya koymaktadır.

1.1. Çalışma alanının coğrafik özellikleri

Köyceğiz-Dalyan Özel Çevre Koruma Bölgesi (ÖÇKB), Muğla iline bağlı Köyceğiz ve Ortaca ilçelerinin sınırları içerisinde yaklaşık 461 km² genişliğinde bir alandır [3]. İztuzu plajı, Köyceğiz-Dalyan ÖÇKB içerisinde bulunan Dalyan beldesi yakınlarında 4,5 km uzunluğa sahip bir Akdeniz plajıdır (Şekil 1). Araştırma alanımız Akdeniz fitocoğrafik bölgesi içerisinde olup, Davis'in kullandığı kareleme sistemine göre C2 karesi içerisinde yer almaktadır [4].

*İlgili yazar: kenanakbas@mu.edu.tr



Şekil 1. Çalışma alanı haritası

1.2. Araştırma alanının jeolojik yapısı ve büyük toprak grupları

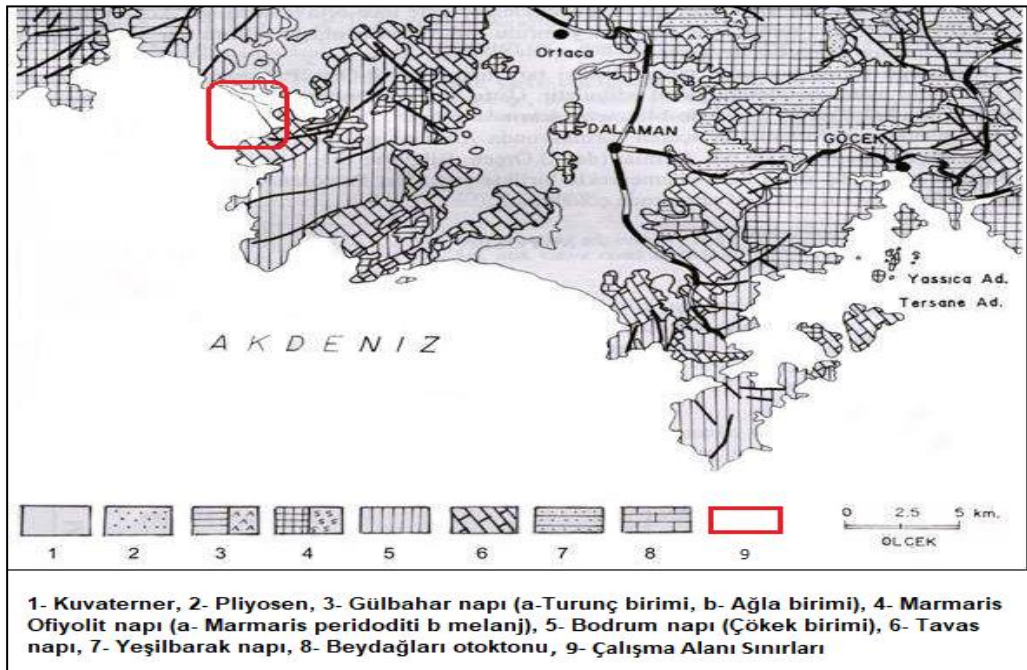
Araştırma alanının jeolojik yapısına bakıldığında, Kumsal çökeller ve Tavas Napı yer almaktadır [5]. Kumsal Çökelleri; sarımsı gri ve bej renkli, iyi boylanmış, yıkanmış kumlardan oluşmaktadır. Dik kıyı morfolojili alanlarda daha kaba taneli ve çakıllı olan bu kumlar özellikle Dalyan kanallarının denize açıldığı bölge ile Bozburun Tepesi'nin kuzey eteklerinin denizle buluştuğu alan (İztuzu) arasında yüzeylenmektedir (Şekil 2).

Araştırma alanının büyük toprak grupları "Muğla İli

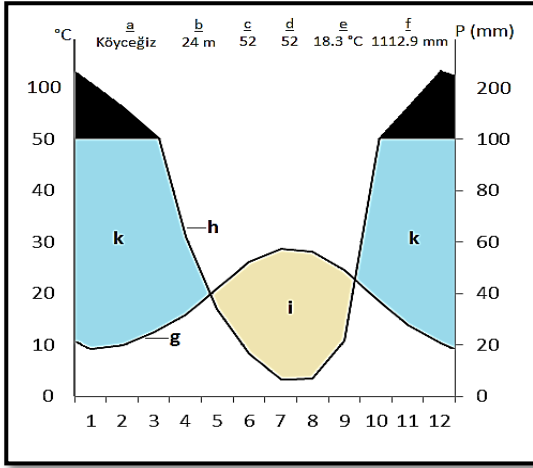
Arazi Varlığı" isimli kaynaktan faydalanılarak ortaya konmuştur. Çalışma alanımızda Kırmızı Kahverengi Akdeniz Toprakları ve Hidromorfik Alüvyal topraklar bulunmaktadır [6].

1.3. Araştırma alanının iklimsel özellikleri

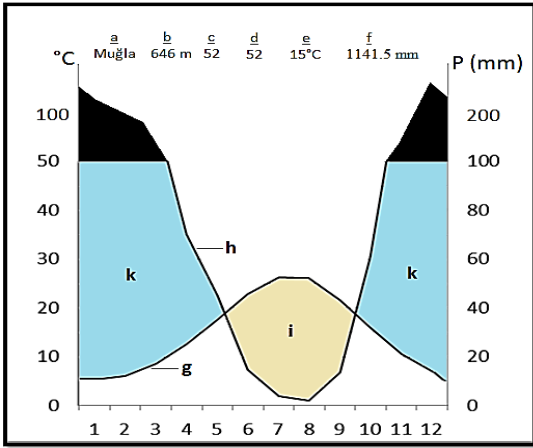
Araştırma alanının iklim bilgileri, Muğla Meteoroloji Müdürlüğü'nün Köyceğiz ve Muğla (Merkez)'ya ait raporlarından alınmıştır. Elde edilen verilerle Köyceğiz ve Muğla'nın iklim diyagramları çizilmiştir (Şekil 3 ve 4). Köyceğiz istasyonunun yıllık sıcaklık ortalaması 18.3 °C'dir. Muğla istasyonunun yıllık sıcaklık ortalaması 15.0 °C'dir.



Şekil 2. Araştırma alanının jeoloji haritası [5]



Şekil 3. Köyceğiz istasyonu ombrotermik diyagramı



Şekil 4. Muğla istasyonu ombrotermik diyagramı
a. Meteoroloji istasyonunun adı, b. Meteoroloji istasyonunun rakımı (m), c. Sıcaklık rasat süresi, d. Yağış rasat süresi, e. Yıllık ortalama sıcaklık, f. Yıllık toplam yağış miktarı (mm), g. Sıcaklık eğrisi, h. Yağış eğrisi, i. Kurak periyot, k. Yağışlı periyot

Köyceğiz istasyonunda yıllık yağış ortalaması 73.5 mm'dir. Yağış rejimi KISY, Doğu Akdeniz Yağış Rejiminin 1. tipidir. Muğla istasyonunda yıllık yağış ortalaması 95.2 mm'dir. Yağış rejimi KISY, Doğu Akdeniz Yağış Rejiminin 1. tipidir.

Alanın iklim tipini belirlemek için Emberger'in yağış sıcaklık emsali ($Q=2000.P/M2-m2$) formülü kullanılmıştır [7-8].

Veriler santigrad derece (°C) olarak kullanılmak istendiği için formül $Q=2000.P/(M+m+546.4).(M-m)$ şekline çevrilmiştir.

$Q>98$ ve $P>1000$ mm yağış ise Yağışlı Akdeniz Biyoiklim Katı
m değerine göre Akdeniz biyoiklim katlarının alt tipleri;
 $0^{\circ}\text{C} < m < 3^{\circ}\text{C}$ ise Kışı Serin
 $3^{\circ}\text{C} < m < 4.5^{\circ}\text{C}$ ise Kışı Ilıman

Alınan verilere göre Köyceğiz Yağışlı Ilık Akdeniz İklimi, Muğla Yağışlı Serin Akdeniz İklimine sahiptir (Tablo 1).

2. Materyal ve Metot

Araştırmamızın temel materyalini İztuzu Plajı ve çevresinden Şubat 2016 - Ağustos 2017 tarihleri arasında yapılmış olan arazi çalışmaları neticesinde toplanan 264 bitki örneği oluşturmaktadır. Araştırmamız, arazi ve laboratuvar çalışmaları olmak üzere iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir.

2.1. Arazi çalışması

Araştırma bölgesine, 2016-2017 tarihleri arasında 18 ay boyunca gidilerek bitki örnekleri toplanmıştır. Toplanan bitki örnekleri, arazi defterine; numara verilerek, tarihi, morfolojik özellikleri, toplandığı yükselti, lokalite ve habitat özellikleri yazılarak kayıt altına alınmıştır.

2.2. Laboratuvar çalışması

Tüm bitki örnekleri preslenmiş ve herbaryum materyali haline getirilmiştir. Bitki numuneleri Davis'in "Flora of Turkey and The East Aegean Island" isimli 10 ciltlik eserinden ve bölgede yapılmış olan revizyon çalışmalarından faydalanılarak teşhis edilmiştir [9,10,11]. Bitki taksonlarının isimleri "Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler)" isimli kaynağa göre güncellenmiştir [2]. Teşhisi yapılarak, herbaryum materyali haline getirilen bitki numuneleri üniversitemiz herbaryumunda (MUH) saklanmaktadır.

Tablo 1. İstasyonların biyoiklim analizi tablosu

İstasyon	Yükseklik (m)	P (mm)	M	m	Q	PE	PE/M	İklim Tipi
Köyceğiz	24	1112.9	36.2	4.0	117,84	27.1	0.75	Yağışlı, Ilık Akdeniz İklimi
Muğla	646	1141.5	33.3	1.5	123.64	20.3	0.61	Yağışlı, Serin Akdeniz İklimi

Q= Yağış-sıcaklık emsali, P= Yıllık yağış miktarı (mm), PE= Haziran-Temmuz-Ağustos ayları yağış toplamı, M= En sıcak ayın maksimum sıcaklık ortalaması (°C), m= En soğuk ayın minimum sıcaklık ortalaması (°C)

3. Bulgular

3.1. Lokaliteler

Çalışma alanımızdaki bitki numuneleri farklı lokalitelerden toplanmış olup, lokalitelerin listesi aşağıda verilmiştir;

Lok. 1. Muğla: Dalyan, İztuzu plajı, Kumul alanlar, 1-3 m

Lok. 2. Muğla: Dalyan, İztuzu plajı doğu yamaçları, Maki açıklıkları, 20-50 m

Lok. 3. Muğla: Dalyan, İztuzu plajı güney yamaçları, Maki açıklıkları, 3-20 m

Lok. 4. Muğla: Dalyan, İztuzu plajı doğusu, Maki açıklıkları, kayalık yamaçlar, 50 m

Lok. 5. Muğla: Dalyan, İztuzu plajı kuzey-batı yamaçlar, Makilik alanlar, 5-50 m

Lok. 6. Muğla: Dalyan, İztuzu plajı doğu yamaçları, *Caretta caretta* L. rehabilitasyon merkezi arkaları, Makilik alanlar, 3-10 m

Lok. 7. Muğla: Dalyan, İztuzu plajı doğu yamaçları, *Pinus brutia* orman altları, 10-100 m

Lok. 8. Muğla: Dalyan, İztuzu plajı doğu yamaçları, *Pinus brutia* orman açıklığı, Sulak alanlar, 3 m

Lok. 9. Muğla: Dalyan, İztuzu plajı doğu yamaçları, *Caretta caretta* L. rehabilitasyon merkezi arkaları, *Pinus brutia* orman açıklıkları, 2-10 m

Lok. 10. Muğla: Dalyan, İztuzu plajı doğu yamaçları, *Caretta caretta* L. rehabilitasyon merkezi arkaları, *Pinus brutia* orman altları, 5-100 m

Lok. 11. Muğla: Dalyan, İztuzu plajı batı ucu, Tur teknelerinin kalkış noktası çevresindeki kumul alanlar, 1-4 m

Lok. 12. Muğla: Dalyan, İztuzu plajı doğu yamaçları, Makilik alanlar, 2-5 m

Lok. 13. Muğla: Dalyan, İztuzu plajı, İztuzu gölü arkasındaki makilik alanlar, 3-50 m

Lok. 14. Muğla: Dalyan, İztuzu plajı, İztuzu gölü arkası *Pinus brutia* açıklıkları kayalık yamaçlar, 20-50 m

Lok. 15. Muğla: Dalyan, İztuzu plajı, İztuzu gölü arkası *Pinus brutia* açıklıkları, 20-50 m

Lok. 16. Muğla: Dalyan, İztuzu plajı, İztuzu gölü arkası *Pinus brutia* altları 10-50 m

3.2. Floristik Liste

DIVISIO: PTERIDOPHYTA

1. EQUISETACEAE

Equisetum palustre L., Lok. 11, 24.04.16, Ö.V. 7256

DIVISIO: GYMNOSPERMAE

1. PINACEAE

Pinus brutia Ten. var. *brutia* D. Akd. ele. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7040-a

2. EPHEDRACEAE

Ephedra foeminea Forssk. Lok. 12, 22.01.17, Ö.V. 7405

DIVISIO: ANGIOSPERMAE

1. RANUNCULACEAE

Anemone coronaria L. Akd. ele. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7045

Clematis cirrhosa L. Akd. ele. Lok. 12, 22.01.17, Ö.V. 7404

Ranunculus paludosus Poir. Lok. 9, 22.03.16, Ö.V. 7108, 7171

Ranunculus creticus L. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7036

Ranunculus muricatus L. Lok. 9, 09.04.16, Ö.V. 7172

Ranunculus ficaria L. subsp. *ficariiformis* Rouy & Fouc. Lok. 9, 18.02.17, Ö.V. 7415

Staphisagria macrosperma Spach. Akd. ele. Lok. 10, 07.05.16, Ö.V. 7285

2. PAPAVERACEAE

Papaver gracile Boiss. Akd. ele. Lok. 2, 09.04.16, Ö.V. 7198

Papaver rhoeas L. Lok. 9, 09.04.16, Ö.V. 7193

3. BRASSICACEAE

Arabis verna (L.) DC. Akd. ele. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7050

Biscutella didyma L. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7042

Brassica nigra (L.) Koch Lok. 11, 24.04.16, Ö.V. 7258

Cakile maritima Scop. Lok. 1, 27.02.16, Ö.V. 7065

Capsella bursa-pastoris (L.) Medik. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7051

Cardamine graeca L. Lok. 2, 27.02.16, Ö.V. 7057

Cardamine hirsuta L. Lok. 10, 18.02.17, Ö.V. 7413

Clypeola janthlaspi L. Lok. 5, 22.03.16, Ö.V. 7119

Draba verna L. Lok. 10, 18.02.17, Ö.V. 7417

Microthlaspi perfoliatum (L.) F.K. Mey. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7041

Malcolmia flexuosa Sibth & Sm. D. Akd. ele. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7040

Nasturtium officinale R. Br. Lok. 8, 09.04.16, Ö.V. 7184

Sisymbrium officinale (L.) Scop, Lok. 9, 09.04.16, Ö.V. 7170

4. CARYOPHYLLACEAE

Arenaria graveolens Schreb. D. Akd. ele. Lok. 13, 07.05.16, Ö.V. 7296

Arenaria pamphylica Boiss.&Hohen. subsp. *pamphylica* var. *pamphylica* End. Akd. ele. Lok. 13, 29.05.16, Ö.V. 7318

Cerastium glomeratum Thuill. Lok. 9, 22.03.16, Ö.V. 7098

Minuartia hybrida (Vill.) Schischk. subsp. *hybrida* Lok. 9, 22.03.16, Ö.V. 7099

Polycarpon tetraphyllum L. Lok. 9, 07.05.16, Ö.V. 7287

Petrorhagia dubia (Raf.) G.Lopez & Romo Lok. 9, 09.04.16, Ö.V. 7168

Stellaria neglecta (Weihe) Grelli Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7048

Stellaria media (L.) Vill. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7035

Silene cretica L. Akd. ele. Lok. 9, 09.04.16, Ö.V. 7185

Silene gallica L. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7161

Velezia rigida L. Lok. 13, 07.05.16, Ö.V. 7294

5. POLYGONACEAE

Rumex tuberosus L. subsp. *creticus* (Boiss.) Rech D. Akd. ele. Lok. 9, 22.03.16, Ö.V. 7100

Rumex bucephalophorus L. subsp. bucephalophorus Akd. ele. Lok. 9, 22.03.16, Ö.V. 7109

6. AMARANTHACEAE

Chenopodium murale L. Lok. 9, 29.05.16, Ö.V. 7316

Salsola kali L. Lok. 1, 29.05.16, Ö.V. 7311

7. LINACEAE

Linum bienne Miller, Lok. 1, 27.02.16, Ö.V. 7026

Linum strictum L. var. spicatum Pers. Lok. 11, 24.04.16, Ö.V. 7257

8. MALVAECEAE

Malva sylvestris L. Lok. 12, 24.04.16, Ö.V. 7282

Malva nicaeensis All. Lok. 12, 24.04.16, Ö.V. 7281

9. GERANIACEAE

Geranium purpureum Vill. Lok. 9, 22.03.16, Ö.V. 7067

Geranium lucidum L. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7044

Geranium molle L., Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7033

Erodium cicutarium (L.) L'Hérit subsp. cicutarium, Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7032

Erodium cicutarium (L.) L' Herit. subsp. bipinnatum (Desf.) Tourlet Lok. 1, 29.05.16, Ö.V. 7307

10. ANACARDIACEAE

Pistacia palaestina Boiss. D. Akd. ele. Lok. 9, 09.04.16, Ö.V. 7192

11. FABACEAE

Alhagi maurorum Medik. subsp. maurorum Ir. - Tur. ele. Lok. 11, 13.08.16, Ö.V. 7342

Ceratonia siliqua L. Akd. ele. Lok. 12, 17.03.17, Ö.V. 7428

Hymenocarpus circinnatus (L.) Savi Lok. 9, 22.03.16, Ö.V. 7107

Lotus halophilus Boiss. & Sprun. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7204

Medicago littoralis Rohde ex Lois var. littoralis, Lok. 1, 27.02.16, Ö.V. 7025, Lok. 5, 22.03.16, Ö.V. 7114

Medicago marina L., Lok. 1, 27.02.16, Ö.V. 7024

Medicago rigidula (L.) All. var. rigidula Lok. 1, 29.05.16, Ö.V. 7304

Melilotus indicus (L.) All. Lok. 1, 24.04.16, Ö.V. 7268

Onobrychis caput-galli (L.) Lam. Akd. ele. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7148

Securigera parviflora (Desv.) Lassen D. Ekd. ele. Lok. 9, 22.03.16, Ö.V. 7095

Securigera cretica (L.) Lassen Lok. 1, 09.04.17, Ö.V. 7460

Scorpiurus subvillosus L. var. subvillosus (L.) Fiori Lok. 3, 09.04.16, Ö.V. 7202

Tripodion tetraphyllum (L.) Fourr. Akd. ele. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7156

Trifolium clypeatum L. Lok. 7, 22.03.16, Ö.V. 7112

Trifolium campestre Schreb. subsp. campestre var. campestre Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7142

Trifolium hirtum All. Akd. ele. Lok. 1, 09.04.17, Ö.V. 7459

Trifolium lucanicum Gasp. Akd. ele. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7150

Trifolium lappaceum L. Akd. ele. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7154

Trifolium tomentosum L. var. tomentosum Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7155

Trifolium stellatum L. var. stellatum Lok. 9, 09.04.16, Ö.V. 7175

Trifolium grandiflorum Schreb. D. Akd. ele. Lok. 9, 09.04.16, Ö.V. 7173

Trifolium nigrescens Viv. subsp. petrisavii (Clem.) Holmboe Lok. 2, 24.04.16, Ö.V. 7274

Trigonella spruneriana Boiss. var. spruneriana Ir.-Tur. ele. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7157

Trigonella monspeliaca L. Lok. 1, 09.04.17, Ö.V. 7456

Vicia hybrida L. Lok. 9, 22.03.16, Ö.V. 7101

12. ROSACEAE

Pyrus amygdaliformis Vill. var. amygdaliformis D. Akd. ele. Lok. 2, 24.04.16, Ö.V. 7273

13. MYRTACEAE

Eucalyptus camaldulensis Dehnh. subsp. camaldulensis (Kültür)

14. CRASSULACEAE

Rosularia serrata (L.) Berger D. Akd. ele. Lok. 14, 07.05.16, Ö.V. 7295

15. APIACEAE

Bupleurum gracile d'Urv. Akd. ele. Lok. 3, 24.04.16, Ö.V. 7262

Daucus broteri Ten. Akd. ele. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7205

Daucus guttatus Sm. Lok. 9, 09.04.16, Ö.V. 7191

Eryngium maritimum L. Lok. 1, 29.05.16, Ö.V. 7310

Lagoecia cuminioides L. Akd. ele. Lok. 3, 24.04.16, Ö.V. 7263

Orlaya daucoides (L.) Greuter Akd. ele. Lok. 9, 22.03.16, Ö.V. 7097

Pseudorlaya pumila (L.) Grande Akd. ele. Lok. 1, 29.05.16, Ö.V. 7306

Scandix pecten-veneris L. Lok. 9, 22.03.16, Ö.V. 7094

Smyrniolum rotundifolium Mill. D. Akd. ele. Lok. 5, 20.05.17, Ö.V. 7526

Torilis arvensis (Huds.) Link subsp. purpurea (Ten.) Hayek Akd. ele. Lok. 10, 09.04.16, Ö.V. 7181

Torilis nodosa (L.) Gaertner Lok. 10, 09.04.16, Ö.V. 7182

Torilis leptophylla (L.) Reichb. Lok. 10, 09.04.16, Ö.V. 7183

16. CAPRIFOLIACEAE

Knautia integrifolia (L.) Bert var. bidens (Sm.) Borbàs D. Akd. ele. Lok. 3, 09.04.16, Ö.V. 7200

Valeriana dioscoridis Sm. D. Akd. ele. Lok. 2, 27.02.16, Ö.V. 7059

Valerianella obtusiloba Boiss. D. Akd. ele. Lok. 9, 22.03.16, Ö.V. 7096

17. ASTERACEAE

Anthemis chia L. D. Akd. ele. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7041-a

Anthemis cretica L. subsp. *anatolica* (Boiss.) Grierson, Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7034

Anthemis pseudocotula Boiss. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7211

Asteriscus spinosus (L.) Sch. Bip. Akd. ele. Lok. 5, 29.05.16, Ö.V. 7314

Bellis perennis L., Avr.-Sib. ele. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7030

Carthamus lanatus L. Lok. 5, 29.05.16, Ö.V. 7315

Crepis sancta (L.) Babcock, Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7031

Conyza bonariensis (L.) Cronquist Lok. 11, 13.08.16, Ö.V. 7346

Cirsium creticum (Lam.) d' Urv. subsp. *creticum* Akd. ele. Lok. 9, 09.04.16, Ö.V. 7165

Cichorium pumilum Jacq. D. Akd. ele. Lok. 10, 07.05.16, Ö.V. 7186

Filago eriocephala Guss. D. Akd. ele. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7042-a

Glebionis segetum (L.) Fourr. Lok. 10, 24.04.16, Ö.V. 7277

Hedypnois rhagadioloides (L.) F.W. Schmidt subsp. *cretica* (L.) Hayek Akd. ele. Lok. 1, 09.04.17, Ö.V. 7462

Hyoseris scabra L. Akd. ele. Lok. 9, 22.03.16, Ö.V. 7104

Helichrysum stoechas (L.) Moench subsp. *barrelieri* (Ten.) Nyman Lok. 1, 09.04.17, Ö.V. 7453

Inula heterolepis Boiss. D. Akd. ele. Lok. 14, 07.05.16, Ö.V. 7292

Inula graveolens (L.) Desf. Akd. ele. Lok. 1, 03.11.16, Ö.V. 7395

Leontodon tuberosus L. Akd. ele. Lok. 7, 27.02.16, Ö.V. 7064

Phagnalon graecum Boiss. D. Akd. ele. Lok. 3, 09.04.16, Ö.V. 7201

Ptilostemon chamaepeuce (L.) Less. D. Akd. ele. Lok. 4, 09.04.16, Ö.V. 7194

Picris hieracioides L. subsp. *hieracioides* Avr.-sib. ele. Lok. 3, 24.04.16, Ö.V. 7267

Picnomon acarna (L.) Cass. Lok. 9, 10.07.16, Ö.V. 7340

Rhagadiolus stellatus (L.) Gaertner. Akd. ele. Lok. 9, 22.03.16, Ö.V. 7102

Senecio vulgaris L., Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7027

Senecio vernalis Waldst. & Kit. Lok. 10, 18.02.17, Ö.V. 7420

Tragopogon porrifolius L. subsp. *longirostris* (Sch. Bip.) Greuter Lok. 3, 24.04.16, Ö.V. 7265

Taraxacum hellenicum Dahlst. Akd. ele. Lok. 7, 03.11.16, Ö.V. 7400

Urospermum picroides (L.) F.W. Schmidt Akd. ele. Lok. 9, 22.03.16, Ö.V. 7105

18. CAMPANULACEAE

Campanula drabifolia SM. Lok. 5, 22.03.16, Ö.V. 7118, Lok. 9, 09.04.16, Ö.V. 7167

Campanula hagielia Boiss. Lok. 4, 09.04.16, Ö.V. 7195

19. PRIMULACEAE

Cyclamen alpinum Dammann ex. Sprenger End. D. Akd. ele. Lok. 2, 27.02.16, Ö.V. 7061

Anagallis arvensis L. var. *caerulea* (L.) Gouan Lok. 9, 22.03.16, Ö.V. 7106

Anagallis arvensis L. var. *arvensis* Lok. 9, 09.04.16, Ö.V. 7189

20. APOCYNACEAE

Nerium oleander L. Akd. ele. Lok. 1, 29.05.16, Ö.V. 73012

21. OLEACEAE

Olea europaea L. var. *europaea* Akd. ele. Lok. 2, 27.02.16, Ö.V. 7059-a

22. GENTIANACEAE

Blackstonia perfoliata (L.) Hudson subsp. *perfoliata* Lok. 1, 24.04.16, Ö.V. 7270

Centarium pulchellum (Swartz) Druce Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7143

Centaurium erythraea Rafn subsp. *rhodense* Akd. ele. Lok. 9, 29.05.16, Ö.V. 7317

23. CONVULVULACEAE

Ipomoea imperati (Vahl) Griseb Akd. ele. Lok. 11, 13.08.16, Ö.V. 7345

24. BORAGINACEAE

Onosma frutescens Lam. D. Akd. ele. Lok. 5, 27.02.16, Ö.V. 7067

Alkanna mughlae Güner, H. Duman & Şağban End. D. Akd. ele. Lok. 4, 09.04.16, Ö.V. 7196, 24.04.16, Ö.V. 7268

Echium plantagineum L. Akd. ele. Lok. 10, 24.04.16, Ö.V. 7278

Myosotis ramosissima Rochel. Oesterr. Fl. Lok. 9, 09.04.16, Ö.V. 7174

25. SOLANACEAE

Solanum americanum Mill. Lok. 9, 09.04.16, Ö.V. 7166

26. SCROPHULARIACEAE

Verbascum symes Murb. & Rech. Fil. D. Akd. ele. Lok. 15, 07.05.16, Ö.V. 7290

Scrophularia pinardii Boiss. D. Akd. ele. Lok. 2, 27.02.16, Ö.V. 7058

Scrophularia peregrina L. Akd. ele. Lok. 9, 09.04.16, Ö.V. 7187

27. LAMIACEAE

Ballota acetabulosa (L.) Bentham D. Akd. ele. Lok. 3, 24.04.16, Ö.V. 7261

***Clinopodium nepeta* (L.) Kuntze subsp. glandulosum (Req.) Govaerts** Avr.-Sib. ele. Lok. 9, 10.07.16, Ö.V. 7341
***Lamium amplexicaule* L. var. amplexicaule** Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7049
***Lamium moschatum* Miller var. moscahtum** Akd. ele. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7037
***Micromeria myrtifolia* Boiss.&Hohen.** Lok. 5, 29.05.16, Ö.V. 7313
***Origanum onites* L.** Lok. 15, 07.05.16, Ö.V. 7291
***Phlomis lycia* D. Don.** D. Akd. ele. Lok. 5, 22.03.16, Ö.V. 7116
***Salvia viridis* L.** Akd. ele. Lok. 5, 22.03.16, Ö.V. 7113
***Sideritis romana* L. subsp. curvidens (Stapf)** Holmboe D. Akd. ele. Lok. 5, 22.03.16, Ö.V. 7115
***Teucrium divaricatum* Sieber subsp. divaricatum** Akd. ele. Lok. 3, 24.04.16, Ö.V. 7266
***Teucrium polium* L. subsp. polium** Lok. 13, 07.05.16, Ö.V. 7295-a
***Vitex agnus-castus* L.** Akd. ele. Lok. 1, 10.07.16, Ö.V. 7339

28. OROBANCHACEAE

***Orobanche nana* Noe ex G. Beck** Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7163
***Orobanche minor* SM.** Lok. 9, 09.04.16, Ö.V. 7169
***Parentucellia latifolia* (L.) Caruel subsp. latifolia** Akd. ele. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7147

29. PLUMBAGINACEAE

***Limonium virgatum* (Wild.) Fourr.** Akd. ele. Lok. 1, 10.07.16, Ö.V. 7337

30. PLANTAGINACEAE

***Plantago lagopus* L.,** Akd. ele., Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7029
***Plantago scabra* Moench** Lok. 1, 24.04.16, Ö.V. 7284
***Plantago cretica* L.** D. Akd. ele. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7160
***Plantago coronopus* L. subsp. commutata (Guss.) Pilger** D. Akd. ele. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7162
***Kickxia commutata* (Bernh. Ex Reichb.) Fritsch subsp. commutata** Akd. ele. Lok. 13, 07.05.16, Ö.V. 7297
***Veronica stamatiadae* M.A. Fischer & Greuter** Akd. ele. Lok. 7, 22.03.16, Ö.V. 7110
***Veronica anagallis-aquatica* L.** Lok. 8, 24.04.16, Ö.V. 7283
***Veronica cymbalaria* Bodard** Akd. ele. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7039

31. THYMELACEAE

***Daphne gnidioides* Jaub & Spach** D. Akd. ele. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7047
***Thymelaea hirsuta* (L.) Endl.** Akd. ele. Lok. 1, 27.02.16, Ö.V. 7066

32. LAURACEAE

***Laurus nobilis* L.** Akd. ele. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7046

33. ARISTOLOCHIACEAE

***Aristolochia guichardii* Davis & Khan End.** D. Akd. ele. Lok. 10, 09.04.16, Ö.V. 7180

34. EUPHORBIACEAE

***Mercurialis annua* L.** Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7056
***Euphorbia acanthothamnus* Heldr. & Sart ex Boiss** D. Akd. ele. Lok. 5, 22.03.16, Ö.V. 7120
***Euphorbia peplus* L. var. peplus,** Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7028
***Euphorbia characias* L. subsp. wulfenii (Hoppe ex W. Koch) A.R. Smith** D. Akd. ele. Lok. 2, 27.02.16, Ö.V. 7060
***Euphorbia paralias* L.** Akd. ele. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7199
***Euphorbia helioscopia* L. subsp. helioscopia** Lok. 12, 24.04.16, Ö.V. 7279
***Euphorbia peplis* L.** Akd. ele. Lok. 1, 29.05.16, Ö.V. 7308

35. URTICACEAE

***Parietaria lusitanica* L.** Akd. ele. Lok. 7, 27.02.16, Ö.V. 7062
***Urtica membranacea* Poiret** Akd. ele. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7038
***Urtica pilulifera* L.** Akd. ele. Lok. 11, 24.04.16, Ö.V. 7251

36. FAGACEAE

***Quercus aucheri* Jaub. & Spach End.** D. Akd. ele. Lok. 5, 22.03.16, Ö.V. 7117

37. MORACEAE

***Ficus carica* L. subsp. carica** Akd. ele. Lok. 11, 13.08.16, Ö.V. 734

38. ULMACEAE

***Ulmus canescens* Merville** D. Akd. ele. Lok. 11, 13.08.16, Ö.V. 7343

39. RUBIACEAE

***Galium aparine* L.** Lok. 9, 22.03.16, Ö.V. 7103
***Galium brevifolium* Sm. subsp. brevifolium End.** D.Akd. ele. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7055
***Galium graecum* L. subsp. graecum** D. Akd. ele. Lok. 14, 07.05.16, Ö.V. 7293
***Valantia hispida* L.** Akd. ele. Lok. 5, 27.02.16, Ö.V. 7069
***Sherardia arvensis* L.** Akd. ele. Lok. 5, 27.02.16, Ö.V. 7068

40. ARACEAE

***Arisarum vulgare* Targ.-Tozz subsp. vulgare** Akd. ele. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7052

41. ORCHIDACEAE

***Ophrys candida* (E. Nelson ex Soo) H. Baumann & Künkele subsp. candida** Akd. ele. Lok. 10, 09.04.16, Ö.V. 7176
***Serapias bergonii* E.G.Camus** Akd. ele. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7151

Orchis sancta L. D. Akd. ele. Lok. 12, 24.04.16, Ö.V. 7280

Barlia robertiana (Loisel.) Greuter Akd. ele. Lok. 10, 18.02.17, Ö.V. 7414

Spiranthes spiralis (L.) Chevall. Akd. ele. Lok. 9, 03.11.16, Ö.V. 7397

Cephalanthera epipactoides Fisch. & Mey. D. Akd. ele. Lok. 7, 09.04.17, Ö.V. 7561

42. LILIACEAE

Gagea graeca (L.) Terracc. D. Akd. ele. Lok. 9, 22.03.16, Ö.V. 7093

Gagea peduncularis (C & J Presl) Pascher Akd. Ele. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7043

Fritillaria sibthorpiana (Sm.) Baker subsp. *enginiana* Byfi eld & N. Özhatay End. D. Akd. ele. Lok. 7, 27.02.16, Ö.V. 7063

43. XANTHORRHOACEAE

Asphodelus aestivus Brot. Lok. 9, 27.02.16, Ö.V. 7054

44. SMILACACEAE

Smilax excelsa L. Avr-Sib. ele. Lok. 2, 27.02.16, Ö.V. 7059

45. ASPARAGACEAE

Drimia maritima (L.) Stearn. Lok. 7, 24.09.16, Ö.V. 7391

Muscari comosum (L.) Mill. Akd. ele. Lok. 9, 09.04.16, Ö.V. 7190

Ornithogalum narbonense L. Akd. ele. Lok. 2, 24.04.16, Ö.V. 7271

Prospero autumnale (L.) Speta Akd. ele. Lok. 9, 03.11.16, Ö.V. 7398

46. AMARYLLIDACEAE

Allium subhirsutum L. Akd. ele. Lok. 10, 09.04.16, Ö.V. 7177

Allium sphaerocephalon L. subsp. *arvense* (Guss.) Arc. D. Akd. ele. Lok. 5, 10.07.16, Ö.V. 7338

Allium ampeloprasum L. Akd. ele. Lok. 5, 20.05.17, Ö.V. 7525

Pancratium maritimum L. Akd. ele. Lok. 11, 24.09.16, Ö.V. 7391-a

47. COLCHICACEAE

Colchicum balansae Planchon D. Akd. ele. Lok. 7, 24.09.16, Ö.V. 7392

48. IRIDACEAE

Gladiolus anatolicus (Boiss.) Stapf D. Akd. ele. Lok. 3, 09.04.16, Ö.V. 7203

Romulea tempskyana Freyn D. Akd. ele. Lok. 9, 18.02.17, Ö.V. 7416

49. JUNCACEAE

Juncus acutus L. subsp. *acutus* Lok. 1, 22.01.17, Ö.V. 7407

50. CYPERACEAE

Schoenus nigricans L. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7207

Carex divulsa Stokes subsp. *divulsa* Lok. 8, 09.04.16, Ö.V. 7188

Carex divisa Hudson, Lok. 11, 24.04.16, Ö.V. 7253

Cyperus capitatus Vandelli Lok. 11, 24.04.16, Ö.V. 7255

Scirpoides holoschoenus (L.) Sojak subsp. *holoschoenus* Lok. 11, 24.04.16, Ö.V. 7254

51. POACEAE

Aeluropus littoralis (Gouan) Park. Lok. 11, 13.08.16, Ö.V. 7347

Aegilops umbellulata Zhukovsky Lok. 3, 24.04.16, Ö.V. 7260

Andropogon distachyos L. Akd. ele. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7208

Avena barbata Pott ex Link subsp. *barbata* Akd. ele. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7153

Briza maxima L. Lok. 10, 09.04.16, Ö.V. 7179

Briza minor L. Lok. 10, 24.04.16, Ö.V. 7276

Bromus diandrus Roth Lok. 7, 22.03.16, Ö.V. 7111

Bromus fasciculatus C. Presl D. Akd. ele. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7145

Bromus intermedius Guss. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7209

Bromus hordeaceus L. subsp. *hordeaceus* Lok. 9, 09.04.16, Ö.V. 7186

Cynodon dactylon (L.) Pers. var. *dactylon* Lok. 1, 24.04.16, Ö.V. 7269

Cynosurus echinatus L. Akd. ele. Lok. 10, 09.04.16, Ö.V. 7178

Dactylis glomerata L. subsp. *hispanica* (Roth) Nyman Lok. 3, 24.04.16, Ö.V. 7264

Gastridium phleoides (Nees & Meyen) C.E.Hubbard Akd. Ele. Lok. 7, 29.05.16, Ö.V. 7319

Hordeum murinum L. subsp. *glaucum* (Steudel) Tzvelev Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7164

Imperata cylindrica (L.) Raeuschel Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7206

Lagurus ovatus L. Akd. ele. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7146

Lolium rigidum Gaudin var. *rigidum* Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7210

Lolium multiflorum Lam. Lok. 11, 24.04.16, Ö.V. 7250

Melica minuta L. Akd. ele. Lok. 2, 09.04.16, Ö.V. 7197

Poa bulbosa L. Lok. 1, 09.04.17, Ö.V. 7458

Phragmites australis (Cav.) Trin. Avr-Sib. ele. Lok. 1, 03.11.16, Ö.V. 7396

Polypogon maritimus Willd. subsp. *subspathaceus* (Req.) Aschers. & Graebn. D. Akd. ele. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7157

Oryzopsis miliacea (L.) Asch. & Schweinf. subsp. *thomasi* (Duby) K.Richt. Lok. 11, 24.04.16, Ö.V. 7252

Brachypodium distachyon (L.) P.Beauv. Akd. ele. Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7149

Vulpia ciliata Dumort subsp. *ciliata* Lok. 1, 09.04.16, Ö.V. 7159

Vulpia fasciculata (Forsskal) Fritsch Akd. ele. Lok. 11, 24.04.16, Ö.V. 7259

4. Tartışma ve Sonuç

Araştırma alanından 2016 Şubat ayından 2017 Ağustos ayına kadar geçen 18 aylık süre boyunca 264 bitki numunesi toplanmış ve bu numunelerin tayin edilmesiyle 54 familyaya ait 240 tür, 1 alttür ve 1 varyete olmak üzere toplamda 242 tür ve türaltı bitki taksonu belirlenmiştir. Belirlenen taksonlardan 7 adeti endemiktir. Bitki taksonlarının 1'i Pteridophyta, 2'si Gymnospermae, 239'u Angiospermae olarak belirlenmiştir.

Tespit edilen taksonların %30.99 (75)'unu Akdeniz elementi, %19.43 (47)'ünü Doğu Akdeniz elementi, %2.06 (5)'sını Avrupa-Sibirya elementi, %0.83 (2)'ünü İran-Turan elementi ve %46.69 (113)'lük kısmını da geniş yayılışlı veya fitocoğrafik bölgesi bilinmeyen taksonlar oluşturmaktadır (Şekil 5).

Çalışma alanımızın endemizm oranı % 2.89'dur. Ülkemiz genelinde bu oran % 30'un üzerinde olup, çoğu nadir ve endemik bitki taksonu yükseltisi fazla olan habitatlarda yayılış göstermektedir. Araştırma alanımız ile yakın bölgelerde gerçekleştirilmiş floristik çalışmaların endemizm oranına ait karşılaştırma Tablo 2'de verilmiştir [12-15]. Bu tablo incelendiğinde endemizm oranı karşılaştırılan tüm alanlara göre en düşük olan çalışmanın İztuzu Plajı ve Çevresinin Florası olduğu görülmektedir. Endemizm oranının düşük olmasının sebebinin çalışma

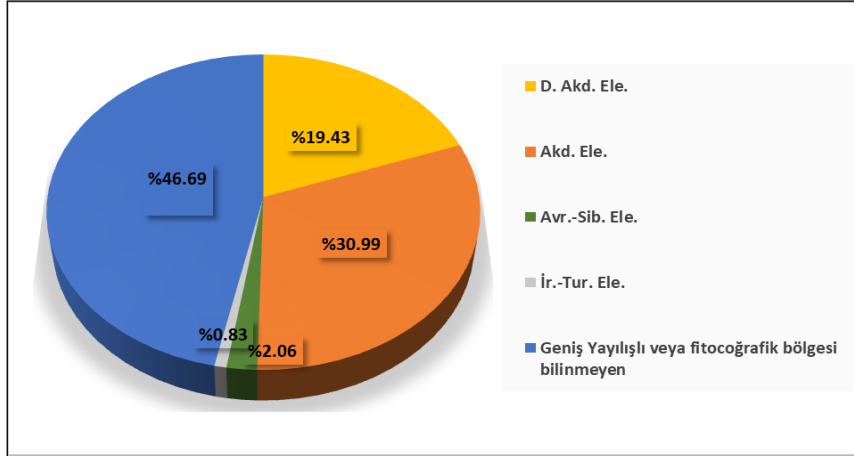
bölgemizin deniz seviyesinde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Endemizm oranı en yüksek olan çalışmanın Köyceğiz-Dalyan Özel Koruma Alanının Florasında olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeninin ise Özel Koruma Alanının çalışma alanımıza kıyasla çok daha büyük bir alanı ve farklı vejetasyon tiplerini barındırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Urban floranın çalışıldığı Muğla şehir merkezi ile Labranda florasının çalışıldığı bölge hemen hemen aynı yükselti aralığında bulunmakta ve bu durumun endemizm oranındaki yakınlığı açıkladığı kanaatindeyiz.

Aspat kalesi ve çevresinin çalışıldığı floristik araştırmada endemizm oranının bu kadar düşük olmasının; çalışma alanının oldukça küçük bir yüz ölçüme sahip olması, fazla vejetasyon serilerini barındırmaması ve en önemlisi rakımın 280 m'yi geçmeyişinden kaynaklandığı kanaatindeyiz.

Çalışma alanımızdan toplanan endemik bitkilerin tehlike kategorileri IUCN kriterleri, Türkiye bitkileri kırmızı kitabından bakılarak kategorize edilmiştir [16,17]. Sonuçlara göre iki tür tehlike (EN) kategorisinde, iki tür zarar görebilir (VU) kategorisinde ve üç tür en az endişe verici (LC) kategorisinde yer almaktadır (Tablo 3).



Şekil 5. Araştırma alanındaki bitki taksonlarının fitocoğrafik bölgelere göre dağılımı

Tablo 2. Çalışma alanımız ve yakın bölgelerde yapılmış diğer çalışmaların endemizm oranları

Araştırma alanı	İztuzu Plajı ve Çevresinin Florası	Köyceğiz-Dalyan Özel Koruma Alanının Florası [12]	Aspat (Strobilos) Kalesi ve Çevresinin Floristik Özellikleri [13]	Urban Flora Of Muğla (Muğla, Turkey) [14]	Floristic Structure of Historical Labranda Ruins and its Surroundings (Milas, Muğla/Turkey) [15]
Endemizm	7 (%2.89)	78 (%8.78)	13 (%3.85)	30 (%5.20)	18 (%5.37)

Tablo 3. Çalışma alanımızdaki endemik bitki ve tehlike kategorileri

Endemik Bitkiler	Tehlike Kategorileri
<i>Arenaria pamphylica</i> subsp. <i>pamphylica</i> var. <i>pamphylica</i>	VU
<i>Cyclamen alpinum</i>	LC
<i>Alkanna mughlae</i>	EN
<i>Aristolochia guichardii</i>	VU
<i>Quercus aucheri</i>	LC
<i>Galium brevifolium</i> subsp. <i>brevifolium</i>	LC
<i>Fritillaria sibthorpiana</i> subsp. <i>enginiana</i>	EN

Araştırma alanımız ve Muğla'da yapılan bazı floristik çalışmalar en fazla takson içeren familyalar bazında Tablo 4'de karşılaştırılmıştır. Tabloya bakıldığında; içerdikleri takson sayısı bakımından familyalar bütün alanlarda karşılaştırıldığında çalışma alanımız, Köyceğiz-Dalyan Özel Koruma Alanı ve Aspat Kalesi ve çevresinde *Asteraceae*, *Fabaceae* ve *Poaceae* familyalarının baskın durumda olduğu görülmektedir. Muğla'nın urban florasında *Asteraceae* ve *Fabaceae* familyaları baskın durumda iken, *Poaceae* familyasının oranı daha düşüktür. Aynı alanda *Poaceae*, *Brassicaceae* ve *Lamiaceae* familyalarının hemen hemen eşit oranlarda bulunduğu görülmektedir. Bu durumun; çalışma alanımızın, Köyceğiz-Dalyan Özel Koruma Alanının ve Aspat Kalesi'nin deniz seviyesinde olması, Muğla şehir merkezinin ise 600 m yükseltide olması ve şehir

merkezinde yerleşim birimlerinin bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Araştırma alanımız ve Muğla'da yapılan bazı floristik çalışmalar en fazla takson içeren cinsler bazında karşılaştırıldığında baskın durumda olan *Trifolium* L. cinsidir. *Trifolium* cinsi Akdeniz bölgesinde lokalize olan bir cinstir. Genellikle ekolojik toleransı fazla ve geniş yayılışa sahip tür ve türaltı taksonları içerir. Köyceğiz-Dalyan Koruma alanının genişliği, farklı habitat tiplerini içermesi ve sahip olduğu takson sayısının fazla olmasına bağlı olarak, cins sayısının da diğer alanlardan daha fazla oranda bulunması dikkat çekmektedir. Çalışma alanımız ve diğer alanlarda *Trifolium* dışında bulunan cinsler birbirine yakın oranlarda bulunmaktadır (Tablo 5).

Tablo 4. En fazla takson içeren ilk 10 familyanın yakın bölgelerde yapılmış diğer çalışmalarla karşılaştırılması

Familyalar	İztuzu Plajı ve Çevresinin Florası	Köyceğiz-Dalyan Özel Koruma Alanının Florası [12]	Aspat (Strobilos) Kalesi ve Çevresinin Floristik Özellikleri [13]	Urban Flora Of Muğla (Muğla, Turkey) [14]	Floristic Structure of Historical Labranda Ruins and its Surroundings (Milas, Muğla/Turkey) [15]
<i>Asteraceae</i>	28 (%11.57)	91 (%9.84)	57 (%16.91)	54 (%9.37)	41 (%12.23)
<i>Poaceae</i>	27 (%11.15)	93 (%10.06)	20 (%5.93)	33 (%5.72)	23 (%6.86)
<i>Fabaceae</i>	25 (%10.33)	92 (%9.95)	44 (%13.05)	64 (%11.11)	40 (%11.94)
<i>Brassicaceae</i>	13 (%5.37)	38 (%4.11)	13 (%3.85)	36 (%6.25)	15 (%4.47)
<i>Lamiaceae</i>	12 (%4.95)	43 (%4.65)	15 (%4.45)	33 (%5.72)	14 (%4.20)
<i>Apiaceae</i>	12 (%4.95)	44 (%4.76)	11(%3.35)	19 (%3.29)	11 (%3.28)
<i>Caryophyllaceae</i>	11 (%4.54)	38 (%4.11)	13 (%3.85)	28 (%4.86)	20 (%5.97)
<i>Plantaginaceae</i>	8 (%3.30)	9 (%0.97)	5 (%1.48)	5 (%0.86)	13 (%3.90)
<i>Euphorbiaceae</i>	7 (%2.89)	19 (%2.05)	3 (%0.89)	5 (%0.86)	5 (%1.50)
<i>Ranunculaceae</i>	7 (%2.89)	19 (%2.05)	4(%1.18)	18 (%3.11)	4 (%1.20)

Tablo 5. En fazla takson içeren ilk 10 cinsin yakın bölgelerde yapılmış diğer çalışmalarla karşılaştırılması

Cinsler	İztuzu Plajı ve Çevresinin Florası	Köyceğiz-Dalyan Özel Koruma Alanının Florası [12]	Aspat (Strobilos) Kalesi ve Çevresinin Floristik Özellikleri [13]	Urban Flora Of Muğla (Muğla, Turkey) [14]	Floristic Structure of Historical Labranda Ruins and its Surroundings (Milas, Muğla/Turkey) [15]
<i>Trifolium</i>	9	16	15	12	14
<i>Euphorbia</i>	6	16	2	4	4
<i>Ranunculus</i>	4	10	2	11	4
<i>Bromus</i>	4	10	3	4	3
<i>Plantago</i>	4	9	5	5	5
<i>Galium</i>	3	10	3	7	4
<i>Anthemis</i>	3	6	3	5	2
<i>Medicago</i>	3	14	7	6	6
<i>Allium</i>	3	16	4	6	3
<i>Veronica</i>	3	7	1	5	6

780.000 km²'lik yüzölçümüne sahip olan Türkiye'de 12000'e yakın bitki taksonunun varlığı göz önüne alındığında, 4,5 km²'lik küçük bir alan olan İztuzu sahili ve çevresinde 242 bitki taksonunun tespit edilmiş olması bu alanın bitki biyoçeşitliliği bakımından ne kadar zengin olduğunun bir göstergesidir.

Alanda bulunan *Panocratium maritimum* L. (Kum zambağı) kıyı kumullarında yetişen soğanlı bir bitki türüdür. Ancak doğal yaşam alanı olan sahillerin plaj olarak kullanılması ve koruma önlemlerinin alınmaması sebebiyle, türün popülasyonunun günümüzde ciddi anlamda tehdit altında olduğu görülmektedir. Yaptığımız bu çalışma esnasında kum zambaklarının popülasyonu üzerine de gözlemler yapılmış olup, gösterişli çiçeklere sahip olan bu bitkimizin İztuzu sahili içerisinde popülasyonunun arttırılmasına yönelik koruma biyolojisi çalışmalarının yapılması büyük bir önem arz etmektedir.

Sonuç olarak bu çalışmanın Türkiye florasına katkıda bulunacağı, ileride bu bölgede yapılacak sosyolojik ve diğer yakın bölgelerde yapılacak floristik çalışmalara ışık tutacağı, aynı zamanda kum zambağı bitkisini korumaya yönelik farkındalık oluşturacağı kanaatindeyiz.

Kaynakça

- [1] Seçmen, Ö. 2008. Türkiye Florası (Dersiv Notları). Ege Üniversitesi, Fen Fak. Baskı İşleri, Bornova, İzmir, 5s.
- [2] Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M., Babaç, M.T. (edlr.) 2012. Türkiye Bitkileri Listesi

(Damarlı Bitkiler). Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını, İstanbul.

- [3] Eken, G., Bozdoğan, M., İsfendiyaroğlu, S., Kılıç, D.T., Lise, Y.. 2006. Türkiye'nin Önemli Doğa Alanları. Doğa Derneği, İstanbul: Mas Matbaacılık.
- [4] Davis, P.H. 1965. Flora of Turkey and The East Aegean Islands. Edinburgh University Press, Vol. 1., Edinburgh.
- [5] MTA 1997. 1 / 100 000 Ölçekli Fethiye L-7 Paftası.
- [6] Anonim, 1998. Muğla İli Arazi Varlığı, T.C. Başbakanlık Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü Yayınları, Ankara.
- [7] Emberger, L. (1952) Sur le Quotient pluviométrique, C.R. Acad. Sci., 234, 2508-2510.
- [8] Akman, Y. (1990) İklim ve Biyoiklim, Palme Yayın Dağıtım, Ankara, 320s.
- [9] Davis, P. H., Mill, R. R., Tan, K. (eds). 1988. Flora of Turkey and East aegean Islands. Vol.10, Supplement, Edinburg.
- [10] Güner, A., Özhatay, N., Ekim, T., Başer, K.H.C. (eds.) 2000. Flora of Turkey and the East Aegean Islands, (Suppl. 2). Vol. 11, Edinburgh University Press. Edinburgh, UK. 221p.
- [11] Tekşen, M., Aytaç, Z. 2011. The revision of the genus *Fritillaria* L. (Liliaceae) in the Mediterranean region (Turkey). Turk J Bot, 35: 447-478.

- [12] Güner, A., Vural, M., Duman, H., Dönmez H., Şağban, H. 1996. The flora of the Köyceğiz-Dalyan Specially Protected Area (Muğla-Turkey). Turkish Journal of Botany, 20: 329-372.
- [13] Çınar, H. 2010. Aspat (Strabilos) Kalesi ve Çevresinin Floristik Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla.
- [14] Kaya, E., Varol Ö., Aytepe, H. 2008. Urban Flora of Muğla (Muğla, Turkey). Flora Mediterranean, 18: 127-148.
- [15] Güler, B., Varol, Ö. 2012. Floristic structure of historical Labranda ruins and its surroundings (Milas, Muğla/Turkey). Biological Diversity and Conservation, 5(3), 54-68.

[16] IUCN, 2003. Red List Categories: Version 3.1. Prepared by the IUCN Species Survival Commission. Gland, Switzerland.

[17] Ekim, T., Koyuncu. M., Vural, M., Duman, H., Aytaç, Z., Adıgüzel, N. 2000. Türkiye Bitkileri Kırmızı Kitabı. Yayın No: 18, Ankara, 246s.

Simgeler ve Kısaltmalar:

Akd. Ele.: Akdeniz Elementi, **D. Akd. Ele.:** Doğu Akdeniz elementi, **İr.-Tur. Ele.:** İran-Turan Elementi, **Avr.-Sib. Ele.:** Avrupa-Sibirya elementi, **EN:** Tehlikede, **End.:** Endemik, **Lok.:** Lokalite, **LC:** Düşük Riskli, **m:** Metre, **Ö.V:** Ömer VAROL, **subsp.:** Alttür, **var.:** Varyete, **VU:** Zarar görebilir

Vermikompostun Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Çeşitlerinin Fenolojik ve Morfolojik Özelliklerine Etkisi

Volkan GÜL*¹, Betül GIDIK¹, Ümit GİRGEL²

¹Bayburt Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Organik Tarım İşletmeciliği Bölümü, 69000, Bayburt, Türkiye

²Bayburt Üniversitesi, Aydıntepe Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü, 69000, Bayburt, Türkiye

(Alınış / Received: 29.03.2019, Kabul / Accepted: 19.09.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Vermikompost,
Ayçiçeği,
Çiçeklenme süresi,
Fenolojik ve morfolojik özellikler

Özet: Bu çalışma Bayburt Üniversitesine ait deneme arazisinde farklı dozlarda vermikompost (0, 100, 200, 300 ve 400 kg/da) uygulamalarında yağlık ayçiçeği çeşitlerinin (Pioneer 64LC108 ve Pioneer 64LE119) fenolojik ve morfolojik özelliklerini belirlemek amacı ile 2018 yılında yapılmıştır. Araştırma Tesadüf Blokları Deneme Deseni' ne göre üç tekerrürlü olarak yapılmış olup, çalışmada çıkış, tabla olum, çiçeklenme ve olgunlaşma süresi (gün), yaprak sayısı (adet), yaş ve kuru sap verimi (kg/da), yaş dolu, yaş boş ve kuru tabla verimi (kg/da) incelenmiştir. Denemede çıkış, tabla olum, çiçeklenme ve olgunlaşma süresi, yaprak sayısı ve yaş tabla verimi Pioneer64LE119 çeşidinde fazla olurken, yaprak sayısı, yaş ve kuru sap verimi, yaş dolu, yaş boş ve kuru tabla verimi ise Pioneer64LE119 çeşidinden elde edilmiştir. Vermikompost dozlarınızda dekara 200 kg uygulandığında en fazla çıkış, tabla olum, olgunlaşma süresi ve kuru sap verimi elde edilirken, dekara 300 kg vermikompost dozunda ise en fazla yaprak sayısı, yaş sap verimi ve çiçeklenme süresi elde edilmiştir. Sonuç olarak; sap verimi değerleri dikkate alındığında 300 kg'lık vermikompost dozu ve Pioneer 64LC108 çeşidi önerilebileceği kanaatine varılmıştır.

The Effect of Worm Fertilizer on Phenological and Morphological Properties of Sunflower (*Helianthus annuus* L.) Cultivars

Keywords

Vermikompost,
Sunflower,
Flowering period,
Phenological and morphological features

Abstract: This study was carried out in 2018 in order to determine the phenological and morphological properties of oil sunflower varieties (Pioneer 64LC108 and Pioneer 64LE119) in different doses of vermikompost (0, 100, 200, 300 and 400 kg da⁻¹) in the trial area of Bayburt University. The study was carried out with three replications according to the Randomized Blocks Trial Design. In the study, the output, table burn, flowering and ripening time (days), number of leaves (pieces), age and dry stalk yield (kg da⁻¹), age full, wet age and dry tray yield (kg da⁻¹) were investigated. In the experiment, the output of the plate, flowering and ripening time, number of leaves and age table yield was higher in Pioneer64LE119 variety, while the number of leaves, age and dry stalk yield, age filled, wet and dry table yield were obtained from Pioneer64LE119 variety. When dosing 200 mg per hectare in your vermikompost doses, the most output, tabula, ripening time and dry stalk yield were obtained, while the maximum number of leaves, age stalk yield and flowering time were obtained at 300 kg vermikompost dose per decare. As a result; Considering the shelf yield data, 300 kg of vermikompost dose and Pioneer 64LC108 variant were suggested.

1. Giriş

İnsanoğlu geçmişten günümüze hayatını devam ettirebilmek için beslenme ihtiyacını avcılık ve toplayıcılık ile tedarik ederken yerleşik hayata

geçmesi ile birlikte doğadaki yabani formdaki bitkileri kültüre alarak tarımsal faaliyetlere başlamıştır. Yerleşik hayattan sonra hızla artan dünya nüfusa bağlı olarak beslenme ihtiyacı artmış, özellikle sanayileşmeyle birlikte tarım alanları hızlı bir şekilde

*İlgili yazar: volkangul@bayburt.edu.tr

daralmaya başlamıştır. Beslenme ihtiyacını karşılayabilmek için birim alandan en fazla ürün elde edilme yollarına gidilmiştir. Dünyada olduğu gibi ülkemizde de gıda sektörünün önemli hammaddeleri olan bazı bitkilerin hem ekim alanlarının hem de birim alandan elde üretim miktarının artırılması zorunlu hale gelmiştir. İnsan beslenmesinde yüksek enerji kaynağına sahip bitkisel kökenli yağlar içerisinde ayçiçeği, tohumlarında yüksek oranda içerdiği yağ miktarı (%25-50) ve ülkemizde bitkisel yağ üretiminin %74'ü karşıladığından yağ sanayisinin en önemli hammaddelerinden bir tanesidir [1,2]. Ayçiçeği adaptasyon kabiliyeti sayesinde çoğu bölgemizde yetişme olanağına sahip olduğundan bitkisel yağ tüketim ihtiyacını karşılayabilmek için Trakya haricinde farklı bölgelerde ayçiçeği yetiştiriciliğinin artırılması uygun olacaktır.

Ayçiçeği yüksek oranda doymamış yağ asitleri olan oleik, linoleik ve linolenik yağ asitleri sayesinde kalp ve damar rahatsızlıkları ve kolesterol tehlikesinin azaltılması ve A, D, E, K vitaminlerini içerdiğinden sağlık açısından oldukça önemlidir [3]. Ayçiçeği yağı yemeklerde ve kızartmalarda kullanılmasının yansıra, yağı çıkarıldıktan sonra elde edilen küspesi ve bitki artıkları yeşil yem veya silaj yapılarak (%32.3 protein) hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Sanayi sektörünün boya, kâğıt, plastik, sabun, kozmetik, yalıtım malzemesi gibi ürünlerin hammaddesi olarak kullanılmaktadır [4].

Birim alandan en fazla verim almak için kontrolsüz bir şekilde kullanılan kimyasal gübreler ve tarımsal ilaçlar çevre kirliliğine yeraltı su kaynaklarının kirlenmesine ve yetiştirilen ürünlerinde meydana gelen kimyasal kalıntıların insan ve hayvan sağlığını ciddi anlamda tehdit etmeye başlamasına neden olduğu tespit edilmiştir [5]. Bu yüzden doğal dengeyi bozmayan insan ve çevreye dost tamamen doğal yollarla elde edilen organik gübreler ile toprağın korunması sayesinde sadece verim artışında değil aynı zamanda sağlıklı ürün yetiştiriciliğinde de artış sağlanması hedeflenmiştir [6]. Her bitkide olduğu gibi ayçiçeğinde de doğru gübreyi kullanma ürün miktarını ve kalitesini olumlu yönde artırmaktadır. Toprağın doğal dengesini bozmadan kimyasal gübrelere uzak iyileşmesini sağlayacak materyallerden birisi de solucan gübresidir. Solucan gübresi, ahır gübresi ve ağaç kabukları, yaprak, saman, sebze ve meyve artıkları gibi materyaller ile oluşturulan kompostla beslenen solucanların çıkardıkları dışkılarından elde edilen ve vermikompost olarak adlandırılan gübredir. Genel olarak siyah toprak renginde, kötü kokusu olmayan bitki besin elementlerince zengin, insan sağlığını tehdit etmeyen tamamen doğal gübrelerdir [7]. Vermikompost gübreler organik tarım için sürdürülebilirliği sağlayarak ve tüketim sonucu ortaya çıkan katı atıkların işlenerek ekonomiye büyük fayda sağlayan yöntemlerden bir tanesidir [8]. Domates bitkisi ile ilgili yapılan çalışmada; dekara 15 ton vermikompost uygulandığında verimi artırdığı, toprağın N, P, K, Ca,

Zn, Mn gibi element miktarında artış göstererek fiziksel yapısını olumlu yönde değiştirdiği gözlemlenmiştir [9]. Domates ve marul bitkisi ile yapılan çimlendirme testinde, bitki gelişimi üzerine vermikompost gübresinin büyükbaş hayvan gübresinden daha iyi sonuçlar verdiğini gözlemlenmiştir [10]. Patates bitkisinde en iyi verim parametreleri dekara 12 ton solucan gübresi uygulandığında elde edilmiştir [11]. Marul bitkisine uygulanan vermikompost gübrenin bitkinin yapraklarında fazla miktarda Mg, Fe, Zn, Cu elementleri olduğu bitki besleme yönünden olumlu sonuçlar doğurduğunu tespit etmişlerdir [12]. Farklı dozlarda vermikompost uygulanan ayçiçeğinde doza bağlı olarak bitkinin veriminde, yağ oranında, tabla çapında ve bitki boyunda önemli ölçüde artış olduğu gözlemlenmiştir [13]. Kırmızı baş lahana üretiminde vermikompost uygulamasının bitki kalite parametreleri üzerine pozitif etkisi olduğunu tespit etmişlerdir [14]. Vermikompost gübresinin kimyasal gübreye kıyasla çileğin kalitesini artırdığını belirtmişlerdir [15].

Bu çalışmada, Bayburt ekolojik koşullarında ayçiçeği çeşitlerine uygulanan farklı dozlarda solucan gübresinin fenolojik ve morfolojik özellikler üzerinde etkileri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Deneme Bayburt Üniversitesi'ne ait deneme arazisinde 2018 yılında yürütülmüştür. Araştırma arazisi denizden 1700 m yükseklikte yer almaktadır. Bayburt iline ait uzun yıllar ve 2018 yılı yetiştirme ayları yağış, sıcaklık ve bağıl nem ortalama değerleri Bayburt ili meteoroloji istasyonundan alınmış ve Tablo 1'de sunulmuştur.

Bayburt Üniversitesine ait bilimsel araştırma yapılan arazi toprağının bünyesi "killi" olarak tespit edilmiştir. pH değeri 7.75 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuca göre hafif alkali olduğu görülmüştür. Deneme alanı toprağının kireç oranı % 9.3 (kireçli), toplam tuz oranı % 0.047 (tuzsuz), organik madde oranı % 0.99 (çok az), fosfor miktarı 11.44 kg/da (fazla) ve potasyum miktarı 80.3 kg/da (fazla) olarak belirlenmiştir. Araştırma merkezinde bulunan deneme alanına ait toprak örneği sonuçları [16]'nın vermiş olduğu değerlendirme kriterlerine göre; toprağın kireçli, tuzsuz, organik madde yönünden zayıf, fosfor ve potasyum yönünden ise yeterli olduğu tespit edilmiştir. Gümüşhane/Şiran ilçesinde özel bir işletmeden alınan ve deneme alanında kullanılan Vermikompost gübrenin kimyasal özellikleri Tablo 2'de verilmiştir.

Çalışmada Pioneer 64LC108 ve Pioneer 64LE119 yağlık ayçiçeği çeşitleri materyal olarak kullanılmıştır. Deneme alanına vermikompost (solucan gübresi) gübrelere (0, 100, 200, 300 ve 400 kg/da) belirli miktarları ekimden 15 gün önce ilave edilmiştir.

Tablo 1. Bayburt iline ait 1980-2018 yılları arası iklim ortalaması ve 2018 yılı bazı iklim verileri

Aylar	Aylık Ort. Yağış (mm)	Aylık Ort. Sıcaklık (°C)	Aylık Ort. Nispi Nem (%)
1980-2018 yıllarına ait aylık ortalama yağış, sıcak ve nispi nem ortalamaları			
Nisan	64.6	7.2	58.1
Mayıs	77.4	11.6	58.1
Haziran	47.1	15.4	55.1
Temmuz	21.6	19.0	50.6
Ağustos	14.2	15.0	49.9
Eylül	45.0	14.5	50.5
Ort.	44.9	13.8	53.7
2018 yılına ait aylık ortalama yağış, sıcak ve nispi nem ortalamaları			
Nisan	9.6	9.5	42.5
Mayıs	122.3	13.3	64.8
Haziran	81.3	16.6	62.0
Temmuz	28.9	20.8	49.4
Ağustos	5.9	20.3	44.5
Eylül	14.7	20.0	51.2
Ort.	43.8	16.75	52.4

Tablo 2. Vermikompost gübrenin kimyasal özellikleri

Analiz Adı	Vermikompost
PH	9.46
Nem (%)	25.7
İletkenlik (dS m ⁻¹)	5.50
Toplam (Hümkik +fülvik asit) (%)	30,60
Organik Madde (%)	50.20
Organik Azot (%)	0.82
P ₂ O ₅ (%)	1.78
K ₂ O (%)	0.62
Ca (%)	0.81
Mn (%)	0.06

Çalışma, her parselde ekim şekli sıra arası 70 cm, sıra üzeri 25 cm olacak şekilde 'Tesadüf Blokları Deneme Deseni' ne göre üç tekerrürlü olarak hazırlanmıştır. Ekim işlemi baharın ilk ayının ikinci haftasında (15 Nisan) belirlenen sıra arası ve sıra üzerine her ocağa üç tohum gelecek şekilde elle yapılmış, akabinde çıkıştan iki üç hafta sonra belirlenen sıralar üzerinde bir ayçiçeği fidesi kalacak şekilde tekleme yapılmıştır. Ekimden hasat dönemine kadar yabancı otlar ile mücadele etmek için iki kere çapalama yapılmış, tablo olum, çiçeklenme ve tane olum dönemlerinde yağmurlama sulama yöntemi ile sulama yapılmıştır. Hasat işlemi tane dolmuş süresinden sonra bitkide meydana gelen birtakım değişimlere bağlı olarak (steril ve fertil çiçeklerin döküldüğü, brakte yaprakları sarıdan kahverengiye döndüğü ve tablanın baş kısmının kahve rengi olduğu evre) tohumların olgunlaşma evresini tamamladıktan sonra parsellerin kenarlarında bulunan sıralar kenar tesiri olarak değerlendirilerek, orta kısımda kalan sıralardan yirmi bitki el ile Eylül'ün dokuzunda hasat edilmiştir. Elde edilen materyaller ile çıkış süresi, çiçek açma süresi, olgunlaşma süresi, yaprak sayısı, yaş ve kuru sap verimini belirlemeye çalışılmıştır [17, 18, 19].

Araştırma sonuçları, SPSS bilgisayar programı ile istatistiksel analizleri yapılmış, elde edilen ortalamalar

arasındaki farklar ise önemlilik düzeylerine göre Duncan Çoklu karşılaştırma testi ile kontrol edilmiştir [20].

3. Bulgular

Fenolojik gözlemlerde çeşitler bazında çıkış, tablo olum, çiçeklenme ve olgunlaşma süresi bakımından önemli bir farklılık görülmemiştir. Farklı solucan gübresi uygulanan yağlık ayçiçeği çeşitlerinden elde edilen çıkış, tablo olum ve olgunlaşma süresi bakımından fark görülmemiş iken, tablo olum süresine ait, çeşit x solucan gübresi etkileşimi ile olgunlaşma süresi çeşit x solucan gübresi etkileşimi $p < 0.05$ göre çiçeklenme süresi ve çeşit x solucan gübresi etkileşimi $p < 0.01$ göre önemli bulunmuştur (Tablo 3). Çeşitlerin en erken ortalama çıkış, tablo olum ve olgunlaşma süresi Pioneer 64LE119 (11.80, 92.13 ve 112.53 gün) çeşidinde, en erken tablo olum ve çiçeklenme süresi Pioneer 64LC108 (72.73 ve 91.73 gün) çeşidinden elde edilmiştir. [21], yapılan çalışmada, yağlık ayçiçeğinde erkenci çeşitlerde çiçeklenme süresinin tane verimi ve yağ oranı bakımından olumlu yönde etkisi olduğu bildirilmiştir. Bazı araştırmacıların yapmış oldukları araştırma sonuçlarına göre [17], çıkış süresi 13-17 gün arasında, tablo olum süresi 56-62 gün arasında ve olgunlaşma süresi 110-137 gün arasında [22], çıkış süresi 13.3-13.8 gün arasında, çiçeklenme süresini 84.2 gün ve olgunlaşma süresi 130.6-131.5 gün arasında, [19,23], çiçeklenme süresini 64-86 gün arasında ve [24], olgunlaşma süresi 110-137 gün arasında belirlemişlerdir. Bizim elde ettiğimiz veriler çeşitler bazında önemlilik arz etmese de araştırmacıların bulmuş olduğu sonuçlar ile uyum göstermemektedir. Bu farklılık çeşitlerin genetik özellikleri ve iklim faktörlerine bağlı olarak değişim gösterebilir. Nitekim bitkilerin çıkış, çiçeklenme, olgunlaşma gibi fenolojik özelliklerine iklim faktörlerinin önemli derecede etkisi olduğu gözlemlenmiştir [25].

Tablo 3. Fenolojik özelliklerine göre ayçiçeği çeşitlerine uygulanan vermikompost dozlarına ait ortalamalar ve varyans analiz sonuçları

Uygulamalar	Fenolojik Özellikler				
		Çıkış Süresi (Gün)	Tablo Olum Süresi (Gün)	Çiçeklenme Süresi (Gün)	Olgunlaşma Süresi (Gün)
Çeşitler	Pioneer 64LE119	11.80	72.73	92.13	112.53
	Pioneer64LC108	12.53	72.73	91.73	112.60
	Ort.	12.17	72.73	91.93	112.57
Vermikompost (kg/da)	0	12.33	73.50	93.17	113.33
	100	11.17	72.67	92.33	112.17
	200	12.50	72.67	91.83	112.33
	300	12.33	72.50	90.50	112.83
	400	12.50	72.33	91.83	112.17
	Ort.	12.17	72.73	91.93	112.57
Varyasyon Analizi	S:D	Varyans Analizi			
Ç	1	1.48	0.00	2.77	0.03
V	4	0.70	1.74	13.00**	1.60
ÇxV	4	0.90	3.21*	10.08**	3.05*

* %5, ** %1 seviyesinde önemlidir.

Solucan gübre dozlarına göre çıkış süresi en erken (11.17 gün) dekara 100 kg uygulandığında elde edilirken, en geç çıkış süresi (12.50 gün) dekara 200 ve 400 kg uygulandığında elde edilmiştir. Dekara 0, 100, 200, 300 ve 400 kg solucan gübresi uygulamasında ayçiçeğinin tane dolun süresi sırasıyla 73.50, 72.67, 72.67, 72.50 ve 72.33 gün olarak belirlenmiştir. Solucan gübre seviyesi arttıkça ayçiçeğinin çiçeklenme süresi 93.17 günden (kontrol) 90.50 güne (300 kg/da) gerilemiştir. 100, 200, 400 kg/da solucan gübresi uygulamasında ise sırasıyla 92.33, 91.83, 91.83 gün olarak tespit edilmiştir. Dekara 0, 100, 200, 300 ve 400 kg solucan gübresi uygulamasında ayçiçeği olgunlaşma süresi sırasıyla 113.33, 112.17, 112.33, 112.83 ve 112.17 gün olarak ortaya çıkmıştır. Artan solucan gübresi dozlarına bağlı olarak ayçiçeğinin olgunlaşma süresinde dalgalanma olsa da kısalmasına neden olmuştur. [26], Siirt ekolojik koşullarında, *Narcissus* cv. 'Royal Connection' bitkisinin gelişimi üzerine katı ve sıvı solucan gübre dozlarının etkilerini incelemek amacıyla yapmış oldukları çalışmada; sıvı ve katı vermikompost gübrelere en düşük dozlarının, kendi grupları içinde en erken tam çiçek oluşumunu erkene çekerek olumlu etki ettiği belirlenmiştir. Vermikompost kullanımı, sebzelerde ve süs bitkilerinde çiçeklenmeyi artırdığı görülmüştür [27]. [28] ve [29], vermikompost gübrenin süs bitkileri ve mantarın gelişimine olan etkilerini incelediklerinde, vermikompostun bitkilerin çiçeklenme süresine olumlu etkisi olduğunu gözlemlemişlerdir.

Morfolojik gözlemlerde çeşitler bazında yaprak sayısı, yaş sap verimi, kuru sap verimi, yaş tabla verimi ve kuru tabla verimi bakımından önemli bir farklılık görülmüştür. Bu uygulamada yaş sap ağırlığı ve kuru sap ağırlığı çeşitler bazında $p < 0.05$ önemli iken diğer tüm özelliklerin çeşit, vermikompost ve çeşit x vermikompost interaksyonları $p < 0.01$ göre önemli

bulunmuştur (Tablo 4). Yaprak sayısı ve yaş tabla verimi bakımından çeşitler değerlendirildiğinde en yüksek yaprak sayısı ve yaş sap verimi (27.40 adet ve 692.76 kg/da) Pioneer 64LC108 çeşidinden elde edilirken yaş sap verimi, kuru sap verimi ve kuru tabla verimi bakımından çeşitler değerlendirildiğinde ise en yüksek yaş sap verimi, kuru sap verimi ve kuru tabla verimi (sırasıyla; 520.46, 143.24 ve 132.87 kg/da) Pioneer 64LE119 çeşidinden elde edilmiştir. [30], yapmış oldukları çalışmada ayçiçeği yaprak sayısının çeşitler bazında 27.63-29.35 adet arasında değişim gösterdiğini belirlemişlerdir. Elde edilen bazı sonuçlar ile bizim sonuçlar arasındaki farklılıklar çeşitlerin genetik özellikleri, çevresel ve iklimsel faktörlere bağlı olarak değişim göstermektedir. [31], farklı çerezlik ayçiçeği genotipleri ile Erzurum ekolojik şartlarında yapılan adaptasyon çalışmasında, sap verimi 605.2-1009.1 kg/da olarak bulunmuştur. [18], ayçiçeği ile yapmış oldukları çalışmada sap verimini 238.3-251.2 kg/da aralığında bulmuşlardır. Bizim sonuçlar bu sonuçlardan düşük çıkmıştır. Ayçiçeğinde sap verimi farklı ekolojik şartlara bağlı olarak değişim göstermektedir [32].

Farklı dozlarda solucan gübresi uygulamasında en yüksek yaprak sayısı ve yaş sap verimi (29.17 adet ve 591.90 kg/da) dekara 300 kg solucan gübresi dozundan elde edilirken, en düşük yaprak sayısı ve yaş sap verimi ise (24.33 adet ve 403.81 kg/da) solucan gübresi uygulanmadığında elde edilmiştir. Dekara 100, 200, 400 kg solucan gübresi uygulandığında yaprak sayısı sırasıyla 26.67, 27.33 ve 27.83 adet, yaş sap verimi 569.81, 500.00 ve 497.62 kg/da olarak belirlenmiştir. Denemenin en fazla kuru sap verimi (160.48 kg/da) dekara 200 kg solucan gübresi dozundan, bunu takiben 0, 100, 300 ve 400 kg/da solucan gübresi dozlarında sırasıyla 130.67, 135.71, 151.24 ve 125.05 kg/da kuru sap verimi elde edilmiştir.

Tablo 4. Morfolojik özelliklerine göre ayçiçeği çeşitlerine uygulanan vermikompost dozlarına ait ortalamalar ve varyans analiz sonuçları

Uygulamalar	Morfolojik Özellikler					
		Y.S. (adet)	Y.S.V. (kg/dekar)	K.S.V. (kg/da)	Y.T.V (kg/da)	K.T.V. (kg/da)
Çeşitler	Pioneer 64LE119	26.73	520.46	143.24	599.81	132.87
	Pioneer 64LC108	27.40	504.80	138.02	692.76	127.96
	Ort.	27.07	512.63	140.63	646.29	130.42
Vermikompost (kg/da)	0	24.33	403.81	130.67	533.33	125.71
	100	26.67	569.81	135.71	810.48	130.29
	200	27.33	500.00	160.48	554.76	122.29
	300	29.17	591.90	151.24	697.62	128.57
	400	27.83	497.62	125.05	635.24	145.27
	Ort.	27.07	512.63	140.62	646.29	130.43
Varyasyon Analizi	S:D	Varyans Analizi				
Ç	1	5.56*	7.79*	1.29	205.30**	22.31**
V	4	31.75**	138.36**	8.29**	241.65**	57.51**
ÇxV	4	5.14**	66.16**	7.16**	65.55**	49.79**

* %5, ** %1 seviyesinde önemlidir.

Solucan gübresi dozlarına göre, yaş tabla verimi 533.33-810.48 kg/da, kuru tabla verimi 122.29-145.27 kg/da arasında değişmiştir. En yüksek yaş tabla verimi 810.48 kg/da ile dekara 100 kg solucan güresi uygulandığında, en yüksek kuru tabla verimi ise (145.27 kg/da) dekara 400 kg solucan güresi uygulandığında elde edilmiştir. Dekara 0, 200, 300 ve 400 kg solucan gübresi dozunda yaş tabla verimi sırasıyla 533.33, 554.76, 697.62 ve 635.24 kg/da olarak gerçekleşmişken, dekara 0, 100, 200 ve 300 kg solucan gübresi dozunda ise kuru tabla verimi sırasıyla 125.71, 130.29, 122.29 ve 128.57 kg/da olarak gerçekleşmiştir. Vermikompost gübre uygulaması bitkilerin besin ihtiyacını karşılar, onların alınımı da artırmaktadır. Ayrıca toprağın organik madde içeriğini artırmakta, toprağın hava almasını sağlamakta, toprağı fiziksel, kimyasal ve biyolojik yönden iyileştirmekte ve bitki verimini artırarak kaliteli ürün elde edilmektedir [33,34,15]. Organik tarım üretiminin önemli girdilerinden biri olduğu ve farklı bitkilere uygulanan vermikompost gübresinin bitki verim parametrelerine olumlu yönde etki ettiği birçok araştırmacı tarafından tespit edilmiştir [35,36,11].

Bitkilerde verimin belirlenmesi çok sayıda basit parametreler gözlemlenerek belirlenmeye

çalışılmaktadır. Verimin belirlenmesinde kullanılan bu parametrelere verim parametreleri denilmektedir. Bu parametreler verime doğrudan etki ettikleri gibi parametreler arasında ya doğrudan ya da dolaylı bir ilişki bulunmaktadır ve bu süreçte birbirlerine olan olumlu veya olumsuz etkileri korelasyon değerlerine göre belirlenir. Tablo 5'de farklı solucan gübresi uygulanan ayçiçeği çeşitlerinin korelasyon sonuçlarına göre; yaprak sayısı ve yaş sap verimi arasında pozitif ilişki (0.411*), olgunlaşma süresi ve yaş sap verimi arasında negatif ilişki (-0.375*), yaş sap verimi ve kuru sap verimi arasında pozitif ilişki (0.366*), yaş sap verimi ve kuru tabla verimi arasında Pozitif ilişki (0.395*) ve parametreler arasında %5 düzeyinde önemli ilişki saptanırken, yaprak sayısı ve çiçeklenme süresi arasında negatif ilişki (-0.679**), olgunlaşma süresi ve tablo olum süresi arasında pozitif ilişki (0.698**), yaş tabla verimi ve yaş sap verimi arasında pozitif ilişki (0.701**) ve bu korelasyonlar arasında %1 seviyesinde önemli olumlu ilişkiler saptanmıştır. Diğer verim komponentleri arasında önemli bir farklılık olmadığı görülmektedir. [22], araştırma sonucunda, yaş sap verimi ile olgunlaşma süresi arasında (0.824**) ve yaş sap verimi ile kuru sap verimi arasında (0.936**) pozitif yönde ilişki olduğunu tespit etmişlerdir.

Tablo 5. Parametreler arasındaki korelasyon (K.K) değerleri

	Y.S	Ç.S	T.O.S	Çiçek S.	O.S	Y.S.V	K.S.V	Y.T.V	K.T.V
Y.S	1								
Ç.S	0,165	1							
T.O.S	-0,139	-0,145	1						
Çiçek S.	-0,679**	-0,027	0,200	1					
O.S	0,110	-0,091	0,698**	-0,090	1				
Y.S.V	0,411*	-0,100	-0,331	-0,172	-0,375*	1			
K.S.V	0,143	-0,108	-0,232	-0,330	-0,142	0,366*	1		
Y.T.V	0,320	-0,054	-0,240	-0,006	-0,266	0,701**	-0,096	1	
K.T.V	-0,029	-0,107	-0,208	0,088	-0,350	0,395*	0,015	0,189	1

** %1 seviyesinde önemlidir. Y.S: Yaprak sayısı, Ç.S: Çıkış süresi, T.O.S: Tabla olum süresi, Çiçek S: Çiçeklenme süresi, O.S: Olgunlaşma süresi, Y.S.A: Yaş sap verimi, K.S.A: Kuru sap verimi, Y.T.A: Yaş tabla verimi, K.T.A: Kuru tabla verimi

Araştırmacıların bulmuş olduğu yaş sap verimi ve kuru sap verimi arasındaki pozitif ilişki ile bizim bulmuş olduğumuz sonuçlar ile paralellik gösterirken, yaş sap verimi ile olgunlaşma süresi arasında zıt yönde ilişki bulunmuştur. Herhangi bir özelliğin verimle olan ilişkisinde korelasyon değerinin yüksek olmasına rağmen direk etkisinin düşük olması, diğer parametrelerin dolaylı etkilerinden kaynaklandığını ve bu parametrelerinde dikkate alınması gerektiğini belirtmişlerdir [37].

Sonuç

Ülkemizde bitkisel yağ üretimi için oldukça değerli olan ayçiçeğinin tamamen doğal organik gübreler kullanılarak üretiminin yapılması insan sağlığını ve çevremizi korumak adına önemli adımlardan bir tanesidir. Birçok araştırmacının vermikompost gübresinin toprak ve bitkiler üzerindeki etkisini belirlemek için yapmış oldukları çalışmalarda, vermikompost gübre uygulamalarının toprak için gerekli olan makro ve mikro besin element içeriğini zenginleştirdiğini, toprağın fiziksel yapısını iyileştirdiğinden önemli derecede toprak düzenleyicisi ve iyileştirici özelliği bulunduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca bitkilerin çevresel, iklimsel, hastalık ve böcek zararlılarına karşı dayanımını artırdığı, çoğu bitkide verim artışının yanında ürün kalitesini artırdığı, özellikle yağ bitkilerinde yağ oranı ve kalitesinde önemli derecede iyileşme olduğunu gözlemlemişlerdir.

Bayburt ili sanayileşmenin olmadığı ve üretimin ağırlıklı olarak ahır gübresi kullanılarak yapıldığı bakir bölgelerimizden bir tanesidir. Bu durum göz önüne alınarak Bayburt ekolojik koşullarında farklı dozlarda uygulanan vermikompost gübresinin yağlık ayçiçeği çeşitlerinde bazı fenolojik ve morfolojik özellikleri üzerine etkilerini belirlemek için yapılan çalışma sonucunda; çeşitler arasında en erken çıkış, tablo olum ve olgunlaşma süresi, en yüksek yaş sap verimi, kuru sap verimi ve kuru tabla verimi Pioneer 64LE119 çeşidinden, en erken tablo olum ve çiçeklenme süresi, en yüksek yaprak sayısı ve yaş sap verimi Pioneer 64LC108 çeşidinden elde edilmiştir. Solucan gübre dozlarına göre en erken çıkış süresi, en yüksek yaş tabla verimi dekara 100 kg gübre dozunda, en erken tane dolum süresi kontrolde, en erken çiçeklenme süresi, en yüksek yaprak sayısı ve yaş sap verimi dekara 300 kg gübre dozunda, en erken olgunlaşma süresi 100 ve 400 kg gübre dozlarında, en yüksek kuru sap verimi dekara 200 kg gübre dozunda, en yüksek kuru tabla verimi dekara 400 kg gübre dozunda elde edilmiştir.

Parametreler arasında en yüksek korelasyon ilişkisi yaş tabla verimi - yaş sap verimi ve olgunlaşma süresi - tabla olum süresi arasında meydana gelirken, negatif yönde en düşük yaprak sayısı - çiçeklenme süresi ve olgunlaşma süresi - yaş sap verimi arasında meydana gelmiştir. Sonuç olarak; sap verimi verileri

dikkate alındığında 300 kg'lık vermikompost dozu ve Pioneer 64LC108 çeşidi önerilebileceği kanaatine varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma Bayburt Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu, Bayburt, Türkiye tarafından finanse edilmiş ve desteklenmiştir (Proje kodu: 2017/02-69001-07).

Kaynaklar

- [1] Arıoğlu, H. 1999. Yağ Bitkileri Yetiştirme ve Islahı. Çukurova Üniversitesi. Ziraat Fakültesi Yayınları No: 220, Adana, 204s.
- [2] Göktaş, B., Gül, V. 2018. Türkiye'de tüketicilerin yağ alışkanlıkları ve satın aldıkları markalara yönelik düşünceler. (Temizer ve Baytal). Sosyal bilimlerde yeni yönelimler-V. I Baskı. Podgorica, Montenegro. İstitüt za Geografiju, 359s.
- [3] Gürbüz, B., Kaya, M.D., Demirtola, A. 2003. Ayçiçeği Tarımı. Hasad Yayıncılık. Ankara, 100s.
- [4] Ghaffarzadeh, M. 2005. Ayçiçeği Yetiştirilmesi ve Üretimi www.pervasiz.com (Erişim 15.11.2018).
- [5] Kırımhan, S. 2005. Organik Tarım Sistemleri ve Çevre. Uğurer Tarım Kitapları Bireysel Yayınları. Ankara, 350s.
- [6] Akan, S., Yanmaz, R. 2015. Organik Gıdaların Besin Kalitesi ve İnsan Sağlığına Etkileri Yönünden Değerlendirilmesi. Doğu Karadeniz II. Organik Tarım Kongresi. 6-9 Ekim, Rize, 378-386.
- [7] Demir, H., Polat, E., Sönmez, İ. 2010. Ülkemiz İçin Yeni Bir Organik Gübre: Solucan Gübresi. Tarım Aktüel. (14). 54-60.
- [8] Erşahin, Y. 2007. Vermikompost Ürünlerinin Eldesi ve Tarımsal Üretimde Kullanım Alternatifleri. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi. 24(2). 99-107.
- [9] Azarmi, R., Giglou, M.T., Talesmikail, R.D. 2008. Influence of vermicompost on soil chemical and physical properties in tomato (*Lycopersicon esculentum*) field. African Journal of Biotechnology. 7(14). 2397-2401.
- [10] Atiyeh, R.A., Dominguez, J., Subler, S., Edwards, C.A. 2000. Changes in biochemical properties of cow manure during processing by earthworms (*Eisenia andrei*, Bouché) and the effects on seedling growth. Pedobiologia. 44 (6). 709-724.
- [11] Yourtchi, M.S., Hadi, M.H.S., Darzi, M.T. 2013. Effect of nitrogen fertilizer and vermicompost on vegetative growth, yield and NPK uptake by tuber of potato (Agriacv.). International Journal of Agriculture and Crop Sciences. 5(18). 2033-2040.

- [12] Hernandez, A., Castillo, H., Ojeda, D., Arras, A., Lopez, J., Sanchez, E. 2010. Effect of vermicompost and compost on lettuce production. Chilean Journal Of Agricultural Research. 70(4). 583-589.
- [13] Büyükfiliz, F. 2016. Vermikompost gübrelemesinin ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) bitkisinin verim ve bazı kalite parametreleri üzerine etkisi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 51s, Tekirdağ.
- [14] Maltaş, A.Ş., Tavalı, İ.E., Uz, İ., Kaplan, M., 2017. Kırmızı Baş Lahana (*Brassica Oleracea var. capitata* F. *rubra*) Yetiştiriciliğinde Vermikompost Uygulaması. Mediterranean Agricultural Sciences. 30(2). 155-161.
- [15] Singh, R., Sharma, R.R., Kumar, S., Gupta, R.K., Patil, R.T. 2008. Vermicompost substitution influences growth, physiological disorders, fruit yield and quality of strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch). Bioresource Technology. (99). 8507-8511.
- [16] Kacar, B. 2009. Toprak Analizleri (ikinci Baskı). Nobel Yayıncılık. Ankara, 466s.
- [17] Ergen, Y., Sağlam, C. 2005. Bazı Çerezlik Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Çeşitlerinin Tekirdağ Koşullarında Verim ve Verim Unsurları. Tekirdağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi. 2(3). 221-227.
- [18] Tunçtürk, M., Eryiğit, T., Yılmaz, İ. 2005. Van-Erciş Koşullarında Bazı Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Çeşitlerinin Verim ve Verim Öğelerinin Belirlenmesi Uzer'ine Bir Araştırma. Türkiye VI. Tarla Bitkileri Kongresi. 5-9 Eylül, Antalya. 41-44.
- [19] Evci, G., Pekcan, V., Yılmaz, İ.M., Kaya, Y., Şahin, İ., Cıtaç, N., Tuna, N., Ay, O., Pilash, A. 2011. Ayçiçeğinde (*Helianthus annuus* L.) yağ kalitesi ve verim öğeleri arasındaki ilişkilerin belirlenmesi. Türkiye IX. Tarla Bitkileri Kongresi. 12-15 Eylül. Bursa, 279.
- [20] Turan, Z.M. 1995. Araştırma ve Deneme Metotları. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Notları No: 62, Bursa, 121s.
- [21] Kaya, Y., Evci, G., Durak, S., Pekcan, V., Gücer, T. 2007. Determining The Relationships Between Yield And Yield Attributes İn Sunflower. Turkish Journal of Agricultural and Forestry. (31). 237-244.
- [22] Gül, V., Kara, K. 2015. Effects Of Different Nitrogen Doses On Yield And Quality Traits Of Common Sunflower (*Helianthus annuus* L.). Turkish Journal of Field crop. 20(2). 159-165.
- [23] Albayrak, Ş.N. 2014. Ekim zamanlarına göre uygulanan değişik azotlu gübre formlarının yağlık ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) çeşitlerinin verim ve verim unsurlarına etkisi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 81s, Erzurum.
- [24] Özer, H. 1999. Bazı Yağlık Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Çeşitlerinin Erzurum Ekolojik Koşullarında Adaptasyonu ve Önemli Tarımsal Özelliklerinin İncelenmesi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 43s, Erzurum.
- [25] Bange, M.P., Hammer, G.L., Rickert, K.G. 1998. Temperature And Sowing Date Affect The Linear Increase Of Sunflower Harvest İndex. Agronomy Journal. 90(3). 324-328.
- [26] Bademkiran, F., Çığ, A., Türkoğlu, N. 2018. Nergis (*Narcissus* cv. 'Royal Connection') Bitkisinin Gelişimi Üzerine Katı ve Sıvı Solucan Gübresi Dozlarının Etkileri. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi. 5(4). 676-684.
- [27] Edwards, C.A., Burrows, I. 1988. The potential of earthworm composts as plant growth media. (In: Edwards, C. A., Neuhauser, E. (eds)) Earthworms in Waste and Environmental Management. SPB Academic Press, The Hague, The Netherlands, 21-32.
- [28] Grappelli, A., Galli, E., Tomati, U. 1987. Earthworm Casting Effect On *Agaricus Bisporus* Fructification. Agrochimica. 31(4-5). 457-461.
- [29] Tomati, U., Galli, E. 1995. Earthworms, Soil Fertility And Plant Productivity. Proceedings Of The International Colloquium On Soil Zoology. Acta Zoologica Fennica. 196. 11-14.
- [30] Öztürk, F., Kızılgöç, F. 2018. Farklı Ekim Zamanlarının Bazı Ayçiçeği (*Helianthus Annuus* L.) Genotiplerinin Verim ve Verim Unsurları Üzerine Etkileri. El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi. 5(3). 749-755.
- [31] Özgödek, Z. 1993. Erzurum Ekolojik Şartlarında Yetiştirilen Bazı Çerezlik Ayçiçeği Ekotiplerinin Adaptasyonu ve Bazı Önemli Tarımsal Özelliklerinin İncelenmesi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 49 s, Erzurum.
- [32] Unger, P.W. 1980. Planting date effects on growth, yield, and oil of irrigated sunflowers. journal Agronomy. 72(6). 914-916.
- [33] Peyvast, G., Olfati, J.A., Madeni, S., Forghani, A. 2007. Effect of Vermicompost on the Growth and Yield of Spinach (*Spinacia oleracea* L.). Journal of Food Agriculture and Environment. 6(1). 132-135.
- [34] Rangarajan, A., Leonard, B., Jack, A. 2008. Cabbage transplant production using organic media on farm. (In: Proceedings of National Seminar on Sustainable Environment. N.

- Sukumaran (Napoli, Curcuruto, & Ruberto)). Bharathiar University, Coimbatore, 45-53s.
- [35] Jahan, F.N., Shahjalal, A.T.M., Paul, A.K., Mehraj, H., Uddin, A.F.M.J. 2014. Efficacy of Vermicompost and Conventional Compost on Growth and Yield of Cauliflower. Bangladesh Research Publications Journal, 10 (1). 33-38.
- [36] Adiloğlu, A., Eryılmaz, A., Açıköz, F., Adiloğlu, S., Solmaz, Y. 2015. Artan Miktarlarda Akuakültür Atığı Uygulamasının Salata (*Lactuca sativa* L. var. *crispa*) Bitkisinin Bazı Makro ve Mikro Bitki Besin Elementi İçerikleri Üzerine Etkisi. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi. 13(02). 96-101.
- [37] Kara, B., Akman, Z. 2007. Yerel buğday ekotiplerinde özelliklerarası ilişkiler ve path analizi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(3). 219-224.

Türkiye'deki Feldspat Rezervlerinde Radyoaktivite Düzeyleri

Aydan ALTIKULAÇ¹

Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Ula Ali Koçman Meslek Yüksekokulu, 48640 Muğla, Türkiye

(Alınış / Received: 29.03.2019, Kabul / Accepted: 11.11.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

K-Feldspat,
Na-Feldspat,
Radyoaktivite,
Gama spektrometre,
Radyum eşdeğer aktivite,
İç ve dış tehlike indisleri

Özet: Yer kabuğunun %60'ını oluşturan feldspat, en önemli mineral gruplarından biridir. Magmanın farklı kısımlarında değişik şekillerde bulunan bu minerallerin soğuyup kristalleşmesiyle feldspat zonları ve yatakları oluşmuştur. Özellikle seramik, porselen ve cam sanayinde olmak üzere birçok sektörde önemli bir ham madde olan feldspat rezervinin yaklaşık %14 'ü Türkiye'dedir. Bu anlamda Türkiye, dünya feldspat rezervi açısından zengin kategorisinde yer almaktadır ve önemli bir ihracat payına sahiptir. Feldspat minerali yer kabuğu kökenli olup magmatik, metamorfik ve sedimenter kayaların yapısında bulunur ve doğal radyasyon ihtiva eder. Rezerv kaynaklarının değerlendirilmesi ülke madenciliğinin öncelikli konularından olsa da konut ve iş yeri binalarının yapımında kullanılan ham maddenin içerdiği ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K ve ¹³⁷Cs izotoplarının radyoaktivite düzeylerinin bilinmesi insan sağlığı bakımından oldukça önemlidir. Bu amaçla Türkiye'nin en önemli feldspat zonlarının bulunduğu maden yataklarından (Aydın, Muğla, Manisa ve Kırşehir) alınan örneklerde radyoaktivite analizleri yapıldı. Gama Spektrometre Sistemi kullanılarak yapılan analizler neticesinde ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K ve ¹³⁷Cs radyoizotoplarına ait ortalama aktivite konsantrasyonlarının sırasıyla 11.94±3.8, 4.28±1.7, 879.26±56.3 ve 1.9±0.7 Bqkg⁻¹ olduğu tespit edildi. Bu aktivitelerden kaynaklanan radyolojik risk analizi yapıldı.

Radioactivity Levels of Feldspar Reserves in Turkey

Keywords

K-feldspar,
Na-Feldspar,
Radioactivity,
Gamma spectrometer,
Radium equivalent activity,
Internal and external hazard indices

Abstract: Feldspar, which constitutes 60% of the earth's crust, is one of the most important mineral groups. Feldspar zones and deposits are formed by cooling and crystallization of these minerals in different shapes in different parts of magma. Feldspar reserves in many sectors of an important raw material in especially ceramic, porcelain and glass industries including about 14% are in Turkey. In this sense, Turkey, is located in the rich world feldspar category in terms of reserves and has a significant share of exports. Although the evaluation of reserve resources is a priority issue of mining in the country, it is very important to know the radioactivity levels of ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K and ¹³⁷Cs isotopes contained in the raw material used in the construction of residential and business buildings. To this end, Turkey's most important zones (Aydın, Muğla, Manisa and Kırşehir) of feldspar mine using samples obtained from the bed where radioactivity analyzes were performed. As a result of the analyzes using gamma spectrometric method, the mean activity concentrations of ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K and ¹³⁷Cs radioisotopes were 11.94 ± 3.8, 4.28 ± 1.7, 879.26 ± 56.3 and 1.9 ± 0.7 Bqkg⁻¹, respectively. And then Radiological risk analysis was performed.

1. Giriş

İnsanlar yaşamları boyunca yaşadıkları ortamın jeolojik yapısına ve yaşam kalitelerine bağlı olarak sürekli bir şekilde doğal radyasyona maruz

kalmaktadır. Dünyanın başlangıcından bu yana var olan ²²⁶Ra, ²³²Th ve ⁴⁰K gibi yarı ömürleri çok uzun olan doğal radyoaktif izotoplar, yer kabuğunu oluşturan kayaç yapısında ve bazı minerallerde bulunmaktadır. Endüstride çeşitli kullanım alanları

olan bu minerallerden feldspat, başta porselen, cam ve seramik sanayi olmak üzere sabun, cila, kaynak elektrot gibi pek çok sanayi sektöründe de kullanılmaktadır [1]. Yerkabuğu kökenli bu mineralin kullanım alanının çok çeşitli ve yaygın olması nedeniyle radyoaktivite düzeylerinin bilinmesi oldukça önemlidir. Feldspatların genel formülleri $XAl(1-2)Si(3-2)O(8)$ olup, X bileşiğin durumuna göre sodyum, potasyum veya kalsiyum olabilmektedir. Feldspat minerallerine, içeriklerine bağlı olarak farklı isimler verilmektedir. Sodyumca zengin feldspat albit olarak adlandırılmaktadır. Ortoklas ve anortit terimleri ise sırasıyla potasyum ve kalsiyumca zengin feldspatları tanımlamaktadır. K_2O değeri %10'dan büyük olanlar K-feldspat, Na_2O oranı %7'den büyük olanlar Na-Feldspat olarak adlandırılır. Ülkemizde ve dünyada hammadde olarak kullanılan feldspatın içerdiği radyoaktiviteyi belirlemeye yönelik yapılan bazı araştırmalar bulunmaktadır [2-7].

Türkiye'de yapılan bir çalışmada Na-feldspat için ^{226}Ra aktivite konsantrasyonu $1.7 \pm 0.3 - 41.5 \pm 7.3$, ^{232}Th aktivite konsantrasyonu $9.0 \pm 1.1 - 66.9 \pm 5.6$ Bqkg⁻¹, ^{40}K aktivite konsantrasyonu $11.5 \pm 3.7 - 661.0 \pm 55.7$ Bqkg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Aynı çalışmada K-Feldspat için ^{226}Ra aktivite konsantrasyonu $3.4 \pm 0.6 - 27.8 \pm 2.4$ Bqkg⁻¹, ^{232}Th aktivite konsantrasyonu $0.9 \pm 0.2 - 6.3 \pm 0.9$ Bqkg⁻¹, ^{40}K aktivite konsantrasyonu $1766.0 \pm 151.5 - 3633.9 \pm 324.6$ Bqkg⁻¹ olarak ölçülmüştür [8]. Sırbistan'da feldspat örnekleri üzerinde yapılan bir araştırmada ^{226}Ra , ^{232}Th ve ^{40}K ait aktivite konsantrasyonları sırası ile $30-50$ Bqkg⁻¹, $20-30$ Bqkg⁻¹ ve $3500-4000$ Bqkg⁻¹ arasında değiştiği görülmüştür. Yine aynı çalışmada feldspat kaynaklı yıllık etkin doz değerinin 37.8 ile 43 nGy⁻¹ olduğu gösterilmiştir [9]. Mısır'da benzer bir çalışma, feldspat numunelerindeki ^{226}Ra ve ^{232}Th radyoaktivite konsantrasyonunun sırasıyla 9.5 ile 183.7 Bqkg⁻¹ arasında değiştiği, ^{40}K radyoaktivite konsantrasyonunun ise 0 ile 7894.5 Bqkg⁻¹ arasına değişen değerler aldığı gösterilmektedir [10]. Feldspat yer kabuğundaki birçok magmatik, metamorfik ve sedimanter kayaç bileşiminde önemli miktarlarda bulunur. Fakat bu kayaçların safsızlıklar içermesi nedeniyle günümüzde teknolojik açıdan oaktan çıkarıldığı gibi kullanım alanları oldukça sınırlıdır. Cevherin tenörüne, kalitesine ve özelliklerine bağlı olarak flotasyon, manyetik/elektrostatik ayırma, yoğunluğa dayalı zenginleştirme yöntemlerinin uygulanması zorunludur [11]. Feldspat ocaklarından çıkarılan örneklerin kimyasal analizi yapıldığında değişik oranlarda SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O ve K_2O bileşikler içerdiği görülür.

Demir ve titanyum mineralleri feldspatların mineralojik yapılarında bulunur ve renk verme özelliklerinden dolayı istenmeyen safsızlıklar olarak nitelendirilirler. Feldspat cevherlerinde gözlenen başlıca safsızlıklar, titanyum mineralleri olarak rutil ve sfen, demir oksitler olarak garnet, hematit,

hornblend, turmalin, biyotit ve muskovit gibi minerallerdir. Bu minerallerin miktarı referans değerlerin üzerinde ise cam ve seramiğin kalitesi düşmekte ve buna bağlı olarak renk değişimleri olmaktadır [12-14]. Feldspatın cam, seramik ve çini üretiminde kullanılabilmesi için Na_2O içeriğinin minimum %7, beyaz seramik eşya üretiminde kullanılabilmesi için de K_2O miktarının %10 olması ve Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi renk yapıcı oksitlerinde oldukça düşük oranında olması gerekmektedir [15-17].

Yüksek kalitede porselen ve cam üretilmek isteniyorsa Fe_2O_3 ve TiO_2 miktarlarının %0.5 ve %0.05'ten az olmalıdır. Seramik sanayinde ise yüksek tenörlü potasyum feldspat kullanılır. Çünkü artan sıcaklıkla çok az bir değişime gösterir, böylece pişme esnasında seramiğin şekil bozulmalarına karşı mukavemeti temin edilir [18]. Türkiye'nin batısındaki feldspat cevherleri çoğunlukla albit cevherleridir. Bu cevherlerin önemli bir bölümü ise asıl safsızlık olarak sadece titanyum ve nispeten düşük seviyelerde demirli mineralleri içermektedir. En önemli ve kaliteli albit (Na-Feldspat) yatakları Batı Anadolu'da; Çine-Milas-Yatağan-Bozdoğan yöresinde bulunan ve üretim yapılan yataklardır. Bu yatakların önemi; rezerv açısından zenginliği, kalitesi, limana ve tüketim alanlarına olan yakınlığıdır [19-20]. Manisa-Demirci 'de bulunan maden ocakları karışık, sodyum (Na) ve potasyum (K) feldspat rezervlerine sahiptir. Kırşehir Masifi ayrıca çok önemli potasyum feldspat potansiyeline sahiptir [21-24].

Bu çalışmada Türkiye'de yaygın olarak bulunan ve önemli bir endüstriyel hammadde olan feldspat minerallerinde radyoaktivite düzeylerinin belirlenmesi amaçlandı ve bu amaç doğrultusunda Çine-Milas-Yatağan-Bozdoğan, Manisa, Kırşehir yöresinde bulunan 8 şirketin farklı maden ocaklarından, analiz edilmek üzere 22 tane feldspat örneği (tüvenan) temin edildi. Radyoaktivite analizlerinde Gama Spektrometre Sistemi kullanıldı.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada numunelerin alındığı maden ocaklarının bulunduğu şehirler Şekil 1'de gösterilmektedir. Ölçümlerde ORTEC firmasının 905-4 (3"x3") model NaI(Tl) sodyum iyodür sintilasyon dedektörlü Gama Spektrometre Sistemi kullanıldı. Sistemin çözünürlüğü, $0.5 MeV$ 'de %2, $2 MeV$ 'de ise %1.3 (10 cm uzaklıkta $1 \mu Ci$ ^{137}Cs için)'dir. Dedektörün Al kabının kalınlığı $0.5 mm$ 'dir. Her bir örnek öğütme makinesinde toz haline getirildikten sonra $0.5 \mu m$ 'lik eleklerden geçirilerek açık havada bekletilmek suretiyle nemleri uçuruldu. Ardından 100 santigrat derecelik etüvde 24 saat kurutuldu. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra örnekler darası alınmış $6 \times 5 cm$ 'lik standart numune kaplarına konuldu. O günün tarihi ve ilgili örneğin kütlesi kaydedilerek o örneğe ait etiket oluşturuldu. Sızdırmazlığı sağlamak için her bir kabın ağzı

parafilmle sıkıca sarıldı. ^{226}Ra ve ^{222}Rn arasındaki kalıcı dengenin sağlanması için yaklaşık bir ay beklendi, bu süre sonunda NaI(Tl) dedektörlü gama spektrometre sisteminde her bir örnek için yaklaşık 80.000 sayım alınarak ilgili örneğe ait gama spektrumu elde edildi. Scintivision programı kullanılarak spektrumlar analiz edildi.



Şekil 1. Numunelerin alındığı ocakların bulunduğu şehirler

2.1. Gama spektrometresinin kalibrasyonu

Çalışmamızda enerji kalibrasyonu için gama enerjileri bilinen karışık noktasal (^{60}Co - ^{137}Cs) kaynak kullanılmıştır. Noktasal standart kaynak, spektrometrede enerjileri bilinen fotopikler oluşuncaya kadar sayılıp ve bu fotopiklerin orta noktalarına karşılık gelen kanal numarası tespit edilerek kaydedildi. Bu şekilde çok kanallı analizör'ün (MCA) tüm kanalları kalibre edildi.

Çözünürlük tam enerji pikinin yarı maksimumdaki tam genişliği olarak tanımlanan (FWHM) pikin genişliği ile tespit edilir. Sistemin ayırma gücü yani çözünürlüğü enerji kalibrasyonu yapıldıktan sonra kontrol edilir.

Verim, sayım sisteminin radyasyonu algılayabilme yeteneğinin ölçüsüdür. Aktivite ile ilgili enerjideki pik verimi doğru orantılıdır. Eş enerjisindeki tam enerji pik verimi (ϵ), ilgili enerjiyi kapsayan radyoizotop ya da izotopları içeren aktivitesi bilinen standart referans kaynaklar kullanılarak yapılır.

Spektrumda kanal numarasına karşılık gelen enerji, spektrum sayım hızı ve aktivitesinin Bq cinsinden hesaplanmasını sağlayan verim kalibrasyonu Scintivision programı kullanımı ile yapıldı.

Sistemin kalibrasyonu için gama enerjileri bilinen ve ölçüm yapılan numuneler ile aynı geometriye sahip kaplarda bulunan standart, IAEA (Uluslararası Atom Enerji Kurumu) referanslı RGU-1 Uranyum, RGTh-1 Toryum, RGK-1 Potasyum kaynaklar kullanıldı. Scintivision programının interpolative, lineer, kuadratik ve polinomal olmak üzere dört farklı fit tipi vardır. Verim kalibrasyon için elde edilen veriler, polinomal eğriye uydurularak kalibrasyon eğrisi elde edilmiş ve verim kalibrasyon grafiği çizilerek, grafiğe ait enerji verim denklemi elde edilmiştir. Bu denklem kullanılarak aktivite hesaplanabilir. Bunun yanı sıra

farklı paket programlar kullanılarak da aktivite hesabı yapılabilmektedir. Bu çalışmada aktivite hesabı için Scintivision programı kullanıldı. El ile yapılan hesaplama sonuçları ile Scintivision programını kullanarak elde edilen sonuçların uyumlu olduğu görüldü. Programın avantajlarından biri de kalibrasyon için kullanım kolaylığıdır. Bunun yanı sıra aynı anda farklı spektrumları görüntüleme imkanı sağlamaktadır.

2.2. Gama spektrometrik ölçümler

2.2.1. Ölçülebilir minimum aktivite

Ölçülebilir minimum aktivite (ÖMA), belirli koşullar altında ölçüm sisteminin tespit etme kapasitesini ifade etmek için kullanılan bir terimdir [25]. ÖMA Denklem 1 kullanılarak hesaplanabilir.

$$\text{ÖMA} = \frac{4.66\sqrt{\text{Doğal Fon Sayımı}}}{t \times Y \times m \times \epsilon} \quad (1)$$

Burada; Doğal Fon Sayımı, taban sayım değerini, t , sayım süresini, Y , bolluk, m , kütle ve ϵ , fotopik verimini ifade etmektedir.

2.2.2. Aktivite ölçümü

^{226}Ra , ^{232}Th ve radyoizotopları çok uzun yarı ömürlü ve doğadaki konsantrasyonları çok düşük olduğu için günümüz gama spektrometrik yöntemle radyoaktivitelerinin tespiti zor olduğundan bu izotoplara ait radyoaktivite hesabı yapılırken ^{226}Ra , ^{232}Th ve serilerindeki bozunma ürünlerinin spektrumda oluşturduğu fotopiklerden faydalanılır. Bu çalışmada ^{226}Ra radyoaktivite konsantrasyonu için ^{214}Bi 'un 1760 keV'deki fotopiki, ^{232}Th radyoaktivite konsantrasyonu için ^{208}Tl 'un 2615 keV enerjili fotopiki kullanıldı. ^{40}K radyoizotopuna ait radyoaktivite 1460 keV enerjili fotopik kullanılarak elde edildi [26]. Doğal olarak bulunmayan, fisyon ürünü olan ^{137}Cs 'un radyoaktivite konsantrasyonu ise bu izotopa özgü 662 keV enerjili fotopiki kullanılarak belirlendi. Analiz yapılan örneklerde ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K ve ^{137}Cs izotoplarına ait radyoaktivite değerleri Tablo 1'de gösterilmektedir.

2.3. Hesaplanan radyolojik parametreler

2.3.1. Radyum eşdeğer aktivitesi

Uranyum bozunum serisinden gelen radyum, toryum ve potasyumdan kaynaklanan radyoaktiviteyi karşılaştırmak için kullanılan yaygın bir diğer parametre radyum eşdeğeridir. Radyum eşdeğer aktivitesi Denklem 2 kullanılarak hesaplandı [27].

$$R_{a_{eq}} = C_{Ra} + 1.423C_{Th} + 0.077C_K \quad (2)$$

Burada 0.92 nGyh⁻¹/Bqkg⁻¹, 1.1 nGyh⁻¹/Bqkg⁻¹ ve 0.08 nGyh⁻¹/Bqkg⁻¹ sırasıyla ^{226}Ra , ^{232}Th ve ^{40}K için

doz hızı dönüşüm katsayılarıdır. C_{Ra} , C_{Th} ve C_K yapı malzemelerindeki, ^{226}Ra , ^{232}Th ve ^{40}K radyoizotoplarının $Bqkg^{-1}$ cinsinden radyoaktivite konsantrasyonlarıdır.

Tablo 1. Feldspat örneklerinin ölçülen aktivite değerleri

Ö.No	^{226}Ra ($Bqkg^{-1}$)	^{232}Th ($Bqkg^{-1}$)	^{40}K ($Bqkg^{-1}$)	^{137}Cs ($Bqkg^{-1}$)
F-1	<2.5	<2.2	1249.6±83.9	<2.1
F-2	11.9±3.9	<1.0	708.2±50.0	<2.2
F-3	<2.5	<1.0	680.1±49.1	<2.2
F-4	18.9±2.6	18.5±2	625.3±44.5	<1.8
F-5	19.7±2.2	<8.7	596.7±42.7	<1.8
F-6	16.0±2.3	<1.9	601.5±43.1	<1.9
F-7	17.4±2.6	<9.5	680.9±49.5	<2.0
F-8	<2.3	<2.0	636.7±45.4	<1.9
F-9	20.6±2.7	<1.0	1471.4±98.4	<2.3
F-10	85.2±3.0	<2.2	1604.3±106.6	<2.4
F-11	41.2±3.7	<8.4	1750.7±115.6	<2.1
F-12	<2.4	<2.2	704.5±18.4	<2.2
F-13	<2.4	<1.0	796.2±85.7	<2.2
F-14	<1.6	<1.5	452.6±33.4	<1.4
F-15	<1.6	<1.5	467.2±34.3	<1.5
F-16	<1.6	<5.5	420.2±31.0	<1.4
F-17	<2.0	<1.9	622.0±44.5	<2.2
F-18	<2.6	<9.0	685.2±49.7	<2.3
F-19	<2.4	<9.7	628.6±45.6	<2.1
F-20	<2.8	<1.0	649.1±57.7	<2.3
F-21	<2.8	<2.5	2653.7±174	<2.4
F-22	<2.3	<2.1	659.1±4	<2.0
Ortalama	11.94±3.8	28.0±1.7	879.2±5 6.3	1.9±0.7

<# Dedektör tarafından ölçülebilen minimum aktivite değeri

2.3.2. Soğurulan gama doz hızı (ADR)

Toprakta bulunan ^{226}Ra , ^{232}Th ve ^{40}K radyoizotoplarından kaynaklanan, yüzeyden 1 m yükseklikte soğurulan doz değeri Denklem 3 kullanılarak hesaplandı.

$$ADR (nGyh - 1) = 0.92C_{Ra} + 1.1C_{Th} + 0.08C_K \quad (3)$$

Burada 0.92 nGyh⁻¹/Bqkg⁻¹, 1.1 nGyh⁻¹/Bqkg⁻¹ ve 0.08 nGyh⁻¹/Bqkg⁻¹ sırasıyla ^{226}Ra , ^{232}Th ve ^{40}K için doz hızı dönüşüm katsayılarıdır.

2.3.3. Yıllık etkin doz (AED)

Etkin doz değeri, soğurulan doz için dönüşüm katsayısı 0.7 SvGy⁻¹ ve dış ortamda maruz kalma faktörü 0.2 dikkate alınarak etkin doz aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı [28].

$$AED (mSvy - 1) ADR \times 8760 \times 0.2 \times 0.7 \times 10^{-6} \quad (4)$$

2.3.4. Dış ve iç tehlike indisleri

Tehlike indisleri gama radyasyon tehlikesini belirlemek için uranyum bozunum serisinde ^{226}Ra , toryum bozunum serisinde ^{232}Th ve ^{40}K radyoaktivite konsantrasyonları kullanılarak hesaplanır. Bina yapımında kullanılan yapı malzemeleri için dış tehlike indisi (I_y) Denklem 5 kullanılarak hesaplandı [29].

$$I_y = \frac{C_{Th}}{200} + \frac{C_{Ra}}{300} + \frac{C_K}{3000} \quad (5)$$

^{222}Rn gazının solunmasından kaynaklanan ilave alfa radyasyonunun değerlendirilmesi için iç tehlike indisi (I_α) Denklem 6 kullanılarak hesaplandı [30].

$$I_\alpha = \frac{C_{Ra}}{200} \quad (6)$$

Burada, C_{Ra} yapı malzemelerindeki ^{226}Ra 'nın $Bqkg^{-1}$ cinsinden aktivite derişimi ve ortamda radyolojik riskin olmaması için I_α değerinin 1'den küçük olması şarttır.

Hesaplanan radyolojik parametreler Tablo 3'de gösterilmektedir.

Tablo 2. Doz ölçütünün kontrolüne yönelik aktivite derişim indisi değerleri

Doz değeri	0.3 mSvy ⁻¹	1 mSvy ⁻¹
Yapısal malzemeler (beton, tuğla, vb)	$I_y \leq 0.5$	$I_y \leq 1$
Yüzeysel olarak ve sınırlı kullanılan malz. (kiremit, vb)	$I_y \leq 2$	$I_y \leq 2$

Tablo 3. Hesaplanan radyolojik parametreler

Ö.No	R_{aeq} Bqkg ⁻¹	ADR nGyh ⁻¹	AED mSvy ⁻¹	I_y	I_α
F-1	101.8	104.6	0.12	0.43	0.01
F-2	67.8	68.7	0.08	0.28	0.06
F-3	56.2	57.8	0.07	0.24	0.01
F-4	93.3	87.7	0.10	0.36	0.09
F-5	78.0	75.4	0.09	0.30	0.10
F-6	65.0	64.9	0.07	0.26	0.08
F-7	83.3	80.9	0.09	0.33	0.09
F-8	54.1	55.2	0.06	0.22	0.01
F-9	135.3	137.7	0.16	0.56	0.10
F-10	135.3	209.1	0.25	0.82	0.47
F-11	211.8	187.2	0.22	0.76	0.53
F-12	59.7	60.9	0.07	0.25	0.01
F-13	65.1	67.0	0.08	0.27	0.01
F-14	38.6	39.3	0.04	0.16	0.01
F-15	39.7	40.4	0.04	0.16	0.01
F-16	41.7	41.1	0.05	0.17	0.01
F-17	52.5	53.6	0.06	0.22	0.01
F-18	68.6	67.1	0.08	0.28	0.01
F-19	64.6	63.1	0.07	0.26	0.01
F-20	54.2	55.6	0.06	0.23	0.01
F-21	56.3	57.1	0.07	0.23	0.01
F-22	79.0	61.8	0.09	0.27	0.03

3. Bulgular

Analiz edilen örneklerde ^{40}K 'nin radyoaktivite değeri 420.2 ± 31.0 ile 2653.7 ± 174.1 Bqkg⁻¹ arasında değişmektedir. Tablo 1'de görüldüğü gibi ^{226}Ra 'un radyoaktivite değerinin F-2, F-4, F-5, F-6, F-7, F-9, F-10 ve F-11 kodlu örneklerde 11.9 ± 3.9 ile 85.2 ± 3.0 Bqkg⁻¹ değerleri arasında değiştiği görülmektedir. Diğer örneklerde ^{226}Ra 'un radyoaktivite değeri ölçülebilir minimum aktivite değerinden daha küçük olduğundan dedektör tarafından tespit edilemeyip ölçülebilir minimum aktivite değerleri yazıldı. F-4 kodlu numunede ^{232}Th 'nin radyoaktivite değeri 18.5 ± 2.1 Bqkg⁻¹ olarak belirlenirken diğer örneklerde aktivite tespit edilemeyip, ölçülebilir minimum

aktivite değerleri yazıldı. Çalışılan örneklerde ^{137}Cs radyoaktivitesi ölçülebilir minimum aktivite değerinden daha küçük olduğundan dedektör tarafından tespit edilemeyip ölçülebilir minimum aktivite değerleri yazıldı. UNSCEAR (Amerika Birleşik Devletleri Radyasyon Korunması ve Ölçümü Milli Komitesi) 2000 raporunda ^{226}Ra , ^{232}Th ve ^{40}K için özgü aktivitelerinin dünya ortalaması sırasıyla 32 Bqkg⁻¹, 45 Bqkg⁻¹ ve 420 Bqkg⁻¹ olarak verilmiştir [31]. Deney sonuçlarımızla bu değerler kıyaslandığında ^{226}Ra radyoaktivitesinin F-10 ve F-11 örneklerinde dünya ortalamasının üzerinde olduğu, ^{232}Th radyoaktivitesinin ise ortalama radyoaktivite değerinden çok daha küçük olduğu gözlemlendi. ^{40}K radyoaktivitesinin ise F-14, F-15, F-16 hariç tümünde, özellikle de K-feldspat örneklerinde kimyasal bileşiminden dolayı ortalamasının üzerindedir. Na-feldspat örneklerindeki ^{40}K radyoaktivitesinin ortalama yakın değerde olduğu söylenebilir. Belirlenen radyoaktivite değerleri kullanılarak hesaplanan radyolojik parametreler Tablo 3'de gösterilmektedir.

Tablo 3 incelendiğinde eşdeğer radyum aktivite derişiminin 38.6 ile 211.8 Bqkg⁻¹ arasında değişen değerler aldığı görülmektedir. OECD-NEA (Ekonomik ve İşbirliği Kalkınma Örgütü- Nükleer Enerji Ajansı) tarafından 1979 yılında yayımlanan raporda, ev ve işyeri binalarında kalıcı olarak kullanılmak amacıyla üretilen malzemelerde, eşdeğer radyum aktivite derişimi için, müsaade edilen en büyük değeri 370 Bq kg⁻¹ olarak belirlenmiştir [32].

UNSCEAR 2000 raporuna göre yer kabuğunda bulunan radyoizotoplardan kaynaklanan ve dış ışınlanmanın sebep olduğu yapı içi soğurulmuş gama dozu dünya ortalaması 84 nGyh⁻¹ (40 - 200 nGyh⁻¹) olarak verilmiştir. TAEK (Türk Atom Enerjisi Kurumu) 2008 raporunda yapı malzemesi olarak kullanılan malzemelerden iç ışınlanma yoluyla insanların alabileceği yıllık etkin doz oranı, 0.3 mSvy⁻¹ ile 1 mSvy⁻¹ arasında sınırlandırılmıştır [33]. Elde edilen radyolojik parametreler incelendiğinde, radyum eşdeğer aktivitesi, yapı içi soğurulmuş gama dozu ve yıllık etkin doz değerlerinin dünya ortalamasının altında olduğu tespit edildi. Tablo 2 incelendiğinde hesap edilen dış ve iç aktivite indis değerlerinin müsaade edilen değerlerden küçük olduğu görülmektedir.

4. Sonuç ve Tartışma

Cam seramik ve porselen sektöründe önemli bir endüstriyel hammadde olan feldspat minerali ticari anlamda ön planda olup zenginleştirilmesine yönelik pek çok çalışma bulunmaktadır. Buna karşın yer kabuğu kökenli feldspat rezervlerinin radyoaktivite düzeylerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar ülkemizde oldukça sınırlıdır. Bu çalışmada endüstriyel hammadde olarak kullanılan ve kaliteli feldspat rezervlerinin olduğu bilinen farklı maden

ocaklarından temin edilen 22 tane feldspat örneği gama spektrometrik yöntem ile analiz edildi. Analiz edilen örneklerde ^{226}Ra ortalama radyoaktivite konsantrasyonunun 11.94 Bqkg⁻¹, ^{232}Th ortalama radyoaktivite konsantrasyonunun 28.0 Bqkg⁻¹ ve ^{40}K ortalama radyoaktivite konsantrasyonunun 879.2 Bqkg⁻¹ olduğu tespit edildi. UNSCEAR 2000 raporuna göre, ^{226}Ra , ^{232}Th ve ^{40}K için spesifik aktivitelerinin dünya ortalaması sırasıyla 35 Bqkg⁻¹, 30 Bqkg⁻¹ ve 400 Bqkg⁻¹ olarak verilmiştir. Bu veriler dikkate alındığında ^{226}Ra ve ^{232}Th radyoaktivite konsantrasyonlarının referans değerinin çok altında olduğu söylenebilir. Yapılan deneyler feldspat rezervlerinin yoğun bir şekilde ^{40}K radyoaktif izotopu içerdiğini göstermekte ve bu sonucun o bölgenin kayaç yapısıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Tablo 2 incelendiğinde hesaplanan dış ve iç aktivite indis değerlerinin müsaade edilen değerlerden küçük olduğu görülmektedir. Nitekim literatür ile bu çalışmada elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde feldspatik oluşumların yapısında yoğun bir şekilde ^{40}K radyoaktif izotopun varlığı kesinlik kazanmaktadır. Elde edilen ^{226}Ra ve ^{232}Th radyoaktivite konsantrasyonlarının referans değerinin çok altında olması nedeniyle Türkiye'deki feldspat rezervlerinin kaliteli olduğunu söylenebilir ve bu konuda araştırmalar yapılması gerektiği dikkate alınmalıdır. Ayrıca bu araştırma ile analiz edilen feldspatın, cam ve seramik ve porselen sektöründe yapı malzemesi olarak kullanılabileceği bir kez daha kanıtlandı.

Kaynakça

- [1] Kulaksız, S., Özçelik, Y. 1997. Türkiye ve Dünya'da Feldspat Üretimi -Fiyat Değişimi ve Politikası, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 40-50.
- [2] Turhan, Ş., Temirci, A.T., Kurnaz, A., Altıkulaç, A., Gören, E., Karataşlı, M., Kırışık, R., Hançerlioğulları, A. 2018. Natural Radiation Exposure and Radon Exhalation Rate of Building Materials Used in Turkey. Nuclear Technology and Radiation Protection, 33(2) 159-166.
- [3] Akkurt, I., Akyıldırım, H., Mavi, B., Kilincarslan, S., Basyigit, C., 2010. Gamma-ray shielding properties of concrete including barite at different energies. Progress in Nuclear Energy, 52(7), 620-623.
- [4] Mavi, B., Akkurt, I., 2010. Natural radioactivity and radiation hazards in some building materials used in Isparta, Turkey. Radiation Physics and Chemistry, 79(9), 933-937.
- [5] Günoğlu, K., Akkurt, I., 2011, December. Radiation Shielding Properties of Some Marbles in Turkey. In AIP Conference Proceedings 1400(1), 502-507.
- [6] Uyanık, N.A., Uyanık, O., Gür, F., Aydın, İ., 2013. Natural radioactivity of bricks and brick material in the Salihli-Turgutlu area of Turkey. Environmental earth sciences, 68(2), 499-506.

- [7] Tufan, M.Ç., Dişci, T., 2013. Natural radioactivity measurements in building materials used in Samsun, Turkey. *Radiation protection dosimetry*, 156(1), 87-92.
- [8] Turhan, Ş., Arıkan, I.H., Demirel, H., Güngör, N., 2011. Radiometric analysis of raw materials and end products in the Turkish ceramics industry. *Radiation Physics and Chemistry*, 80(5), 620-625.
- [9] Todorovic, N., Bikit, I., Krmar, M., Mrdja, D., Hansman, J., Nikolov, J., Forkapic, S., Veskovc, M., Bikit, K., Jakonic, I., 2015. Natural radioactivity in raw materials used in building industry in Serbia. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(2), 705-716.
- [10] El-Dine, N.W., El-Shershaby, A., Afifi, S., Sroor, A., Samir, E., 2011. Natural radioactivity and Rare Earth elements in feldspar samples, Central Eastern desert, Egypt. *Applied Radiation and Isotopes*, 69(5), 803-807.
- [11] Maden Mühendisleri Odası, 2018 Feldspar Raporu <http://www.maden.org.tr/ek.pdf> (Erişim tarihi: 15 Ağustos 2018).
- [12] Hacifazlıoğlu, H., Kursun, I., Terzi, M., 2012. Beneficiation of low-grade feldspar ore using cyclojet flotation cell, conventional cell and magnetic separator. *Physicochemical problems of mineral processing*, 48(2), 381-392.
- [13] Kursun, I., Ipekoglu, B. 1997. Concentration of Potassium Feldspars From Granite and Syenite Rocks. 5th Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology. 6-9 May, Argentina, 61-64.
- [14] Kursun I., Ipekoglu B. 2000, Recovery of Potassium Feldspars From Granite and Syenite Rocks in Turkey. *The Arabian Journal For Science and Engineering*, 25 (2) 205-211.
- [15] Bayraktar, I., Ersayın, S., Gulsoy, O. Y. 1997. Upgrading Titanium Bearing Na-Feldspar by Flotation using Sulphonates, Succinamate and Soaps of Vegetable Oils. *Minerals Engineering*, 1(12), 1363-1374.
- [16] Lewicka, E. 2010. Conditions of the feldspathic raw materials supply from domestic and foreign sources in Poland. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*. 26(4), 5-8.
- [17] Deniz, K., Kadioğlu, Y.K., 2018. Nefelin siyenitlerin seramik sanayinde kullanılma potansiyeli: Buzlukdağ örneği. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 24(6), 1209-1219.
- [18] Kursun, I. 2010, Determination of Flocculation, Adsorption Desorption Characteristics of Na-Feldspar Concentrate with Different Polymers. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 44, 126-141.
- [19] Burat, F. 2017. Feldspat Cevherinin Flotasyon ile Zenginleştirilmesinde Tane Boyutu Değişiminin Etkisi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(3), 205-216.
- [20] Seyrankaya, A., 2003. Muğla-Milas Bölgesi Albit Cevherinden Ağır Minerallerin Flotasyon İle Uzaklaştırılması. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5(3), 171-180.
- [21] TMMOB. 2007. Stratejik Araştırmalar Merkezi Çalışmaları Feldspat Raporu.
- [22] Temizel, İ., Yazar, A.E., Arsalan, M., Kaygusuz, A., Aslan, Z. 2018. Gököy Yöresi (Ordu, KD Türkiye) Eosen Yaşlı I-tipi Şoşonitik Plütonların Mineral Kimyası, Tüm-Kayaç Jeokimyası ve Petrolojisi. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*. 157, 123-155.
- [23] Hızal, M. 1997. Potasyum Feldspatların Dünü, Bugünü ve Yarını, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 31-39.
- [24] Çelik, MY., Denizhan, T. 2016. Kınık- Dinar (Afyonkarahisar) Traktlerinin K-Feldspat Potansiyelinin İncelemesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*. 16(2016), 747-758.
- [25] IAEA, 1989. Measurement of Radionuclides in Food and Environment; A Guidebook, Technical Reports Series No. 295. Vienna.
- [26] Akkurt, I., Günoğlu, K., 2014. Natural radioactivity measurements and radiation dose estimation in some sedimentary rock samples in Turkey. *Science and Technology of Nuclear Installations*, 2014.
- [27] Beretka, J., Mathew, P. J., 1985. Natural Radioactivity of Australian Building Materials Industrial Wastes and by-Products. *Health Physics*, 48, 87-95.
- [28] Markkanen, M., 1995. Radiation Dose Assessments for Materials with Elevated Natural Radioactivity, Helsinki, ISBN 951,712-079.
- [29] Krieger, R. 1981. Radioactivity of Construction Materials. *Betonwerk Fertigteile Technology*, 47, 468-473.
- [30] Trevisi, R., Risica, S., D'Alessandro, M., Paradiso, D., Nuccetelli, C. 2012. Natural Radioactivity in Building Materials in The European Union: a Database and an Estimate of Radiological Significance. *Journal of Environmental Radioactivity*, 10, 11-20.
- [31] UNSCEAR 2000 Report, United Nations Scientific Committee on The Effects of Atomic Radiation, Sources Effects and Risk of Ionizing Radiations New York.
- [32] NEA- OECD, 1979. Exposure to radiation from natural radioactivity in building materials. Report by Group of Experts of the OECD Nuclear Energy Agency (NEA), Paris.
- [33] TAEK 2008, Türkiyede Kullanılan Yapı Malzemelerindeki Doğal Radyoaktiviteden Kaynaklanan Radyasyon Dozunun Değerlendirilmesi, Teknik Rapor.

SIP Diyalog Analitiği ve Ses Kaydı Ayırıştırılması Modeli

Adnan OZSOY*¹, Fatih ÖZDEMİR², Çağdaş KOPUZ²

¹Hacettepe Üniversitesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0302-3721>)

²NETGSM İletişim ve Bilgi. Tek. A.Ş., AR-GE Birimi, Ankara, Türkiye
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0292-3602>, <https://orcid.org/0000-0002-3608-3747>)

(Alınış / Received: 18.06.2019, Kabul / Accepted: 30.10.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Telekomünikasyon,
VoIP,
Ses kaydı ayırıştırılması,
SIP diyalog analitiği

Özet: VoIP ve internet teknolojisindeki gelişmeler ve sunduğu avantajlar nedeniyle, internet üzerinden iletişim çok yaygın hale gelmiştir. Mevcutta kullanılan VoIP birimlerinin özellikle ses kayıt gibi I/O ağırlıklı işlemler sırasında o anki iletişim akışında duraklamalar ve bozulmalara neden olması nedeniyle, iletişimin I/O ağırlıklı işlemler düşünülerek yeniden tasarlanması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bu yayında iletişimin kayıt altına alınması ve ileride kullanıcıya ayrı bir döküm olarak sunulması üzerine karşılaşılan ölçekleme yetersizliklerinin çözümü üzerine bir model sunulmaktadır. İletişimin gerçekleştiği sunucu üzerinde iletişim ile beraber yapılan ses kaydında karşılaşılan sorunlar nedeniyle ortam ağ geçidi trafiğini yansıtmaya yöntemi ile başka bir sunucuya alınması ve analiz edilerek ses kaydının hangi kiracıya ve kime ait olduğunun tespit edilip eşleştirilerek kayıt edilmesi, ses formatı dönüşümünün yapılması ve kullanıcı ara yüzünden dinlenebilmesi yayın kapsamında incelenmiştir. Ayrıca birden çok işleyiciye adaptif olarak ölçeklenmesine imkan veren bir mimari sunulmuştur. Sunulan modelin programlanması ve işletilmesi sonucu aynı anda işlenebilen görüşme sayısında 5,33 kata kadar bir iyileştirme elde edilmiş, kayıt işlemlerinde yatay ölçekleme sağlanabilmiştir.

SIP Dialogue Analytics and Voice Record Decomposition Model

Keywords

Telecommunication,
VoIP,
Voice record decomposition,
SIP dialogue analytics

Abstract: Due to the advancements in VoIP and internet technology and the advantages they offer, communication over the internet is adopted widespread. Due to the fact that the VoIP units used in the current process cause interruptions and distortions in the communication flow during the I/O-weighted operations such as voice recording, the necessity of redesigning the communication with I/O-weighted operations has been emerged. In this publication, a model is presented on the solution of scaling deficiencies encountered upon recording the communication and presenting it later as a separate casting to the user. Due to the problems encountered in the recording of the communication on the same server where the communication is processed as well, forwarding to another server with the method of packet mirroring is studied. Furthermore, analysis of the voice recording to identify the tenant which the recording belongs to, matching the continuous call information, recording the call and converting to appropriate audio format are also shown. The proposed model offers an architecture that allows adaptive scaling to multiple processors. As a result of the presented model, an improvement of up to 5.33 times more number of simultaneous calls which leads to horizontal scaling among call recording processes is achieved.

1. Giriş

İnternetin çokça yaygınlaşması, iletilebilen verinin yüksek seviyelere çıkması ve internet üzerinde maliyet olarak daha ucuza karşılanabilmesi gibi nedenlerden dolayı günlük hayatta kullandığımız birçok teknoloji internet ortamına aktarılmaktadır. Bunlardan bir tanesi de telefon görüşmeleridir. İnternet protokolleri üzerinden ses

(Voice Over Internet Protocol-VoIP) olarak adlandırılan bu teknolojiye ses verisi internet üzerinden gönderilmektedir. Hali hazırda internetin hemen hemen her yerde olması sonucu kullanışlı ve ucuz olan bu teknoloji çok hızlı bir şekilde yaygınlaşmaktadır. Özellikle çok fazla sayıda kullanıcı barındıran ve yüksek iletişim ihtiyaçları bulunan şirketler düzeyinde VoIP teknolojisi çok fazla tercih

edilmektedir. Bu denli yaygın kullanımı VoIP için de klasik telefon şebekelerinde olan santral ve diğer destekleyici ürünlerin gelişimini zorunlu kılmıştır.

VoIP alanında destekleyici ürünlerden bir tanesi de son zamanlarda önemi çokça artan VoIP üzerinde gerçekleştirilen iletişimin ses olarak kayıt altına alınması işlemidir. Kayıt altına alınan görüşmeler birçok alanda kullanılabilir. Örnek vermek gerekirse, yaşanan sorunların takibi açısından ses kayıtları geriye dönük belge niteliği taşımakta, yeni işe alınan kişilerin eğitimi açısından eski kayıtlar üzerinden eğitilmesi sağlanmakta, müşteriler ile iletişimde müşteri tercihlerinin belirlenmesi ve yönlendirme teknikleri açısından içerik analizi yapmak gibi birçok konuda iletişim kayıtları kullanılabilir. Bu nedenle son yıllarda iletişimin kayıt altına alınması büyük önem arz etmekte ve hızlı bir şekilde bu alandaki ihtiyaçlar artmaktadır.

Değerlendirilen mevcut sistemlerde konuşma anında bağdaşmayı yapan sistem üzerinden ses kaydı alınması performans (Disk giriş/çıkış (I/O)) konusunda olumsuz etki yaratmaktadır. Sayısal olarak sistemin limitlerine ulaşılması nedeniyle mevcut sistemde kayıt işlemi uygulanan çağrılarda sorunsuz anlık çağrı sayısı düşük seviyelerde kalabilmektedir. Bu işlem ayrıca sesli menüden (anons, bekleme müziği vb.) dinletilen seslerin kalitesini de olumsuz açıdan etkileyebilmektedir. Santralin üzerinde aynı anda gerçekleşen çağrılarının tümünün aynı zamanda sunucu tarafından belli parçalarla işlenmemiş (RAW) formattan Waveform Audio File (WAV) formata çevrilerek kaydedilmektedir. Aynı zamanda santrale gelen yeni çağrılara dinletilen ses kayıtları disk üzerinden eş zamanlı olarak oynatılmaktadır. Sunucu üzerinde bulunan disklerin performansı yetmemekte ve ses kaydı dinletme olayına yeterli kaynağı ayıramamaktadır. Dinleyen kişi tarafında bu durum ses kesintisi olarak kendini göstermektedir.

Bu yayında santral üzerinden yapılacak iletişim faaliyetlerine ilave olarak birçok kullanıcıda ve şirkette ihtiyaç olan, iletişimin kayıt altına alınması ve ileride kullanıcıya ayrı bir döküm olarak sunulması üzerine karşılaşılan ölçekleme yetersizliklerinin çözümü üzerine bir model sunulmaktadır. Bu kapsamda sunulan modelde çok kiracılı bir santral yapısında ortam ağ geçidi trafğini yansıtmaya yöntemi ile başka bir sunucuya alınması ve analiz edilerek ses kaydının hangi kiracıya ve kime ait olduğunun Session Initiation Protocol (Oturma Başlatma Protokolü - SIP) ve Session Description Protocol (Oturma Tanımlama Protokolü - SDP) diyaloglarından tespit edilip Real-time Transport Protocol (Gerçek Zamanlı İletişim Protokolü - RTP) ile eşleştirilerek kayıt edilmesi, ses formatı yani kodek dönüşümünün yapılması ve kullanıcı ara yüzünden dinlenebilmesini içerir. Bu kayıt işleminin ise kayıt yoğunluğu ve ihtiyaçları düşünülerek birden çok işleyiciye adaptif olarak ölçeklenmesine imkan veren bir mimari sunulmuştur. Ölçekleme adına sanallaştırma, konteyner yapıları ve iş yükü dağılımı çalışmaları yapılmış olup, I/O kısıtlı bir işlem yükü nedeniyle aynı sunucu üzerinde yapılacak çözümlerden (sanallaştırma ve koyteyner gibi) verim alınamamıştır. Bunun yerine vekil ile bir iş yükü dağılımı sunarak çok sunuculu bir yapı ile ölçekleme sağlanabilmiştir. Yayının geri kalanında şu şekilde ilerlemektedir; ikinci kısımda literatürdeki diğer yayınlar,

üçüncü kısımda SIP altyapısı ve kayıt alma işlemi genel bilgi, dördüncü kısımda sunulan sistem modeli, beşinci kısımda sonuç ve ileride yapılabilecek devam niteliğinde çalışmalar ve altıncı kısımda yayın kapsamında alınan destekler sunulmuştur.

2. Literatür Taraması

SIP, VoIP'de İnternet Mühendisliği Görev Gücünden (IETF) ortaya çıkan bir standarttır. SIP bir uygulama katmanı kontrol protokolü olup, internet telefonu gibi multi medya oturumlarını (konferanslar) oluşturmak, değiştirmek ve sonlandırmak için kullanılır. Diğer protokollerin aksine, SIP, Hiper Metin Aktarma Protokolü (HyperText Transfer Protocol - HTTP)'ye çok benzeyen ve multimedya iletişimi için büyük genişletilebilirliği olan metin tabanlı bir protokoldür. SIP'in HTTP ve Basit Mesaj Transfer Protokolü (Simple Mail Transfer Protocol - SMTP) ile ilişkisi, pek çok internet elemanını yeniden kullanmasına ve internet uygulamasını altına ses uygulaması getirmesine izin verir. Sadeliği yanında SIP, veri taşıyan aynı İnternet Protokolü (IP) ağı üzerinden ses / video iletmek ve kontrol etmek ve (RTP gibi medya taşıma protokolleriyle birlikte) iletmek için bir mekanizma sağlar [1]. Bu yayında da VoIP üzerinde ses kaydı adına üzerine işlenecek en önemli protokol SIP olacaktır.

Ses kaydı alabilme adına insan konuşmasının alıcılar ile alınarak dijitalleştirilmesi, sayısallaştırılması gerekir. İnsan konuşması, ses sinyalinin sıkıştırma algoritmaları tarafından sayısallaştırılır ve kodlanır. Çoğu konuşma kodlama şemaları, konuşma bölümlerini sıkıştırır ve çerçeveler oluşturur. Yaygın, standart kodlama algoritmaları (G.711 [2], G.723.1 [3], G.726 [4], G.729 [5], GSM [6], AMR [7, 8], AMR-WB [9]) kodlama oranlarında (bit / saniye), kare hızlarında (kare / saniye), algoritmik gecikmelere (milisaniye), karmaşıklık ve konuşma kalitesine (MOS) göre farklılık gösterir [10]. Konuşma kodekleri için önemli bir optimizasyon fırsatı, konuşmanın ses aktivitesi ve sessizlik dönemlerinden oluşmasıdır [11]. Bazı kodlama şemaları, sessiz aralarda ses kodlama oranlarını düşürerek iyileştirme sağlamaktadır. Bu işletim moduna sürekli olmayan iletim (discontinuous transmission - DTX) denir. Ses yönetimi adına da literatürde çalışmalar mevcuttur [12-14]. [12]'de akustik ve eko gürültülerinin azaltılması, [13]'de ses ve multimedya aktarımında kaliteyi belirleyici bir standart ve testlerin incelendiği bir teknik rapor, ve [14]'de dinamik olarak kod çözümü seçimi adına dağıtık ve merkeziyetçi iki şekilde bir çalışma sunulmuştur. Çalışmamızda ses kayıtlarının mevcut iletişim performansını etkilememesi adına ağ üzerindeki iletişim aynalaması ile farklı bir cihaz üzerinde ses kaydı işlenebilir. Port aynalaması (port mirroring), genellikle şirket odaklı ağ anahtarlarında ve yönlendiricilerinde bulunan bir işlemdir [15, 16]. Anahtar veya yönlendiricinin seçilen bağlantı noktalarından geçen trafik, seçilen başka bir bağlantı noktasına yansıtılır. Kopyalanan trafiğin çıkışı için kullanılan port genellikle ayna portu veya Anahtarlamalı Port Analizörü (SPAN) portu olarak adlandırılır. Port aynalama teknikleri, günümüzün orta ve üst seviye Ethernet anahtarları tarafından desteklenmektedir. Düşük maliyetli bağlantı noktası aynalaması, paket izlerini toplamak için popüler bir

yöntem haline gelmiştir. Port aynalama çözümünün avantaj ve artıları düşünüldüğünde, piyasadaki çoğu yönetilen anahtarla ücretsiz olarak aynalama özelliği dahil edildiğinden, kullanımının kolay olması ve uzaktan yapılandırılabilmesi nedeniyle düşük maliyetlidir. Bu avantajlar, port aynalaması tekniğinin çeşitli amaçlar için paket izleri toplamak için neden popüler bir yöntem olduğunu göstermektedir [17–20].

İnternet Üzerinden Ses Protokolü kaydı, ilk önce çağrı merkezleri tarafından kullanılan ve şimdi her türlü işletme tarafından kullanılan bir telefon kaydı veya ses kaydı alt kümesi olarak literatürde incelenmiştir. Özellikle bu alanda çok sayıda patent başvurusu mevcuttur [22–28]. Yapılan patent başvurularının çağrı kayıt sistemi mimarisi, dağıtık tutulan sistemler üzerinde işlenmesi, olay takibi ile birleştirilmesi, isteğe bağlı kayıt, mobil üzerinde kayıt, ve seçici kayıt üzerine içerikler barındırır.

Akademik yayınlara bakıldığında ise Beuran ve diğerleri VoIP uygulamaları altında veri kaydını bir uygulama olarak incelemiştir [29]. Van Blaricum çağrıdan bağımsız pasif bir işleyici olarak sistemi tasarlamıştır [30]. Gao ve diğerleri web temelli bir kayıt sistemi teklif etmişlerdir [31]. Cordero ve diğerleri sundukları yayında kayıt edilmiş veri üzerinden işlemler gerçekleştirme üzerine çalışmalar sunmuştur ve otomatik ses tanıma gibi özellikleri kullanır hale getirmişlerdir [32]. Bizim çalışmamızda yapılan çalışmalardan farklı olarak tüm çağrı ve kayıt modelinin sunulması ve mevcut ağ bileşenlerinde aynalama gerçekleşmesi sonucu ses bilgilerinin kayıt edildiği sunucu üzerindeki yoğunluk ve ölçekleme ihtiyacı düşünülerek birden çok işleyiciye ölçekleyerek adaptif bir modeli ve performansını inceleyeceğiz.

3. VoIP ve Ses Kayıt Süreci

3.1. Kayıt işlemi

Bir telefon görüşmesi, bilgisayar aktarımı, televizyon programı veya herhangi bir türdeki analog veya dijital veri aktarımının içeriğini kaydetmek için iki temel yöntem vardır. İlk yöntem, iletişimin içeriğinden veya özelliklerinden bağımsız olarak, başlatmadan sonlandırmaya kadar her iletişimin kaydedilmesinden oluşan “günlük kaydı-logları”dır. Günlük kaydı iletişimin içeriğinden ve özelliklerinden bağımsız olduğundan, belirli bir iletişimin gözden geçirilmesi gerekiyorsa, her iletişimin kaydedilmesi gerekir. Bununla birlikte, her iletişimin kaydedilmesi, kayda değer miktarda depolama alanı gerektirir.

Bir aktarımı kaydetmenin ikinci yöntemi ise, belirli bir koşul veya olayın meydana gelmesi üzerine bir aktarımı kaydeden “olay odaklı” kayıttır. Bazı durumlarda kayıt koşulu, aktarımın başlangıcı olabilir (birinci yöntem), diğer durumlarda olay aktarım sırasında gerçekleşir (örneğin, kullanıcı bir "kayıt" düğmesine basıldığında olduğu gibi). Kayıt belirli bir zamanda başladığında ve bittiğinde olduğu gibi diğer olaylar zamana bağlı olabilir. Bir olaya dayalı bu kayıt sisteminin bir zorluğu, kaydı başlatan olayı uygun şekilde tanımlayabilmektir. Aşırı derecede geniş tanımlanmış bir olay çok fazla gereksiz yayını kaydedebilir. Olay kaynaklı kaydın başka bir dezavantajı, olayın gerçekleşmemesi veya yanlış zamanda gerçekleşmesidir;

bu, aktarımın içeriğinin tamamının kaydedilmemesine neden olur. Yine bir başka dezavantaj, olayın aktarımın başlamasından sonrasına kadar gerçekleşmemesi (ya da gerçekleşmemesi) halinde, olaydan önce gerçekleşen aktarımın kaydedilmemesidir. Bu olumsuz durumlar nedeniyle en çok tercih edilen birinci yöntemdir ve bu yayında ilk yöntem olan her türlü yayının kaydı üzerine bir çalışma yapılacaktır.

3.2. Kod çözücü (kodek) işlemleri ve ses kaliteleri

Yayın kayıtlarını dijitalleştirilmesi adına kod çözücü işlemlerinin yapılması gerekmektedir. Bunun için mevcut kullanılan kod çözücü işlemleri ve ses kaliteleri incelenmiştir. Her kod çözücünün kendine göre özellikleri mevcuttur ve araştırılan kod çözücüler hakkında ulaşılan bilgileri sıralamak gerekirse;

- G711: Mevcut iki türü, U-law ve A-law, vardır. Kuzey Amerika ve Japonya’da daha çok U-law kullanılmaktadır. A-law ise tüm dünyada genel olarak yaygındır. G.711, 64 kbit/s’de kaliteli ses sağlayan dar bant ses kodeğidir. Kablosuz ağlarda eğer bant genişliği problemi yoksa tercih edilir.
- G729: 10 milisaniyelik bir çerçeve uzunluğu kullanılan, telifsiz, dar bantlı bir ses verisi sıkıştırma algoritmasıdır. Ses dosyalarını 8 Kbps’e kadar küçülebilmektedir. Ses kalitesinde çok az bozulma oranı sağlaması tercih etme nedenleri arasındadır. Ücretli bir kod çözücü olması olumsuz yanlarından biridir (32 bit sürümleri hariç)
- GSM: Ücretsiz olarak kullanılacak en iyi sıkıştırma oranı veren kod çözücülerdendir ve 13 Kbps’e kadar sıkıştırma oranı vermektedir.
- G722 : HD ses kalitesini 64 Kbps sıkıştırması ve mobil işletim sistemleri (Android ve IOS) tarafında kararlı ve ücretsiz sürümleri avantajlı yönleridir.

3.3. Port aynalama

Port aynalama teknikleri, günümüzün birçok orta ve üst seviye Ethernet anahtarı ile desteklenmektedir. Her yerde ve düşük maliyetli bağlantı noktası aynalaması, paket izlerini toplamak için popüler bir yöntem haline getirmiştir. Yaygın kullanımına rağmen, bu izleme yönteminin ölçülen ağ trafiği üzerindeki etkileri hakkında çok az çalışma bildirilmiştir. Özellikle, gecikme ve titremenin (tonlama farkı), paket yeniden sıralama ve paket kaybı istatistiklerinin her birine odaklanıyoruz. Port aynalama yöntemini, fiber ayırıcı gibi pasif bir test erişim noktası (TAP) ile izlenen bir bağlantıya yerleştirmekle karşılaştırabiliriz. Pasif bir TAP’ın izlenen trafiğe şeffaf olmasına rağmen, port aynalama popüleritesi sınırlı kurulum kesintisinden ve (potansiyel olarak) daha kolay yönetimden kaynaklanmaktadır.

3.4. Ses kayıt eşleştirilmesi

Ses kaydının port aynalama sonucu bir diğer sunucu üzerine kopyalanmasıyla bir çok iletişim akışının aynı

sunucuda bulunması durumu ortaya çıkar. Bu nedenle ses kayıtlarının hangi kiracıya ait olduğu ve kimler arasında olduğunun belirlenmesi gerekmektedir. Bu eşleştirme işlemi için SIP ve SDP [1, 33] diyaloglarından kiracıların tespit edilip RTP [34] paketleri ile ses kayıtlarının eşleştirilerek kayıt edilmesi gerekmektedir.

Multimedya telekonferansları, IP üzerinden sesli çağrıları, video akışını veya diğer oturumları başlatırken, medya ayrıntılarını, aktarım adreslerini ve diğer oturum açıklaması meta verilerini katılımcılara iletme zorunluluğu vardır. SDP, bu bilgilerin nasıl taşındığına bakılmaksızın bu bilgiler için standart bir sunum sağlar. SDP yalnızca oturum açıklaması için bir formattır - bir aktarım protokolü içermez ve Oturum Duyuru Protokolü (SAP), Oturum Başlatma Protokolü (SIP), Gerçek Zamanlı Akış Protokolü (RTSP), Çok amaçlı internet posta uzantılarını (MIME) kullanan elektronik posta ve HTTP dahil olmak üzere uygun farklı aktarım protokolleri kullanılması amaçlanmıştır [33].

RTP etkileşimli ses ve video gibi gerçek zamanlı özelliklere sahip veriler için uçtan uca dağıtım hizmetleri sağlar. Bu hizmetler, yük tipi tanımlamasını, sıra numaralandırma, zaman damgasını ve teslimat izlemeyi içerir [34].

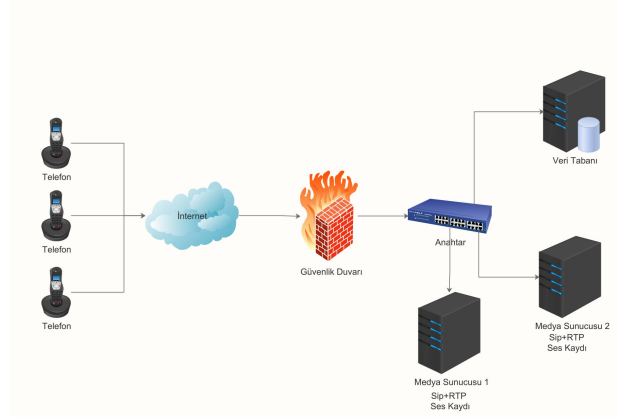
3.5. Ölçekleme

Çağrı kayıt esnasında kalite problemi yaşamadan ölçekleme ve daha çok kullanıcı verisi işleyebilmek için, yaptığımız çalışmalarda görülen her 150 aktif çağrıya ulaşıldığında yeni bir sunucu kurulması gerekmektedir. Bu işlemler ise hem işletme maliyetini hem de donanım maliyetini artırmaktadır. Sistemler performans olarak zorlanmaya başladığında ise SIP diyaloglarında kopmalar olmakta ve bu da mevcut çağrılarda kopma ve ses kaydı alınamamasına sebep olmaktadır. Bu nedenle daha yüksek ölçekli çağrı sayısına ücretler ve iletişim kalitesi adına daha verimli bir şekilde ulaşmak için mevcut sistemlerden farklı bir çözüme ihtiyaç duyulmaktadır.

4. Model

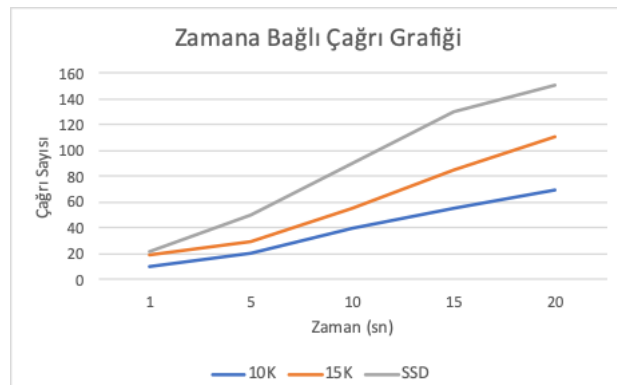
Bu bölümde santral üzerinden yapılan iletişim faaliyetlerinin kayıt altına alınması ve ileride kullanıcıya ayrı bir döküm olarak sunulması üzerine literatürde de karşılaşılan ölçekleme yetersizliklerinin çözümü üzerine bir model sunulacaktır.

Öncelikle Şekil 1’de genel olarak tercih edilen kayıt işleminin ve iletişimin tüm akış diyagramını görmekteyiz. Bu şekilde görülebileceği gibi yapılan bir aramada santrale gelen çağrı özel santral (PBX) üzerinden ilgili uca iletilmektedir. Bu kapsamda ilgili uca yönlendirilen çağrının işlendiği sunucu üzerinde hem çağrı işlemleri hem de kayıt işlemi yürütülmektedir. Bu şekilde işlenen çağrının en temel sorunu ölçekleme problemleri ve çok az çağrıya dahi kayıt işleminin mevcut iletişim işlemlerini aksatmasıdır. Bu şekilde sunulan işlemede sunucu üzerinde kayıt işleminin farklı yazma hızına bağlı üç farklı disk üzerinde yaptığımız testlerde Şekil 2’deki sonuçları aldık. Birinci disk 10bin RPM hızında veri aktarım hızı 6Gbps, ikinci disk 15bin RPM, 12 Gbps hızında ve üçüncüsü ise SSD bir diskidir. Tüm diskler RAID 10 yapısı ile



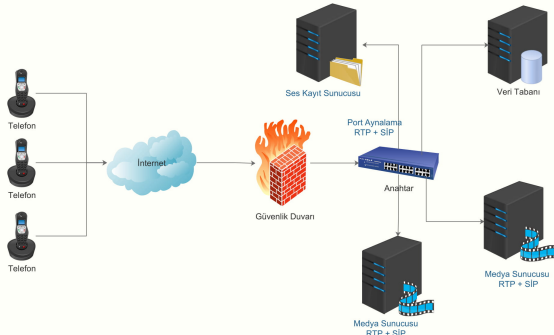
Şekil 1. Kayıt ve çağrı işlemlerinin beraber yürütüldüğü model.

test edilmiştir. Sunucu olarak Dell R730 Server 2640 V4 X2 işlemci üzerinde 32 GB Ram kullanılmıştır. Burada sistemin çağrı başlatılma ve başlatılmış çağrıların kayıtlarını yapabilmeleri incelenmiştir. Bunun için kullanılan Asterisk programı bir anda yüksek sayıda çağrıya çıkmamızı kısıtlamaktadır ve birinci saniyede 10bin ve 15bin ve SSD diskleri üzerinde sırasıyla 10, 19 ve 22 çağrı sayılarına çıkabildik. Zaman ilerledikçe Asterisk’in başlattığı çağrıların sayısı artış göstermiş olup 20nci saniyede gene sırasıyla 70, 110 ve 150 çağrıya ulaşılmıştır. Bu noktadan sonra ses iletişimde ve kalitesinde bozulma olmadan artık daha fazla çağrı artışı sağlanamamıştır. Her ne kadar daha fazla çağrıya çıkılabilsede çağrı sesinde bozulmalar nedeniyle çağrı iletişimde kalitesizlik oluşmaktadır. Ses kalitesinin bozulmadan daha fazla sayıda çağrıya çıkamamamızın açık olarak görülen en önemli faktörü kayıt işlemlerinin I/O istekleri nedeniyle kısıtlanmasıdır. Bu sonuçlara bakıldığında en yüksek sonuçlara üç disk arasında en hızlı olan SSD disklerde dahi 150 çağrıyı geçememekteyiz ve bu rakamlar mevcut iletişim alt yapılarımızı ve santral hizmetlerinin kullanım oranları düşünüldüğünde çok düşük kalmaktadır.



Şekil 2. Kayıt ve çağrı işlemlerinin beraber yürütüldüğü model performans testleri.

Bu modeldeki en temel problem I/O işlemlerinin mevcut sistemdeki diğer işlemleri engellemesidir. I/O yani ses



Şekil 3. Kayıt ve çağrı işlemlerinin ayrıştırıldığı model.

kayıtlarının diske yazımı işlemini ayırabilirsek yani mevcut sunucu dışına alabilirsek çağrı başlatma ve işletme açısından I/O dar boğazından kurtulmuş olacağız. Bu çözümü işletme adına Şekil 3’de verilen yeni modeli teklif etmekteyiz. Bu yeni modelde yapılan bir aramada santrale gelen çağrı PBX üzerinden ilgili uca iletilmekte fakat çağrının geçtiği anahtar üzerinde bir aynalama yapılarak mevcut çağrı kayıtları dışarıdaki bir sunucuya aynalanmaktadır. Bu şekilde bir sunucu sistem üzerinde ağırlık oluşturan I/O yani kayıt işlemlerini ayrıca işleyebilecektir. Bu modeli gerçekleştirebilme adına 5 ana işlem gerekmektedir (Şekil 4). Bir sonraki bölümde her bir adımı ayrı ayrı inceleyeceğiz.

- Trafiğin Aynalanması
- Aynalanan ağ trafiği içerisinde tek bir çağrıya ait SIP ve RTP trafiğinin diğer çağrılardan ayrıştırılması
- Ayrıştırılan SIP paketinin kiracısının belirlenmesi
- SIP paketinin ayrıştırılarak çağrıya ait ayrıntılı görüşme detayının (CDR) oluşturulması
- Çağrı detayına ait RTP paketlerinin içindeki verinin RAW formatında tek bir dosyaya çevrilmesi
- RAW dosyasının, SDP paketinin içerisinde belirtilen çözücüye göre WAV formatına çevrilmesi
- Kayıtlara kullanıcı erişim ara yüzlerinin oluşturulması

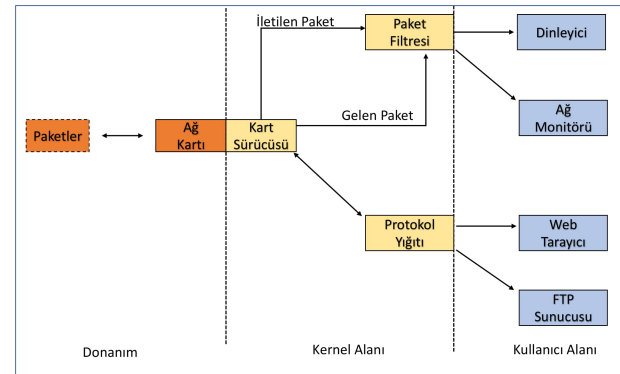
4.1. Sunucu trafiğinin belirtilen işi yapacak sunucuya aynalanması

Kullanıcıların dahili hatları ve dış operatörden gelen çağrılarının medya geçiti üzerinden akan ağ trafiği anahtarlar ve TAP cihazları aracılığıyla, ağ trafiğinden ses kaydını ve çağrı detaylarını ayrıştırarak sunucuya aynalamaktır. Anahtar üzerinden aynalama yapılarak medya sunucusunun trafiği aynalama sunucusuna gönderilmiştir. Sunucu tarafında ağ trafik yakalaması için C/C++ kütüphanesi olarak çokça kullanılan libpcap kütüphanesi ile aynalanan paketler yakalanmaktadır. Libpcap, ağ paket yakalama sistemlerine üst düzey bir arayüz sağlayan açık

kaynaklı bir kütüphanedir ve Tcpdump Grubu tarafından korunmaktadır [35, 36].

Aynalama sunucusunda paket yakalama adına bir dizi işlem yapılmaktadır. Bunlar ağ ara yüzünün belirlenmesi, filtre oluşturulması, filtreye uygun paketlerin yakalanması, ve paketlerin işlenmesidir. Sunucuda test aşamasında Linux Centos 7 İşletim sistemi kullanılmıştır. Linux çekirdek versiyonu olarak 3.2 den yüksek olan tercih edilmiştir. 3.2 den önceki versiyonlarda Tepocket_V3 özelliği bulunmamaktadır. Bu özellik ethernet kartının paket yakalama hızını artırıp işlemci kullanımını azaltmıştır. Bu sayede paket kayıpları olmaksızın paketler yakalanmıştır.

Aynalanan paketlerin yakalanmasında problem yaşanmaması için özelleştirilmiş Ethernet kartları mevcuttur (Nopatec marka bu işler için özel olarak üretilmiştir) fakat yaptığımız testlerde dört portlu herhangi bir sistemle gönderilen ethernet kartını port birleştirme özelliği kullanarak birleştirdik ve herhangi bir problem olmadan kullanabildik. Yapılan testlerde paketler kayıpsız ve başarılı şekilde yakalanmıştır.



Şekil 4. Paket yakalama işlem adımları

4.2. SIP ve RTP paketlerinin çağrı bazlı ayrıştırılması

Aynalanan ağ trafiği içerisinde birçok çağrı ayrılan sunucuya akmaktadır. Bu çağrılardan tekil olarak her bir çağrıya ait SIP ve RTP trafiğinin diğer çağrılardan ayrıştırılması gerekmektedir. Bu aşamada aynalama yöntemi ile alınan paketlerdeki SIP protokolünde ki veriler ile çağrı bazında ayrıştırma yapılmalıdır. SIP protokolünü incelediğinde çağrılarının INVITE komutu ile başlayıp BYE komutu ile bitmekte olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 5’de örnek bir SIP çağrı akış örneği mevcuttur.

Öncelikle INVITE komutu ile başlayan çağrının kimliği, call_id, bilgisi bulunabilir ve bu call_id ile eşleşen tüm komutlar belirlenir. Bu sayede bir çağrının oturumu elde edilmiş olmaktadır. Elde edilen bilgiler sayesinde RTP paketlerinde eşleşme yapılmaktadır.

4.3. Ayrıştırılan SIP paketinin kiracısının belirlenmesi

SIP ve RTP paketlerinin ayrıştırılması yapıldıktan sonra bu çağrının hangi kiracıya ait olduğu belirlenecektir. Santral sisteminde her kiracı bir adet abone numarası ile temsil edilmektedir. Santral veri tabanında hangi harici hatların hangi kiracıya ait olduğu bilgisi tutulmaktadır. Gelen çağrılarda SIP başlığında kiracı bilgisi de taşınarak gelen

```

Arayan: 101-3129114200
Aranan: 05077329364
INVITE sip:05077329364@185.88.7.25:5060 SIP/2.0
Via: SIP/2.0/UDP 192.168.0.33:56124;branch=z9hG4bK-d8754z-e040ad2d7a1a6f67-1---d8754z-rport
Max-Forwards: 70
Contact: &lt; sip:101-3129114200@192.168.0.33:56124;rinstance=42ce18a19143a921&gt;;
To: &lt; sip:05077329364@185.88.7.25:5060&gt;;
From: &quot;101-3129114200&quot;;&lt; sip:101-3129114200@185.88.7.25:5060&gt;;tag=a76c3705
Call-ID: ZGYxZmM2NmYyNTUwZGFKZTRhZGVIMVJEINTIINTYxZTI.
CSeq: 1 INVITE
Allow: INVITE, ACK, CANCEL, OPTIONS, BYE, REGISTER, SUBSCRIBE, NOTIFY, REFER, INFO, MESSAGE
Content-Type: application/sdp
Supported: replaces
User-Agent: 3CXPhone 6.0.26523.0
Content-Length: 403
v=0
o=3cxVCE 11715405 110734650 IN IP4 192.168.0.33
s=3cxVCE Audio Call
c=IN IP4 192.168.0.33
t=0 0
m=audio 40046 RTP/AVP 0 8 3 101
a=rtpmap:0 PCMU/8000
a=rtpmap:8 PCMA/8000
a=rtpmap:3 GSM/8000
a=rtpmap:101 telephone-event/8000
a=fmtp:101 0-15
a=ptime:20
a=sendrecv
m=video 40022 RTP/AVP 34
c=IN IP4 192.168.0.33
a=rtpmap:34 H263/90000
a=fmtp:34 QCIF=1;CIF=1;SQCIF=1;CIF4=1
a=sendrecv

```

Şekil 5. SIP mesaj içeriği

çağrının hangi kiracıya ait olduğu tutulmaktadır. Bu işlem yanında gelen çağrıda ki aranan numara bilgisi sayesinde kiracı belirlenebilmektedir. Giden çağrı yönünde çağrıyı santral başlattığı için kiracı bilgisi zaten tutulmaktadır.

4.4. SIP paketinin ayrıştırılarak çağrıya ait ayrıntılı görüşme detayının (CDR) oluşturulması

SIP paketleri ayrıştırılan çağrıların CDR (Call Detail Records) kayıtlarının oluşturulması işlemi yapılamaz gerekmektedir. Daha önceki işlemlerde SIP paketleri ayrıştırılarak çağrı bazında ayırım yapılmıştır. Bu aşamada ise elde edilen bilgiler ile CDR oluşturulması işlemine başlanmıştır. CDR kayıtlarında arayan numara, aranan numara, arama zamanı, Call-ID, arama süresi ve aramanın durumu bilgileri tutulmaktadır. Bu işlem sayesinde kiracıların web ara yüzünde arama bilgileri gösterilebilmektedir. Elde edilen veriler santral veri tabanına yazılmaktadır. CDR verileri veri tabanında saklanmaktadır.

4.5. RTP paketlerindeki verinin ayrıştırılıp RAW formatında tek bir dosyaya çevrilmesi

SIP çağrılarında çağrıların kod çözücülerinin ve RTP paketlerindeki SSRC (Synchronization source) belirlenmesi başarılı bir çağrı oluşması için gereklidir. Bu aşamada çağrı detayına ait RTP paketlerinin içindeki verinin kod çözücülerinin türü ve SSRC değerine göre ayrıştırılıp, RAW formatında tek bir dosyaya çevrilmesi gerekmektedir. SIP görüşmelerinde çağrılar farklı kod çözücülerde yapılabilmektedir. Sahip olunan bant genişliğine göre kod çözücü değiştirilmelidir. Sıkıştırma oranı arttıkça seste kalite algısı düşmekte fakat kullanılan bant genişliği ihtiyacı azalmaktadır.

SIP çağrısında kullanılan kod çözücü bilgisi yapılan görüşmenin kullanıcının dinleyeceği format olan WAV formatına dönüştürmede de gereklidir. Çağrının kodek türü RTP paketlerindeki SSRC'de RTP kimliği belirleme sırasında kullanılan SEQ komutunda belirlenmektedir (Şekil 8). Kullanılan telefonların desteklediği kod çözücü listesi ise STP

paketinde listelenmektedir. SDP paketinde RTP paketlerin akacağı portlar karşı tarafa bildirilmektedir. Bu sayede kullanıcılar RTP akışı için hangi portları dinleyeceklerini bilmektedirler. Son aşamada elde edilen RTP paketler RAW formatında kaydedilmektedir.

4.6. Oluşturulan RAW dosyasının kod çözücüye göre WAV'a çevrilmesi

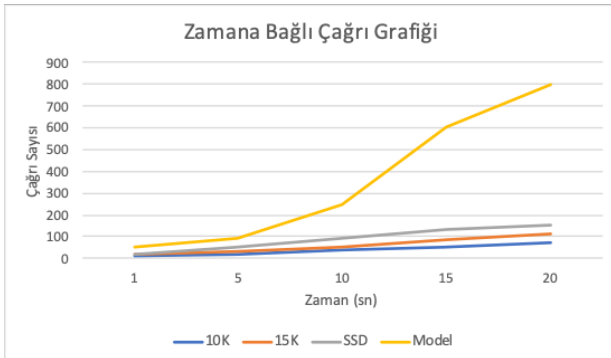
Oluşturulan RAW dosyasının, SDP paketinin içerisinde belirtilen kod çözücüye göre dönüşüm yaptırılarak, dinlenebilecek format olan WAV a çevrilmesi işlemi bu aşamada gerçekleştirilecektir. Daha önce ki adımlarda RAW formatında kaydedilen veriler WAV formatına çevrilerek kullanıcıların dinleyebileceği bir formata çevrilmiş olacaktır.

Bir SIP görüşmesinde gelen ve giden çağrı için iki farklı RAW formatında ses kaydı oluşmaktadır. Bu kayıtlar kod çözücülerine göre farklı araçlar ile WAV formatına dönüştürülmektedir. Alaw ve Ulaw formatları için Linux SOX programı, G 729 kodeği için ise Mpeg123 G729 Translater kullanılmıştır. Daha sonra elde edilen bu iki kayıttın birleştirilmesi işlemi yapılmaktadır. Burada önemli olan ise kayıtların senkron şekilde ilerlemesi gerekmektedir. Bazı kayıtlarda senkron kayması yaşanmaktadır. Bunun önüne geçmek için ise Mark değerlerinde ki kayıt başlama zamanlarının aynı olması gerekmektedir. Mark değeri, Ses görüşmesinde gelen ve giden çağrıların ayrı ayrı kayıt edilmesinde ve her iki taraf içinde ilk RTP paketine bir işaret olarak konulmasına verilen addır. Bu sayede ilk paketi bilinmekte ve her mark değeri arasında ki zaman farkı da senkron kaymasını göstermiş olmaktadır. Bu kayma değerine göre konuşma başına süre ekleyerek veya çıkararak eşit hale getirilmektedir. İlerde olan kayıta gerektiği kadar bekleme eklemesi yapılarak değerler eşitlenmektedir. Bu işlemden sonra oluşan her iki WAV formatlı kayıt SOX ile birleştirme işlemi yapılarak kayıt edilmektedir. Kayıt edilen çağrının dosya ismi oluşan çağrının CDR kayıtlarına da eklenmektedir.

4.7. WAV dosyasının kullanıcıya sunulması ve depolanması

Oluşturulan ses dosyasının çağrı detayındaki kayıtlarla eşleştirilerek, abonenin kendi ara yüzünde görüşme detayıyla birlikte gösterilmesi işlemi ile işlemler sonlandırılır. Alınan ses kaydı ile CDR bilgilerinin kullanıcı ara yüzünde gösterilmesi işlemi yapılmalıdır. Birleştirme işleminden sonra ses kayıtlarının hangi çağrıya ait olduğu bilgisi veri tabanında tutulmaktadır. Kullanıcı web ara yüzüne girdiğinde görmüş olduğu ses kaydı ve CDR kayıtları santral veri tabanından alınarak kullanıcı ara yüzüne getirilmektedir. Kiracı bilgisi de CDR kayıtlarından bulunmaktadır. Web ara yüzünde kullanıcıların kayıtlarının başkası tarafından tahmin edilerek dinlenmemesi için şifrelenerek ara yüze getirilmektedir. Bu sayede web ara yüzünde kullanıcılar mevcut web yolunu değiştirerek başka kullanıcıların ses kayıtlarını dinlemesinin önüne geçilmektedir.

Oluşturulan WAV dosyalarının arşivlenmesi adına, elde edilen ses kayıtlarının Telekom alanında BTK'nın belirlediği mevzuata göre ve genel hukuki zorunlulukları

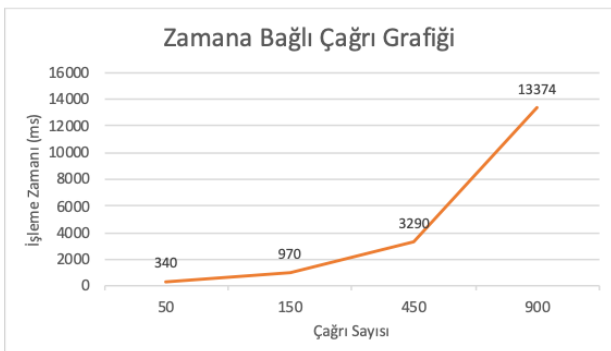


Şekil 6. Kayıt ve çağrı işlemlerinin ayrılaştırılmış yürütüldüğü model performans testleri

da düşünülerek 3 ay süre ile arşivlenmesi sağlanacaktır. Elde edilen ses kayıtları bu süre boyunca NAS serverda tutulmakta ve kullanıcının ihtiyacı olması halinde arşivden çekilmesi sağlanmaktadır. 3 ay sonunda ses kayıtları silinmektedir. Arşivleme NAS serverda Kiracı adı/Yıl/Ay/Gün/seskaydı_ adı şeklinde saklanmaktadır. NAS serverda ses kaydı kaybı yaşanmaması için RAID 50 formatında harici disk yerleşimi yapılmış bir yapı düşünülmüştür. Toplam kullanılabilir alan 176 Terabayt olmaktadır. Bu sayede harici disklerin bir tanesinde problem olsa dahi kayıp olmamakta ve sistem çalışmaya devam etmektedir.

4.8. Performans sonuçları

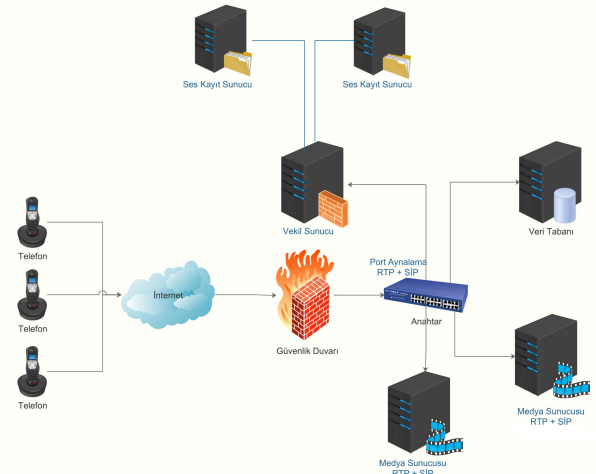
Sunulan model ile elde edilen kayıt işlemlerine bakıldığında alınan performans sonuçları aşağıda belirtilmiştir. Öncelikli olarak Asterisk üzerinde başlatılabilen çağrı sayısı test edilmiştir. Şekil 6 de verilen zamana bağlı çağrı grafiğinde daha önce ses kaybı ve bozulma yaşamadan 150 çağrıya kadar çıkılabılırken yeni sunulan ayrılaştırılmış model ile 800 çağrıya kadar sorunsuz çıkılabilmektedir. Bu şekilde 5,3 kata kadar kapasite artışı gözlemlenmiştir.



Şekil 7. Kayıt işlemlerinin sisteme işlenmesi performans testleri

Ayrıca yapılan çağrı kayıtlarının yeni model ile ne kadar süre gecikmeli olarak işlenebildiği bazı senaryolar için önemli bir faktör olabilir. Özellikle çağrı adetlerinin artmasıyla kayıt yapan sunucuların her bir dakikalık kaydı ne kadar süre gecikmeli sunduğu üzerine yaptığımız test Şekil 7'da sunulmuştur. Bu verilere göre 50 çağrı için kaydın sisteme düşme süresi çağrı sonlandıktan sonra 340 ms,

900 çağrıya çıkıldığında 13 saniye civarlarında gecikme yaşanabilmektedir. Genel olarak ses kaydının kullanıcıya sunulma süreci çok aciliyet gerektirmese de ve kullanıcılar ses kayıtlarını ulaşma adına çok acil bir geri dönüş bekleme de, ileride yapabileceğimiz ses üzerine işlemler ve analizi ile anlık karar içeren süreçlerde gerekli olabilir. Sunulan modelde ses kayıtlarının işleme adına ayrıntılı süreçlerindeki zamanlamalara baktığımızda üç temel aşamada bu çalışmaları incelememiz mümkündür. İlk aşama paket birleştirme ve parçalar halinde gelen ses paketlerinin toplanmasıdır. İkinci aşama bu ses paketlerinin RAW formatından sesformatı olan WAW formatına dönüşümüdür. Son aşama ise eşleştirme sürecidir. Bu süreçlerin birbirilerine göre hızları verilen bir paketi boyut bağımsız olarak, paket birleştirme süreci 2 zaman birimi, RAW-WAW dönüştürme süreci 6 zaman birimi, eşleştirme süreci 2 zaman birimi almaktadır. En uzun olan kısım dönüştürme kısmıdır. İleride iyileştirme adına öncelikli olarak bu kısım hedeflenebilir. Ayrıca kayıt işlemlerinde ölçekleme adına yatay ölçeklemeye izin veren yapı da oluşturulmuş ve istenildiğinde kayıt işlemlerinin birden fazla sunucuya sağlanabileceği bir model sunulmuştur Şekil 8.



Şekil 8. Kayıt işlemlerinin çoklu sunucuya başarılması.

5. Sonuç ve Gelecek Çalışmalar

İnternetin hemen hemen her yerde çok yaygın olması, kullanışlı ve ucuz olan VoIP teknolojisinin çok hızlı bir şekilde yaygınlaşmasının sonucu olarak telekomünikasyon hizmetlerinden biri olan ses kayıt işlemlerinin de bu teknoloji içerisinde yapılması gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Hali hazırdaki VoIP işlemlerinin I/O ağırlıklı işlemler sırasında o anki iletişim akışında bozulmalara neden olması nedeniyle, iletişimin I/O ağırlıklı işlemler düşünülerek yeniden tasarlanması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bu kapsamda yaptığımız çalışmalar sonucu kayıt işlemlerini iletişim akışından ayırarak farklı sunucular üzerinde gerçekleşmesini sağlayan bir model sunduk. Bu yapılan işlem ile bozulmalara yol açan seviyelerin 150 anlık çağrıdan 800 çağrıya çıkmasını sağladık ve bu şekilde 5.33 kat bir hızlanma elde ettik.

Bu çalışma ile ileride yapılabilecek ses kayıtları üzerinden analizler, anlık bildirimler ve çıkarımlar, makine öğren-

mesi ile iletişim anında yaşanabilecek sorunların (müşteri memnuniyetsizliğinin anlaşılması, sınır veya küfür içeren ifadelerin tespiti, vb. gibi) gerçek zamanlı tespiti, sesten yazıya döküm gibi bir çok hizmet ve yeni ürün için imkan sağlanmış olmaktadır.

Teşekkür

Bu proje Sanayi Bakanlığı'nın Ar-Ge merkezi bünyesinde sağlanan desteklerle ve TÜBİTAK TEYDEB 7180242 numaralı 1507 Kobi-ArGe projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Kaynakça

- [1] SIP: Session initiation protocol, RFC 3261, <http://www.ietf.org/rfc/rfc3261.txt> (Erişim Tarihi: 15.05.2019).
- [2] G.711 kodek bilgileri, <https://www.itu.int/rec/T-REC-G.711/en> (Erişim Tarihi: 15.05.2019).
- [3] G.723 kodek bilgileri, <https://www.itu.int/rec/T-REC-G.723.1/en> (Erişim Tarihi: 15.05.2019).
- [4] G.726 kodek bilgileri, <https://www.itu.int/rec/T-REC-G.726/en> (Erişim Tarihi: 15.05.2019).
- [5] G.729 kodek bilgileri, <https://www.itu.int/rec/T-REC-G.729/en> (Erişim Tarihi: 15.05.2019).
- [6] Haloncn, T., Melero, I. and Romero, J. 2002. GSM, GPRS and EDGE Performance: Evolution Toward 3GNMTS, Wiley & Sons.
- [7] Järvinen, Kari. 2000. Standardisation of the adaptive multi-rate codec, 10th European Signal Processing Conference. IEEE, 2000.
- [8] 3GPP TS 26,171: AMR Speech Codec; General description. <https://www.3gpp.org/>, (Erişim Tarihi: 15.05.2019).
- [9] 3GPP TS 26.193 : AMR Wideband Speech Codec: Source Controlled Rate operation, <https://www.3gpp.org/DynaReport/26193.htm>, (Erişim Tarihi: 15.05.2019).
- [10] Hoene, Christian, Holger Karl, and Adam Wolisz. 2004. A perceptual quality model for adaptive VoIP applications, Proceedings of SPECTS, Vol. 4.
- [11] Chuah, C.-N. and Katz, R. H. 2002. Characterizing packet audio streams from internet multimedia applications. In Proceedings of IEEE International Conference on Communications (ICC 2002), volume 2, pages 1199-1203.
- [12] Fukui, M., Shimauchi, S., Kobayashi, K., Hioka, Y., Ohmuro, H. 2014. Acoustic echo canceller software for VoIP hands-free application on smartphone and tablet devices. IEEE Transactions on Consumer Electronics, 60(3), 461-467.
- [13] ETSI, EG. 202 396-1, Speech and multimedia transmission quality (STQ). 2011.
- [14] Sfairopoulou, Anna, Carlos Macián, and Boris Bellalta. 2007. Dynamic measurement-based codec selection for VoIP in multirate IEEE 802.11 WLANs. Proceedings of the 8th COST 290 Management Committee Meeting.
- [15] Worrall, A.; Carter, B.; Widley, G. 2008. U.S. Patent No. 7,411,946. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [16] Zhang, Jian, and Andrew Moore. 2007. Traffic trace artifacts due to monitoring via port mirroring. Workshop on End-to-End Monitoring Techniques and Services. (pp. 1-8). IEEE.
- [17] M. Arlitt and C. Williamson. 2005. An Analysis of TCP Reset Behaviour on the Internet. ACM Computer Communication Review, Vol.35, No.1 pp.37-44.
- [18] M. Arlitt, B. Krishnamurthy and J. C. Mogul. 2005. Predicting short-transfer latency from TCP arcana: Atrace-based validation. ACM/USENIX IMC'05, pp.213-226, Oct. 19-21.
- [19] K.T. Chen, C.Y. Huang, P. Huang and C.L. Lei. 2006. Quantifying Skype User Satisfaction. ACM Sigcomm 2006, pp.399-410, Sept. 12-14.
- [20] Callado, A. C., Kamienski, C. A., Szabó, G., Gero, B. P., Kelner, J., Fernandes, S. F., and Sadok, D. F. H. (2009). A survey on internet traffic identification. IEEE Communications Surveys and Tutorials, 11(3), 37-52.
- [21] Barker, Kirk, and Darrell D. Roberts. 2006. Voice over IP telephone recording architecture. U.S. Patent No. 7,054,420.
- [22] Kouretas, Stephen, et al. 2011. Method and apparatus for voice-over-IP call recording and analysis. U.S. Patent No. 7,873,035.
- [23] Martin, II James Paul. 2013. Distributed record server architecture for recording call sessions over a VoIP network. U.S. Patent No. 8,422,641.
- [24] Clingenpeel, James E., and Brent E. Henry. 2012. Event monitoring and collection. U.S. Patent No. 8,122,122.
- [25] Carroll, Robert, Darrell Roberts, and Theodore Edwards. 2009. System and method for on-demand recording. U.S. Patent No. 7,499,530.
- [26] Silva, Christopher Anthony. 2013. Method for recording mobile phone calls. U.S. Patent No. 8,428,559.
- [27] Othmer, Konstantin. 2012. Selectively buffering voice data at a server during a voice communication session. U.S. Patent No. 8,185,143.
- [28] Ilan, Tomer, Eran Halbraich, and Ilan Yosef. 2018. Method and system for monitoring and recording voice from circuit-switched via a packet-switched network. U.S. Patent No. 7,333,445.
- [29] Beuran, Razvan, and Mihai Ivanovici. 2004. User-perceived quality assessment for VoIP applications. CERN-OPEN-2004-007.
- [30] Van Blarcum, Karen. 2004. Passive VoIP Call Recording. White Paper, <http://www.audiocodes.com/library/type/39591> (Erişim Tarihi: 15.05.2019).

- [31] Gao, Fuxiang, Yanfang Gao, and Miao Li. 2009. Design and implementation of web-based voip recording management system. International Conference on Information Science and Engineering. IEEE.
- [32] Cordero, José Manuel, Manuel Dorado, and José Miguel de Pablo. 2012. Automated speech recognition in ATC environment. Proceedings of the 2nd International Conference on Application and Theory of Automation in Command and Control Systems. IRIT Press.
- [33] SDP: Session Description Protocol, RFC 3261, <https://tools.ietf.org/html/rfc4566> (Erişim Tarihi: 15.05.2019).
- [34] RTP: Real-Time Transport Protocol, RFC 3550, <https://tools.ietf.org/html/rfc3550> (Erişim Tarihi: 15.05.2019).
- [35] libpcap kütüphanesi, <https://www.tcpdump.org/> (Erişim Tarihi: 15.05.2019).
- [36] Programming with pcap, <https://www.tcpdump.org/pcap.html> (Erişim Tarihi: 15.05.2019).

Sales History-based Demand Prediction using Generalized Linear Models

Başar ÖZENBOY¹, Selma TEKİR^{* 2}

¹The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜB İTAK), Advanced Technologies Research Institute, 06800, Ankara, Turkey

²Izmir Institute of Technology, Faculty of Engineering, Department of Computer Engineering, 35430, Izmir, Turkey

¹(ORCID:https://orcid.org/0000-0001-9809-7354)

²(ORCID:https://orcid.org/0000-0002-0488-9682)

(Alınış / Received: 28.04.2019, Kabul / Accepted: 18.09.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Keywords

Sales demand prediction,
Gamma distribution,
Generalized linear models,
Categorization

Abstract: It's vital for commercial enterprises to accurately predict demand by utilizing the existing sales data. Such predictive analytics is a crucial part of their decision support systems to increase the profitability of the company. In predictive data analytics, the branch of regression modeling is used to predict a numerical response variable like sale amount. In this category, linear models are simple and easy to interpret yet they permit generalization to very powerful and flexible families of models which are called Generalized linear models (GLM). The generalization potential over simple linear regression can be explained twofold: First, GLM relax the assumption of normally distributed error terms. Moreover, the relationship of the set of predictor variables and the response variable could be represented by a set of link functions rather than the sole choice of the identity function. This work models the sales amount prediction problem through the use of GLM. Unique company sales data are explored and the response variable, sale amount is fitted to the Gamma distribution. Then, inverse link function, which is the canonical one in the case of gamma-distributed response variable is used. The experimental results are compared with the other regression models and the classification algorithms. The model selection is performed via the use of MSE and AIC metrics respectively. The results show that GLM is better than the linear regression. As for the classification algorithms, Random Forest and GLM are the top performers. Moreover, categorization on the predictor variables improves model fitting results significantly.

Genelleştirilmiş Doğrusal Modeller Kullanılarak Satış Geçmişine Dayalı Talep Tahminlemesi

Anahtar Kelimeler

Satış, talep tahminlemesi,
Gama dağılımı,
Genelleştirilmiş doğrusal
modeller,
Kategorizasyon

Özet: Ticari işletmeler için mevcut satış verilerini kullanarak talebi net olarak tahmin etmek önemlidir. Şirketlerin karlılığı artırmak için karar destek sistemlerinin bir parçası olarak tahmin analitiği yapabiliyor olması gerekir. Tahmine yönelik veri analitiğinde, regresyon modelleri satış miktarı gibi sayısal bir bağımlı değişkenin tahmin edilmesinde kullanılır. Bu kategoride doğrusal modeller basittir, yorumlanması kolaydır ve aynı zamanda genelleştirilmiş doğrusal modeller (GLM) olarak adlandırılan çok güçlü ve esnek model ailelerine genelleştirme yapılmasını sağlar. Basit doğrusal regresyona göre genelleştirme potansiyeli iki katlı olarak açıklanabilir: İlk olarak GLM normal dağılımlı hata terimleri varsayımını yumuşatır. Ayrıca, tahmin değişkenleri kümesi ile bağımlı değişken arasındaki bağlantı fonksiyonunu özdeşlik fonksiyonu ile sınırlandırmaz. Bu çalışmada satış miktarı tahmin problemi GLM ile modellenmiştir. Model uyarlamasını eniyileştirmek için bir şirkete ait satış verilerinin keşifsel analizi yapılmış ve bağımlı değişken olan satış miktarının dağılımı gama dağılımı olarak bulunmuştur. Sonrasında, gama dağılımlı bağımlı değişken için standart bağlantı fonksiyonu olan ters bağlantı fonksiyonu kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar diğer regresyon modelleri ve sınıflandırma algoritmalarıyla karşılaştırılmıştır. Model seçiminde MSE ve AIC ölçütleri kullanılmıştır. Sonuçlar GLM'nin doğrusal regresyondan daha iyi olduğunu göstermektedir. Sınıflandırma algoritmaları açısından ise, rastgele orman ve GLM en üst performansı göstermiştir. Ayrıca, tahmin değişkenlerinin kategorizasyonunun model uyumunu iyileştirdiği görülmüştür.

1. Introduction

Demand prediction is a vital activity for commercial companies. Companies should better manage current resources and plan for future needs in order not to lose their competitive advantage and reduce costs. The uncertainty in future makes the prediction hard. There are various methods for demand prediction yet the research community is still in search of more effective prediction techniques.

Sales demand prediction can vary due to short/intermediate/long range prediction, the characteristic of good such as durable or not, the type of response variable (binary, categorical, or numerical), and the model choice in the form of parametric vs. nonparametric.

Among existing models, linear models are simple and easy to interpret yet permit ready generalization to very powerful and flexible families of models. Generalized linear models (GLM) ([1]) represent such a powerful and flexible families of models. In this work, we predict demand by making a novel adaptation of GLM for unique company data.

To clarify the idea, it's useful to explain simple linear regression in conjunction with GLM:

Simple linear regression is commonly used to predict a numerical response variable like sales amount. It has some assumptions to simplify the theory of analysis. One of the assumptions is regarding error terms. Linear regression models assume that the error terms are normally distributed. The second assumption is such that response variables are independent normal random variables.

In some real world applications, error terms and response variables may not have normal distribution. In that case GLM can be used instead of linear regression models. GLM relax the assumption of normally distributed error terms. Moreover, GLM can be used for predicting the expected value of a response variable which has a distribution from the exponential family. Whenever the response variable is no more normally distributed, a constant change in a predictor variable does not lead to a constant change in the response variable. Thus, the relationship between the set of predictor variables and the response variable could be represented by a set of link functions rather than the identity function.

GLM can provide a solution for different types of response variable distributions. For a binary response variable, the two popular link functions are logit and probit. In demand prediction; besides estimating the amount of demand estimating the presence of demand can be crucial as well. Linear models which use logit link function to predict the probability of demand thus have common usage.

[2] compares and contrasts the probit and logit link functions through the use of an example case.

[3] performs an empirical study on the cigarette demand problem. Cigarette demand problem traditionally is modeled as a mixed distribution: a logit specification to predict the decision to smoke and OLS for estimating the intensity of smoke. He tried to model the intensity of smoke in a population. The problem was modeled with both ordinary least squares (OLS) method and GLM. Results were compared to understand the importance of prediction bias due to omitting error terms while data transformation. The results show that OLS method overestimates the effect of price on the cigarette demand when compared to GLM. Because in the case of OLS, a logarithmic transformation is performed on the response variable whereas GLM performs logarithmic transformation on the expected value of the dependent variable. In other words, OLS with logarithmic transformation has a constant variance assumption which does not represent the truth. GLM, which has non-constant variance assumption thus performs better.

[4] conducts a study to predict voting behavior to Obama or Romney in 2012 American National Election. The study is based on logit model to evaluate the dichotomous dependent variable. The method performs well when the data set is sufficiently big.

We have five years' (2010, 2011, 2012, 2013, 2014) sales data for a cooling company. The data set includes sales data that consists of the variables of sale amount, the date of sale, item price, and air temperature.

In our sales demand prediction problem; the response variable, sale amount is found as gamma distributed. Thus, GLM with gamma distributed dependent variable is used. The canonical link function in this case is the inverse link function and it is also found to be best performing by the experimental evidence.

In our solution scheme, the combinations of three different predictor variables, "Days", "Temperature" and "Price" are analyzed. Then, the predictor variables are transformed into categorical variables for investigating the effect of categorization. When categorical predictor variable fitting results are compared with that of non-categorical, the former one gives better results than the latter. Thus, categorization provides more accurate prediction mostly due to variance reduction on predictor variables.

When the GLM result is compared with the other predictive data analysis techniques, our findings are as follows: Within the scope of regression techniques, GLM gives better fitting results than the linear model. Within the scope of classification techniques; in single predictor variable cases Random Forest is the best, but when "price" predictor variable is used in conjunction with other variable(s), GLM outperforms the others. The model fitting results are evaluated with respect to MSE and AIC metrics.

Our contribution comes in two different ways: Although

GLM is an old technique in modeling, its use in data mining is relatively not widespread almost restricted to the use of logistic regression. In fact, GLM is composed of a set of models that can be configured with respect to inherent characteristics of data. The generalization property is due to this. In our work, we used unique company data for sales demand prediction and adapted the GLM using data distribution (GLM with gamma distributed dependent variable). Moreover, we performed a comparative analysis with the linear model and other data mining algorithms considering the effect of feature selection and categorization.

2. Material and Method

In this section; first we explain GLM along with its adaptation to unique company sale demand prediction problem. Then, we go through the description of the classification and regression algorithms in our comparison base. Finally, we briefly describe model evaluation with respect to the sampling techniques (cross-validation and hold-out sampling) and evaluation metrics that are MSE and AIC respectively.

2.1. GLM

Linear regression models have some assumptions to simplify the theory of analysis. One of the assumptions is regarding error terms. Linear regression models assume that the error terms are normally distributed. The second assumption is such that response variables are independent normal random variables. [5].

Figure 1 visualizes the linear regression model with the stated assumptions. $E\{Y\} = aX + b$ implies linear regression model with parameters a , b , and predictor variable X . $E\{Y_i\}$ implies the expected value of Y_i on the regression line, ε_i implies the error term with normal distribution. Y_i represents the real-valued response variable.

The right-hand side $aX + b$ component is a functional form. The transformation linking the functional form to the expected value of the response variable is called a link function which is identity in the case of linear regression.

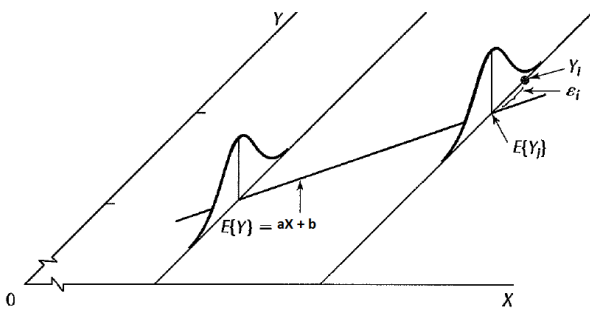


Figure 1. Linear regression model (Source: [5]).

In some real world applications, error terms and response variables may not have normal distribution. In that case

generalized linear models (GLM) can be used instead of linear regression models. GLM relax the assumption of normally distributed error terms. Moreover, GLM can be used for predicting the expected value of response variable which has a distribution from the exponential family and the individual values of the response variable are independent from each other. Link function is one of the GLM property which connects the parameters of the response variable distribution with the linear model [1]. So, if there exists an appropriate link function for fitting GLM then, the goodness of fit of GLM may produce better result than linear regression models. In other words, the issue is to find out the functional form-link function pair that is in accordance with the left-hand side variable's expected value distribution.

The gamma distribution, which is a member of the exponential family is widely used to model physical quantities that take positive values. Sale amount is such a quantity and can be modeled as a random variable denoted as $Y \sim \text{Gamma}(\alpha, \beta)$ where α is the shape parameter and β is the scale parameter. Our model fitting results confirm that sale amount distribution is best fit to a gamma distribution. The probability density function of a gamma distribution is as follows:

$$f(y_i) = \frac{1}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} y_i^{(\alpha-1)} e^{-\frac{y_i}{\beta}} \quad y_i \geq 0; \alpha, \beta > 0 \quad (1)$$

The expected value and variance equations are provided below:

$$E\{y_i\} = \mu_i = \alpha\beta \quad (2)$$

$$\text{Var}\{y_i\} = \alpha\beta^2 \quad (3)$$

As seen from the formulations, when the parameter β (scale parameter) is not varying so much, the expected value of the response variable is just dependent on the shape parameter α . Then, the task becomes to find an appropriate link function connecting α to the right-hand side linear model. In accordance with this, the canonical parameter for the gamma distribution is $-\frac{1}{\mu}$. If the link function is chosen to be the function expressing the canonical parameter for the distribution being used as the linear sum, the fit becomes better. So the canonical link function is the inverse link [6].

The two common link functions for GLM are inverse link (canonical link) and log link functions where the former takes the inverse of the expected value of the response variable while the latter takes its logarithm. We used inverse link (the canonical) function for GLM fitting, it gave better performance (4).

$$E\{Y\} = \frac{1}{a + bX_1 + cX_2} \quad (4)$$

In the given equation, $a + bX_1 + cX_2$ is our functional form, X_1 and X_2 are our predictor variables "Day" and "Temperature", we take the inverse of the functional form to connect with the expected value of the response variable Y (Sale amount) distribution.

In [6], GLM with a Gamma-distributed dependent variable is analyzed through different combinations of link functions and functional forms.

- Identity function-Inverse on the functional form
- Inverse link function-Inverse on the functional form (log link equivalent)

are proposed as alternative ways of GLM fitting. Identity function-Inverse on the functional form can be represented by the following formula,

$$E\{Y\} = a + b\frac{1}{X_1} + c\frac{1}{X_2} \quad (5)$$

whereas Inverse link function-Inverse on the functional form (log link equivalent) can be stated as follows:

$$\frac{1}{E\{Y\}} = a + b\frac{1}{X_1} + c\frac{1}{X_2} \quad (6)$$

We applied all these variations. As stated before, inverse link function along with the standard functional form performed better (Equation 4).

2.2. Comparison base

2.2.1. GLMNet

GLMNet is a regularized version of GLM. The regularization overcomes overfitting by adding terms to the cost function of the learning model. The addition of these terms in general push the parameters of the learning model towards a prior value. In the case of GLMNet there are two such terms namely ℓ_1 (the lasso) and ℓ_2 (ridge regression). The target regression problems in context are linear, two class logistic and multinomial regression model problems. To acquire a sparse solution for regression models, ℓ_1 (the lasso) penalty term is used. Ridge regression (ℓ_2) shrinks the estimated coefficients with shrinking method which adds a penalty on coefficients. The mixture of ℓ_1 and ℓ_2 penalties is named as the elastic net regularized regression method which is GLMNet [7].

2.2.2. Gradient boosting method (GBM)

Boosting is a method of machine learning which produces a combined strong classifier out of weak learners. The weak learner algorithm is run on the dataset and according to a loss function, an updated version of the weak learner is introduced. The data distribution is updated so that the misclassified points in the dataset get higher weights. Then, the updated weak learner algorithms are run repetitively in this manner. The result is a combination of weak classifiers

weighted with respect to the loss function outcome per iteration. The basic assumption in a boosting scheme is that the selected weak learner algorithm is at least better than a random classifier. There are mainly two varying components namely the cost function and the weak learner in different boosting methods. In the case of Gradient Boosting Method, the weak learner is selected in the direction of the negative gradient of the loss function [8].

2.2.3. Principal component regression (PCR)

Principal component analysis (PCA) was invented by Karl Pearson [9]. With principal component analysis (PCA) method, independent variables are projected onto new variables such that the sample variance is maximized and the resultant linear combination is uncorrelated with the original one. The resultant variables are named as principle components. Principal component regression (PCR) predicts the dependent variable using linear regression on the principal components [10].

2.2.4. Support vector machine (SVM)

[11] introduced support vector machine learning method. The method is based on support vectors which represent decision boundaries on the training set. One desired characteristic of these decision boundaries is having a large margin as small margin causes model overfitting. Every such decision boundary can be associated with two hyperplanes and the task is to find out the maximal margin classifier that separates those two hyperplanes. The default classifier works with linear decision boundaries on the binary classification problem. Support vector machines generalize this to more complex surfaces by transformations from a linear decision surface into a nonlinear one.

2.2.5. Random forest (RF)

Random forest was introduced by [12]. It is a combination of multiple decision trees. In classifying a new instance, majority voting is applied on component decision trees. In order to construct every individual decision tree, a random training set using sampling with replacement is generated out of the original one. The performance of random forest is mainly dependent on the correlation between component trees and the strength of each individual tree.

2.2.6. Conditional inference trees (Ctree)

Another predictive method which is similar to MARS method is Conditional Inference Tree (CTree) method which also systematically tries all the combinations of the variables to select the right predictor variables. It is a tree structured regression model. CTree creates a decision tree. It generates splits iteratively. These splits are generated for most significantly related variable with the response variable. That response variable is evaluated by p values. Iterations finish when there is no more significant p value available for the remaining variables [13].

2.2.7. Ensemble learning

In ensemble learning, a set of classifiers is combined to make a better prediction. The component classifiers can be identical or diverse. In general, the aggregate opinion of diverse classifiers is better in reducing variance. The aggregate opinion is formed using the weighted average of individual votes [14].

2.3. Model evaluation

2.3.1. Cross-validation

It's a sub-sampling technique in which the existing data are split into training and test sets. The model is trained using the training part and validated on the test part. In k -fold cross-validation, data are divided into k equal parts of size n . In every iteration, the i^{th} set of n items are used as the test and the remaining as the training. After k iterations, the average performance from the k sets is recorded as the resultant performance.

2.3.2. Hold-out sampling

In hold-out sampling, a separate validation set is utilized in order to assess the predictive performance of the model on unseen data.

2.3.3. Akaike information criterion (AIC)

Akaike Information Criterion (AIC) is a metric that is used to evaluate the goodness of fit of a model. Different models of different complexity can be compared using this metric. AIC is formulated as follows:

$$AIC = -2l + 2p \quad (7)$$

In the formulation, l is the log-likelihood term that describes how well the data are described given the model. p represents the model complexity in terms of the number of parameters. Lower AIC values are preferred and AIC favors simpler models that explain the data well.

2.3.4. Mean squared error (MSE)

It is a measure of the deviations of real data points from the model predicted ones. The sum of squares of individual errors is taken and normalized with respect to the number of data points. The sum of squared errors (SSE) is calculated using the following formula;

$$S_{SSE} = \sum_i^n (y(i) - \hat{y}(i))^2 \quad (8)$$

where the first term inside the summation represents a real data point while the second is a model estimated data point.

2.4. GLM adaptation to data

2.4.1. Data set

We have five years' (2010, 2011, 2012, 2013, 2014) sales data for a cooling company. There are more than twelve types of products that are sold in almost all cities of Turkey. The total number of sales in the product database is 185986. The most popular product is A with 134247 total number of sales. For our demand prediction problem, we referred to product A sales in the city of Istanbul. The total number of sales meeting this criterion is 12788. We queried the product database in order to filter it with respect to this criterion. As a result, our sales records include date, sale amount, product item price, city name, and product code. Using the date and city information, we added air temperature as an additional feature to the data set.

2.4.2. Goodness of fit tests

As part of exploratory data analysis, we calculated some summary statistics. One such statistic is the total product sales amount for every product sorted with respect to city. Then, we based our demand prediction on the most popular product sold in Istanbul, which had the highest number of product sales.

We performed goodness of fit tests on the collected data to determine its distribution (Table 1). The results are acquired according to the Chi-Squared fit test.

The null hypothesis in the case of 2010 sales amount data can be stated as follows:

H_0 = There is no difference between Sales2010 data distribution and the theoretical Log-logistic distribution.

The alternative one is:

H_1 = There is difference between Sales2010 data distribution and the theoretical Log-logistic distribution.

According to the p value obtained (0.21991), if we reject the H_0 , we are 21% wrong. Thus, we cannot reject that the Sales2010 data fit to Log-logistic distribution.

In a similar way; as all p values for the other years' sales data are greater than 0.05, we can conclude that Sales2011, Sales2012, Sales2013, Sales2014 data fit to Gamma Distribution, Gamma (3P) Distribution, Lognormal Distribution, and Gamma Distribution respectively.

Please be reminded that in goodness of fit tests, Type 2 error (failing to reject a false null hypothesis) rather than Type 1 (p-value: the probability of incorrectly rejecting the null hypothesis) is common.

2.4.3. Discretization

In order not to disregard the effect of discretization on the performance of GLM model fitting, we prepared the discretized versions of our predictor variables.

Table 1. Goodness of fit test results for sales amount data between 2010 and 2014.

	2010	2011	2012	2013	2014
Goodness of fit	Log-logistic	Gamma	Gamma (3P)	Lognormal	Gamma
Significance level	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
P value	0.21991	0.24049	0.52422	0.66265	0.22956
Reject?	no	no	no	no	no
Parameters	$\alpha = 1.6499$ $\beta = 3.5296$	$\alpha = 0.70528$ $\beta = 12.935$	$\alpha = 0.71381$ $\beta = 24.254$ $\gamma = 1.0$	$\alpha = 1.2341$ $\mu = 2.1291$	$\alpha = 0.79408$ $\beta = 19.553$

We calculated the quantiles for the temperature and price predictor variables. Then, we converted the raw values into categories with respect to first, second, third, and fourth quartiles (Table 2 and 3).

Table 2. Categorization of the temperature predictor variable.

Category	Min	Max
Temperature 1	1°	17°
Temperature 2	17°	23°
Temperature 3	23°	28.5°
Temperature 4	28.5°	36°

Table 3. Categorization of the price predictor variable.

Category	Min	Max
Price 1	500.6380TRY*	729.1154TRY
Price 2	729.1154TRY	763.9032TRY
Price 3	763.9032TRY	787.0951TRY
Price 4	787.0951TRY	826.8073TRY

* Turkish Lira

Finally, the date predictor variable is categorized with respect to quarters (Table 4):

Table 4. Categorization of the date predictor variable.

Category	Months
First Quarter	January, February, March
Second Quarter	April, May, June
Third Quarter	July, August, September
Fourth Quarter	October, November, December

3. Results

In our modeling, we investigated the response variable with respect to three predictor variables, "Date", "Temperature" and "Price". We considered all combinations of these three variables in our experiments. Additionally, we transformed them into categorical variables to test the effect of categorization. In the following part, we first give the empirical results for non-categorical predictor variables then for their categorical counterparts.

3.1. Incremental addition of non-categorical predictor variables

Day, temperature, and price are considered as predictor variables while constructing the fitted model to sales data

for the year 2014. Predictor variables are added to the model incrementally for testing their effects on model fitting in a controlled way.

To assess the performance of model fit, *p* values are calculated with respect to the goodness of fit null hypothesis. The null hypothesis can be stated as follows:

H_0 = There is no difference between observed and fitted values.

When we analyze the results given in Table 5, *p* values and AIC metric verify that the model which is based on "Day" and "Temperature" predictor variables gives the best result. The calculated *p* value, 0.6185 means that we cannot reject the null hypothesis, that is, the model fitting is valid statistically.

3.2. Incremental addition of categorical predictor variables

This time, GLM fitting results are interpreted with categorical sales data for the year 2014. The results are presented in Table 6.

The model which is constructed with "Quarter", "Temperature", and "Price" gives the best result when we consider MSE, AIC and *p* values. So, "Quarter", "Temperature", and "Price" are added to the model as predictor variables.

3.3. GLM with non-categorical vs. categorical predictors

Table 7 represents the comparison of GLM results with non-categorical and categorical predictors. The model which is constructed with the categorical independent variables gives better results. The difference between two models can be explained by the effect of the "Quarter" predictor variable. It gives seasonal information and is more relevant when the sale of cooling goods is considered.

Table 7. Comparison of GLM with non-categorical and categorical predictors.

Metrics	Non-categorical	Categorical
MSE	249.1760	195.1147
AIC	1506.7180	1482.727
Residual deviance	197.1618	164.2224
P value	0.6023	0.9572

Table 5. GLM fitting results for sales 2014 data.

		Sales2014(GLM)						
4*Coefficients	Day	-0.0003	0	0	-0.0003	0	-0.0002	-0.0003
	Temperature	0	0.0039	0	-0.0041	-0.0041	0	-0.0041
	Price	0	0	-0.0004	0	-0.0004	0.0000	-0.0001
	Intercept	0.0957	0.1642	0.3874	0.2082	0.4974	0.1188	0.2698
	MSE	288.6811	267.5052	287.1445	250.5749	259.6151	288.4999	249.1760
	AIC	1539.5130	1515.8720	1545.0860	1504.9030	1512.0000	1541.4870	1506.7180
	Null deviance	240.9493	240.9500	240.9500	240.9500	240.9500	240.9500	240.9500
	Degrees of freedom	206	206	206	206	206	206	206
	P value	0.0479	0.0479	0.0479	0.0479	0.0479	0.0479	0.0479
	Residual deviance	229.8613	208.3468	235.2086	197.3156	203.2985	229.8365	197.1618
	Degrees of freedom	205	205	205	204	204	204	203
	P value	0.1124	0.4218	0.0726	0.6185	0.5007	0.1036	0.6023

Table 6. GLM fitting results for categorical sales 2014 data.

		Sales2014(GLM)						
11*Coefficients	Quarter1	0	0	0	0	0	0	0
	Quarter2	-0.0844	0	0	-0.0655	0	-0.0766	-0.0624
	Quarter3	-0.1358	0	0	-0.1216	0	-0.1226	-0.1171
	Quarter4	-0.0752	0	0	-0.0596	0	-0.0674	-0.0598
	Temperature1	0	-0.07702	0	-0.03195	-0.06598	0	-0.029915
	Temperature2	0	-0.09405	0	-0.0234	-0.07895	0	-0.0192
	Temperature3	0	-0.09385	0	-0.0117	-0.07875	0	-0.0065
	Temperature4	0	0	0	0	0	0	0
	Price1	0	0	-0.0697	0	-0.04985	-0.03679	-0.036082
	Price2	0	0	-0.07196	0	-0.04867	-0.0301	0.0238
	Price3	0	0	0.03676	0	0.04621	0.0606	0.0660
	Price4	0	0	0	0	0	0	0
	Intercept	0.1726	0.1429	0.1260	0.1771	0.1728	0.1897	0.1941
		MSE	229.5703	271.2096	280.8429	209.3177	259.6477	221.4104
	AIC	1489.3760	1523.7140	1535.0460	1488.8610	1514.3070	1484.2230	1482.7270
	Null deviance	241.0813	241.0813	241.0813	241.0813	241.0813	241.0813	241.0813
	Degrees of freedom	206	206	206	206	206	206	206
	P value	0.0473	0.0473	0.0473	0.0473	0.0473	0.0473	0.0473
	Residual deviance	177.8493	205.5993	215.5636	172.9775	192.7054	169.5828	164.2224
	Degrees of freedom	203	203	203	200	200	200	197
	P value	0.8980	0.4358	0.2598	0.9168	0.6315	0.9420	0.9572

3.4. Ordinary least squares estimator (OLS) versus GLM

For all the combinations of predictor variables GLM outperforms OLS. In order to give an idea of how they differentiate from each other, the OLS and GLM fitted models which are constructed with "Day" and "Temperature" are visualized in Figure 2 and compared in Table 8.

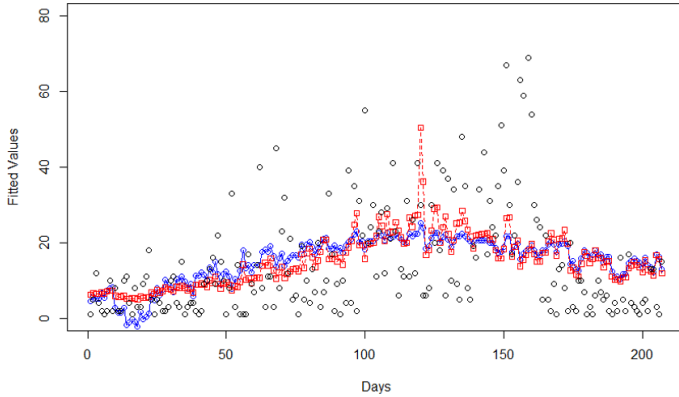


Figure 2. OLS vs. GLM.

The blue curved line shows the OLS fitting by adding two predictor variables which are "Day" and "Temperature" to the model. The red rectangular pointed line represents the GLM fitting result by the identical predictor variables. Real sales data are depicted as black rounded points. As seen from the figure, the OLS fitted values and GLM fitted values are similar.

In order to further analyze the difference between OLS and GLM model fitting, we can focus on their variances (Figure 3 and 4 respectively). The OLS method assumes that the residuals have the same variance which is named as homoscedasticity. Constant variance of the OLS method can be observed in Figure 3. GLM fitted model has non-constant variance across an entire range of values which is called heteroscedasticity (Figure 4). Fitting sales data by GLM provides less variance than the OLS method and GLM assumes different variances for each estimated response variable because of the error term.

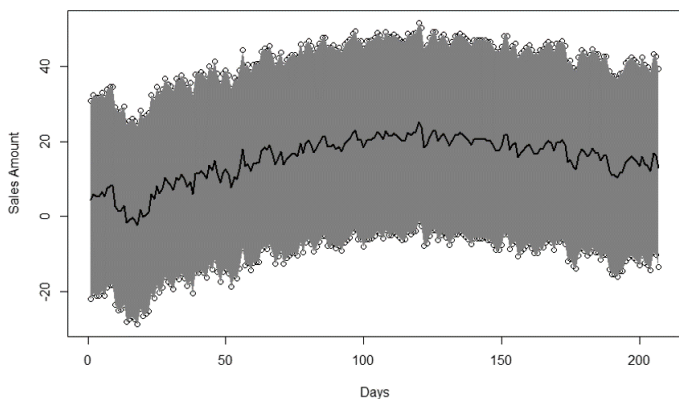


Figure 3. OLS variance.

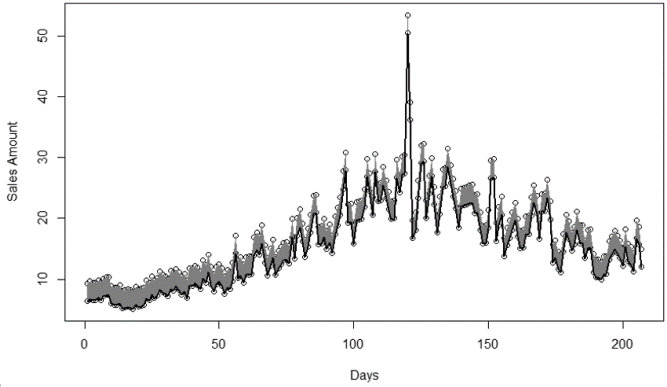


Figure 4. GLM variance.

fitted models. GLM fitted model gives better AIC and MSE results. In addition to these, the residual to null deviance fraction gives a better result in the case of GLM. That means adding "Day" and "Temperature" predictor variables to the GLM fitted model decreases null deviance more than that of the OLS fitted model. As a result, if we compare the two models based on AIC, MSE and, the residual to null deviance fraction then, the GLM fitted model represents observed data better than the OLS fitted model.

Table 8. Comparison of OLS and GLM model fitting results.

Metrics	OLS	GLM
	Days and Temperature	
MSE	253.3723	250.5749
AIC	1741.157	1504.9
Null deviance	60025.91	240.95
Residual deviance	52448.07	197.32
Residual to null deviance frac.	0.8738	0.8189

3.5. Comparing GLM with predictive data mining methods

This section presents comparative results with selected data mining methods. As a comparison basis; Generalized Linear Models with Elastic Net Regularization (GLMNet) [7], Gradient Boosting Method (GBM) [8], Principal Component Regression (PCR) [10], Support Vector Machine (SVM) [11], Random Forest (RF) [12], Conditional inference trees (CTree) [13], and Ensemble Learning (EL) [14] are used.

The validation of the selected model is one important step of model building. In this section we do validation on the fitted models which are constructed by non-categorical predictor variables. Hold-out samples which are samples of data that are not used in fitting a model are used to validate the fitted models. Istanbul sales are used as the training data and Izmir sales are used as the validation set. Table 9 gives the comparison of the selected data mining methods and GLM with non-categorical predictor variables through the use of hold-out samples.

Table 8 represents the comparison of OLS and GLM

Table 9. Comparison of the selected data mining methods and GLM with non-categorical predictor variables.

Non-categorical Sales2014							
Factors	MSE of Methods						
Day	X			X		X	X
Temperature		X		X	X		X
Price			X		X	X	X
GLMNet	136.3917	136.6720	135.9715	136.6720	138.3373	135.9715	138.3373
GBM	169.6955	117.2606	121.9277	152.3425	114.9580	191.1965	147.7359
PCR	136.3344	155.5300	154.5678	136.4315	156.8812	135.8821	136.6662
SVM	188.3921	118.1168	141.2607	171.1725	106.7127	179.4780	165.0091
Random Forest	200.3054	188.3117	120.8555	201.0203	167.3700	180.3512	182.7320
Ctree	180.6332	150.7834	155.2848	151.0385	150.7834	180.6332	151.0385
Ensemble learning	177.8041	149.1145	134.1322	130.9450	154.6232	184.8372	128.5726
GLM	136.5303	214.8490	162.0401	122.3348	606.2935	136.3448	123.4321

Table 10. Comparison of the selected data mining methods and GLM with categorical predictor variables.

Categorical Sales2014							
Factors	MSE of Methods						
Quarter	X			X		X	X
Temperature		X		X	X		X
Price			X		X	X	X
GLMNet	235.9518	283.8525	287.758	235.6685	282.1223	236.6896	233.9616
GBM	1097.919	297.1452	500.7632	765.0678	445.0727	1232.807	725.4583
PCR	239.8311	289.2484	287.528	245.4711	280.0862	242.5003	240.7885
SVM	262.3833	323.2351	325.827	278.0332	321.076	275.4668	294.5758
Random Forest	215.8516	223.5914	239.4328	193.0158	279.3928	229.42	223.5908
Ctree	232.8376	275.8169	281.0322	220.7328	275.8169	232.8376	225.2724
Ensemble learning	237.558	285.4635	282.2418	218.3207	271.9933	230.829	241.1951
GLM	229.5703	271.2096	280.8429	209.3177	259.6477	221.4104	195.1147

As seen from Table 9, GLM gives the best result with "Days" and "Temperature" predictor variables and "Days", "Temperature", and "Price" predictor variables. GBM, PCR, SVM, and Random Forest models give better results in some other variable combinations (marked in bold).

Table 10 gives the comparison of the selected data mining methods and GLM with categorical predictor variables:

As a result, in some variable combinations the RF fitted model is the best while in the remaining ones the GLM fitted model outperforms the others. To further characterize those variable combinations, in single predictor variable cases RF is the best, but when "price" predictor variable is used in conjunction with other variable(s), GLM is the top performer. The best values in every column are marked in bold.

Meanwhile, as an alternative we used cross-validation on the model building based on Istanbul sales data. The obtained results are in accordance with the results from the hold-out sampling.

4. Discussion and Conclusion

To deal with demand prediction, various techniques of regression analysis and data mining are used under the predictive methods. The purpose of this work is to make history-based demand prediction of sales by using generalized linear models.

The data set which is used for analysis is real company data. In our modeling, the response variable is the sale amount and the date of sale, item price, and air temperature are selected as the predictor variables. The distribution of sale amount which is the response variable for real customer data is discovered as the gamma distribution. Because of the response variable distribution, GLM method is used with the gamma distribution which is a member of the exponential family and inverse link function is used. Investigating the data, choosing the GLM setting in accordance with the response variable distribution along with an appropriate link function are crucial steps for characterizing the data through the use of GLM modeling.

In any modeling case, the target model is fitted to the

whole set of data points. Thus, the variance of data points and the bias of them from their real population should be considered. In order to govern the total variance due to the predictor variables, if there are a few variables like our case, all the possible combinations of them should be taken into consideration. If the original data types of variables and their ranges cause a lot of variance, it can be an option to apply categorization to the variables in order to better identify their impact on the response variable.

We analyzed the combinations of three different predictor variables, "Days", "Temperature", and "Price". Then, the predictor variables are transformed into their categorical counterparts for investigating the effect of categorization. When categorical predictor variable fitting results are compared with that of non-categorical, the former one gives better results than the latter. Thus, categorization provides more accurate prediction mostly due to variance reduction on predictor variables.

When the GLM result is compared with the other predictive data analysis techniques, our findings are as follows: Within the scope of regression techniques, GLM is compared with the linear model both for default and inverse response variables. As a result of the comparison, GLM gives better fitting results than the linear model in both cases. Within the scope of classification techniques, RF and GLM are the top performers. When single predictor variables are used RF is the best while in the case of the usage of "price" with any other predictor variable(s) GLM is the best. The model fitting results are evaluated with respect to MSE and AIC metrics.

Classifier performance depends greatly on the characteristics of the data to be classified. Various classification algorithms are compared in order to find out the characteristics of data that explain their comparative performances. However, it's still an open problem.

Attribute error and concept size are good features (characteristics of data) to explain the performance of classification algorithms. Concept size is the proportion of concept space covered by positive instances while attribute error is the random substitution of attribute values [15].

In explaining the performance of RF, it can be said that RF is robust to attribute error as it performs random selection of a subset of features to grow each tree.

As for GLM, its performance can be attributed to our model adaptation in which we took the dependent variable, "sale demand" distribution (Gamma) into consideration.

Further research on this topic could have the following directions:

- Different discretization methods for categorizing the predictor variables can be used.
- Hybrid models [16] can be constructed such as the formulation of the GLM model along with an additive

time series component.

References

- [1] Nelder, J.A., Wedderburn, R.W.M. 1972. Generalized linear models. *Journal of the Royal Statistical Society, Series A, General*, 135, 370-384.
- [2] Razzaghi, M. 2013. The Probit Link Function in Generalized Linear Models for Data Mining Applications. *Journal of Modern Applied Statistical Methods*, 12(19), 164-169.
- [3] Tauras, J.A. 2005. An Empirical Analysis of Adult Cigarette Demand. *Eastern Economic Journal*, 31(3), 361-375.
- [4] The Odum Institute, 2015. Logistic Regression and the American National Election Study 2012: Vote Choice in the 2012 US Presidential Election. The Odum Institute.
- [5] Kutner, M.H., Nachtsheim, C., Neter, J. 2004. Applied linear regression models. McGraw-Hill/Irwin.
- [6] Johnson, P. 2006. GLM with Gamma-Distributed Dependent Variables (Access Date: 28.05.2018).
- [7] Friedman, J., Hastie, T., Tibshirani, R. 2010. Regularization Paths for Generalized Linear Models via Coordinate Descent. *Journal of Statistical Software, Articles*, 33(1), 1-22.
- [8] Schapire, R.E., Freund, Y. 2012. *Boosting: Foundations and Algorithms*. MIT Press.
- [9] Pearson, K. 1900. X. On the criterion that a given system of deviations from the probable in the case of a correlated system of variables is such that it can be reasonably supposed to have arisen from random sampling. *Philosophical Magazine*, 50(302), 157-175.
- [10] Jolliffe, I.T. 1982. A Note on the Use of Principal Components in Regression. *Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics)*, 31(3), 300-303.
- [11] Cortes, C., Vapnik, V. 1995. Support-Vector Networks. *Mach. Learn.*, 20(3), 273-297.
- [12] Breiman, L. 2001. Random Forests. *Mach. Learn.*, 45(1), 5-32.
- [13] Hothorn, T., Hornik, K., Zeileis, A. 2006. Unbiased Recursive Partitioning: A Conditional Inference Framework. *Journal of Computational and Graphical Statistics*, 15(3), 651-674.
- [14] Zhou, Z. 2012. *Ensemble Methods: Foundations and Algorithms*. 1st. MIT Press. Chapman & Hall/CRC.
- [15] Cohen, P.R. 1995. *Empirical Methods for Artificial Intelligence*. MIT Press, Cambridge, MA, USA.
- [16] Bensoussan, A., Bertrand, P., Brouste, A. 2014. A generalized linear model approach to seasonal aspects of wind speed modeling. *Journal of Applied Statistics*, 41(8), 1694-1707.

Numerical Solutions of Conformable Fractional Differential Equations by Taylor and Finite Difference Methods

Şuayip TOPRAKSEVEN*¹

¹Artvin Çoruh Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, 08100, Artvin, Türkiye
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3901-9641>)

(Alınış / Received: 18.06.2019, Kabul / Accepted: 20.11.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Keywords

Fractional differential equations,
Fractional euler methods,
Fractional adams methods,
Riemann–liouville and caputo derivative,
Conformal fractional derivative,
Taylor methods,

Abstract: We drive efficient and reliable finite difference methods for fractional differential equations (FDEs) based on recently defined conformable fractional derivative. We first derive fractional Euler and fractional Taylor methods based on the fractional Taylor expansion. This fractional Taylor series are the generalized fractional Taylor series that are independent of initial point. We show that the proposed methods are more efficient and faster by applying these methods on first order FDEs and second order oscillatory FDEs. Our second approach is based on inverting FDEs to a weakly singular integral equation that is approximated by product integration rule. This new definition has no special functions and thus the proposed numerical methods will be more accurate and easier to implement than existing methods for FDEs. We prove the stability and convergence of the proposed methods. Numerical examples are given to support the theoretical results.

Conformable Kesirli Diferansiyel Denklemlerinin Taylor ve Sonlu Farklar Metodu ile Sayısal Çözümleri

Anahtar Kelimeler

Kesirli diferansiyel denklemler,
Kesirli euler metodu,
Kesirli adams metodu,
Riemann–liouville ve caputo türevi,
Conformable kesirli türev,
Taylor metodu

Özet: Bu çalışmada yeni tanımlanan conformable kesirli türevli denklemler için güvenilir ve etkili bir metod türettik. Kesirli Taylor açılımından ilk önce Euler ve Taylor metodunu geliştirdik. Bu Taylor açılımı başlangıç noktasından farklı bir noktada açılmış genelleştirilmiş Taylor serisidir. Öngörülen metotlar daha etkili ve hızlı olduğunu birinci dereceden kesirli diferansiyel denklemlere ve ikinci dereceden salınımlı kesirli diferansiyel denklemlere uygulayarak gösterdik. İkinci metodumuz ise kesirli diferansiyel denklemleri zayıf tekil integral denklemlerine dönüştürüp, çarpım integrasyon kuralını uygulayarak çözmek olacaktır. Bu yeni tanımda özel tanımlı fonksiyonlar olmadığı için, metotlar daha doğru sonuç verecek ve bilgisayar programlaması daha kolay olacaktır. Bu öngörülen metotların kararlılık ve yakınsaklıkları ispatlanmış olup, teorik sonuçları destekleyen sayısal örnekler verilmiştir.

1. Introduction

Recently, fractional differential equations (FDEs) become more attractive and have been developed in theory and applications in science and mathematics. Applications and the theories of fractional differential equations increasingly get more attention nowadays both in science and engineering. Some applications of FDEs can be founded in chemistry, mechanics, physics, control theory and so on. For more details on the application of FDEs, we refer the reader to the references [1–3]. Unlike the ordinary differential equations, the analytic solutions of fractional differential equations may not be available. Thus, efficient and reliable numerical methods for solving fractional differential equations are essential and important. Almost all the definitions of the fractional derivative have been defined globally and in non local sense so that they involve fractional integral

equations with weakly singular kernels and some special functions such as Gamma and Mittag-Leffler functions. All these definitions does not obey some standard rules and important properties of ordinary derivative such as chain rule or semi-group property. Recently, much simpler and compatible definition of fractional derivative obeying chain rule and semi-group properties based on the basic limit processing so called the conformable fractional derivative has been given in [4]. This new definition of fractional derivative have come to the many researcher's attention and the fundamental properties and some applications of this new fractional derivative have been studied and developed [5]. Further developments and several application can be found in [6–9] and references therein.

Khalil et al. [4] define the conformable fractional deriva-

tive of order $\alpha \in (0, 1]$ of a function $f : [a, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ by

$$(T_\alpha^a f)(t) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(t+h(t-a)^{1-\alpha}) - f(t)}{h}, \quad (1)$$

An easy consequence of this definition is that if f has the classical derivative, then we have the following relation [4]

$$(T_\alpha^a f)(t) = (t-a)^{1-\alpha} f'(t), \quad (2)$$

where $f'(t)$ is the classical derivative of f . We immediately see that the conformable fractional derivative of a constant function is zero. Some basic properties of this conformable fractional derivative can be found in [4, 5] in details. This new definition intuitively is a natural extension of standard derivative to non-integer order. Unlike the existing definitions of fractional derivative, there are no special functions such as the Gamma, Beta and Mittag-Leffler functions that are not easy to evaluate and implement in the solutions. This conformable derivative has the physical interpretation as a modification of the classical derivative in direction and magnitude of physical quantity [10].

In this article, we consider the following conformable fractional nonlinear differential equation (FDEs)

$$\begin{cases} (T_\alpha^a y)(t) = f(t, y(t)), & t \in (a, T], \quad T > a \geq 0, \\ y^{(k)}(a) = y_0^{(k)}, & k = 0, 1, 2, \dots, n-1. \end{cases} \quad (3)$$

where $\alpha > 0$ and $n = \lceil \alpha \rceil$ is the smallest integer greater or equal to α and $(T_\alpha^a y)(t)$ is the conformable fractional derivative of $y(t)$ of order α defined as

$$(T_\alpha^a y)(t) = (T_\beta^a y^{(n)})(t), \quad \beta = \alpha - n \in (0, 1],$$

where $(T_\beta^a y^{(n)})(t)$ defined by (1).

For easy presentation, we restrict the case when $\alpha \in (0, 1]$. The results that we will find in this paper can be easily extended to the case $\alpha \geq 1$.

The other commonly used fractional derivatives are the Riemman–Liouville and Caputo derivative defined by, respectively

$${}_R D_0^\alpha f(t) = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \frac{d^n}{dt^n} \int_0^t (t-s)^{n-1-\alpha} f(s) ds, \quad (4)$$

and

$${}_C D_0^\alpha f(t) = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \int_0^t (t-s)^{n-1-\alpha} f^{(n)}(s) ds, \quad (5)$$

The corresponding initial value problem can be written as [11]

$$\begin{cases} {}_R D_a^\alpha y(t) = f(t, y(t)), & \alpha \in (n, n+1], \quad t \in (a, T], \\ y^{(k)}(a) = y_0^{(k)}, & k = 0, 1, 2, \dots, n-1. \end{cases} \quad (6)$$

Usually, the initial value problems for fractional differential equations are ill-posed because of singularity of the solution at the initial conditions. In general, the differential equation (6) is converted to the following Volterra integral equation

$$y(t) = y_0 + \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_a^t (t-x)^{\alpha-1} f(x, y) dx. \quad (7)$$

If the solution of (6) is smooth enough, then it also solves (7) and vice versa. The integral equation (7) is singular if $\alpha \in (0, 1)$ and this singularity makes the numerical solution inefficient and requires some special techniques to approximate the solution of (7). On the other hand, the solution of (7) can be written as an expansion of integer and non-integer powers [12]

$$y(t) = y_0 + \sum_{i,j=1}^{\infty} (t-a)^{i+\alpha j} Y_{ij}. \quad (8)$$

As we see from the equation (8), the solution is not smooth at $t = a$ and present mixed powers of integer and non-integer. This non-smooth property of the solution makes the numerical solution of the integral equation difficult to approximate. The main difference in between classical derivative and fractional derivative is the non local properties of the fractional calculus. This leads to intense computational methods and high order numerical methods that are very limited in literature. Numerical methods for (6), to our knowledge, are based on Riemann–Liouville or Caputo [12] and the Grünwald–Letnikov approach [13]. Several numerical methods such as finite difference [11], finite element [14] and spectral methods for numerical solution of (6) or (7) have been proposed and developed during the last few decades. In [15], the author discussed the stability of the numerical methods for the equation (7) and gave the the disc of stability of predictor–corrector methods. Diethelm et al. [16] proposed Adams-type predictor–corrector method for equation (7) and if the Caputo derivative of the solution is smooth enough, they gave the error bound for the method. Li and Zeng [17] discussed the finite difference method for fractional differential equations. Recently, in the book [18], finite difference methods and finite element methods have been studied and analyzed for fractional ordinary differential and partial differential equations. Usually, the weakly singular kernel of the Volterra type integral equations makes it difficult to have an efficient and high order numerical method. To overcome this inefficiency, the integral equation $\int_a^t (t-x)^{\alpha-1} f(x, y) dx$ have been approximated by choosing suitable quadrature numerical methods. Product integration rule that is a class of convolution quadrature is one of the methods to numerically solve this kind of integral equation introduced in [19]. Different quadrature rule gives the different numerical method such as fractional Euler and fractional Adams methods.

In this article, we use two numerical approaches to the problem (3). We first derive a fractional power series that have been used to obtain fractional Euler scheme and high order Taylor numerical method for the equation (3). To the best of our knowledge, this is the first finite difference method for FDEs in the sense of conformable fractional derivative. The power series obtained are not dependent on the initial point or the point in which the conformable fractional derivative is defined. Our second approach is based on the following Volterra-type integral equation with

weakly singular kernel by converting FDEs (3) with the help of the relation (2)

$$y(t) = y_0 + \int_a^t (x-a)^{\alpha-1} f(x,y) dx.$$

This form is significantly different from the one given in (7) because there is no delay argument in this formulation. Unless otherwise stated, we always assume $\alpha \in (0, 1)$ in this article and numerical methods we proposed here can be extended to $\alpha \in (n, n + 1]$ for any $n \in \mathbb{N}$.

Numerical methods for FDEs are costly with high computational times and have expensive storage since the number of operations increase at each time step because of the singular kernel in the equivalent Volterra integral equation. However, the newly defined fractional derivative is based on limit process and the number of operation increase linearly. Thus, developing numerical methods based on this newly defined fractional derivative is important and has many advantages compared to the existing methods.

This paper is organized as follows. In Section 2 the basic definitions and background for FDEs are reviewed. In Section 3 we establish the existence and uniqueness of the problem (3) and reformulation of FDEs in terms of integral equation. Then we introduce numerical methods for solving Equation (3) with uniform meshes in section 4. In Section 5, we prove the stability and error estimates of these numerical schemes. Finally, various numerical examples are given to show that the numerical results confirm the theoretical findings in Section 6 and last section includes the concluding remarks.

Throughout, the notations C and c, with or without a subscript, denote generic constants, which may differ at different occurrences, but are always independent of the mesh size.

2. Definitions and Background on Fractional Calculus

The left and right conformable fractional α th order derivative of a function $f : [a, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ given by [4]

$$(T_\alpha^a f)(t) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(t+h(t-a)^{1-\alpha}) - f(t)}{h},$$

$$({}^b T_\alpha f)(t) = -\lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(t+h(b-t)^{1-\alpha}) - f(t)}{h}.$$

The conformable fractional integral operator of order α is given by [4]

$$I_\alpha^a(f)(x) = \int_a^t (x-a)^{1-\alpha} f(x) dx. \tag{9}$$

Lemma 2.1. [5] If $f : [a, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ is smooth, then we have the relations for $\alpha \in (0, 1]$ and $t > a$.

$$T_\alpha^a I_\alpha^a(f)(t) = f(t), \tag{10}$$

$$I_\alpha^a T_\alpha^a(f)(t) = f(t) - f(a). \tag{11}$$

Lemma 2.2. [5] If $y : [a, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ is infinitely α -differentiable function, for some $\alpha \in (0, 1]$ at a neighborhood of a

point a , then y has the fractional power series expansion:

$$y(t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(T_\alpha^a y)^{(k)}(a)(t-a)^{k\alpha}}{\alpha^k k!}, \quad a < t < R^{1/\alpha}, R > 0. \tag{12}$$

Here $(T_\alpha^a y)^{(k)}(a)$ means the application of the fractional derivative k times.

We use the following Banach Contraction Principle (see e.g., [20])

Theorem 2.3. Caccioppoli

Let Y be a nonempty closed subset of a Banach space X such that for each $n \geq 1$, there exists a constant $c_n \geq 0$ such that $\sum_{n=0}^{\infty} c_n < \infty$. If the operator $A : Y \rightarrow Y$ satisfies

$$\|A^n y - A^n z\| \leq c_n \|y - z\|,$$

for all $n \in \mathbb{N}$, then A has a unique point y^* so that $Ay^* = y^*$

3. Existence and Uniqueness of the Solution

In this section, we present the existence and uniqueness of the solution of equation (3). Similar to the classical ordinary differential equation, we first assume the function f is continuous on some domain for proving the existence of the problem and then to prove the uniqueness, we assume it has a Lipschitz condition with respect to the second variable; i.e.,

$$|f(x,y) - f(x,z)| \leq L|y - z|,$$

with some constant $L > 0$ independent of x, y , and z . Now we ready to establish the following two theorems.

Theorem 3.1. For some $d > 0$ and $\delta > 0$, let $\mathbb{D} := [0, d] \times [y_0 - \delta, y_0 + \delta]$ and the real valued function f be continuous on \mathbb{D} . If $T - a := \min\{d, (\frac{\delta\alpha}{L})^{1/\alpha}\}$, then there is a function $y : (a, T] \rightarrow \mathbb{R}$ that solves the problem (3).

Theorem 3.2. For some $d > 0$ and $\delta > 0$, let $\mathbb{D} := [0, d] \times [y_0 - \delta, y_0 + \delta]$. If $T - a := \min\{d, (\frac{\delta\alpha}{L})^{1/\alpha}\}$, and f is bounded on \mathbb{D} and satisfies the Lipschitz condition above, then there is unique solution function $y : (a, T] \rightarrow \mathbb{R}$ that solves the problem (3).

The proof of these two theorem will be based on the following observation.

Lemma 3.3. If the forcing function f is smooth, then the problem (3) can be converted to the following Volterra type integral equation with $\alpha \in (0, 1]$

$$y(t) = y_0 + \int_a^t (x-a)^{\alpha-1} f(x,y) dx. \tag{13}$$

Proof. With the help of (2), we can re-write the problem (3) as

$$y'(x) = (x-a)^{\alpha-1} f(x,y).$$

Now, integrating both side from a to t to obtain the desired result (13). □

Proof.(Proof of Theorem 3.1 and Teorem 3.2)

We introduce the set $B_\delta = \{y \in C([a, x]) : \|y(t) - y_0\|_\infty \leq \delta\}$ for fixed $x \leq T$. This is a closed subset of the Banach space of all continuous functions on $[a, T]$, equipped with

the maximum norm. Obviously, this set is not empty. Thus, we define the operator $A : B_\delta \rightarrow B_\delta$ given by

$$(Ay)(t) := y_0 + \int_a^t (x-a)^{\alpha-1} f(x, y(x)) dx. \quad (14)$$

We show that the operator A has a unique point that solves the equation $Ay = y$ by showing that A^n is a contraction operator for n sufficiently large. First, we demonstrate Ay is a continuous function. To do this, we choose $a \leq t_1 \leq t_2 \leq T$ and we write

$$\begin{aligned} |(Ay)(t_2) - (Ay)(t_1)| &= \int_a^{t_2} (x-a)^{\alpha-1} f(x, y) dx \\ &\quad - \int_a^{t_1} (x-a)^{\alpha-1} f(x, y) dx \\ &= \int_{t_1}^{t_2} (x-a)^{\alpha-1} f(x, y) dx \\ &\leq \frac{\|f\|_\infty}{\alpha} ((t_2-a)^\alpha - (t_1-a)^\alpha). \end{aligned}$$

So, if $t_2 - t_1 \rightarrow 0$ then $(Ay)(t_2) - (Ay)(t_1) \rightarrow 0$ showing that Ay is a continuous function. Next, we prove that if $y \in B_\delta$ then $Ay \in B_\delta$ meaning that A is self-mapping of B_δ . To this end, note that

$$\begin{aligned} |(Ay)(t) - y_0| &= \left| \int_a^t (x-a)^{\alpha-1} f(x, y) dx \right| \\ &\leq \frac{\|f\|_\infty}{\alpha} (T-a)^\alpha \\ &\leq \frac{\|f\|_\infty}{\alpha} \frac{\alpha \delta}{\|f\|_\infty} = \delta. \end{aligned}$$

Finally we prove that A^n is a contraction operator for $n \in \mathbb{N}$. More precisely we have for $t \in (a, T)$

$$\|A^n y - A^n z\|_\infty \leq \frac{(L(t-a)^\alpha)^n}{\alpha^n n!} \|y - z\|_\infty. \quad (15)$$

We prove this fact by induction on n . For $n = 0$, it is obvious. Assume that (15) is true for $n = k - 1$. Now, we write

$$\begin{aligned} \|A^n y - A^n z\|_\infty &= \|A(A^{n-1}y) - A(A^{n-1}z)\|_\infty \\ &= \left| \int_a^t (x-a)^{\alpha-1} (f(x, A^{n-1}y) - f(x, A^{n-1}z)) dx \right| \\ &\leq L \int_a^t (x-a)^{\alpha-1} |A^{n-1}y(x) - A^{n-1}z(x)| dx \\ &\leq L \int_a^t (x-a)^{\alpha-1} \|A^{n-1}y - A^{n-1}z\|_\infty dx. \end{aligned}$$

Using the induction hypothesis, we obtain

$$\begin{aligned} \|A^n y - A^n z\|_\infty &\leq \frac{L^n \|y - z\|_\infty}{\alpha^{n-1} (n-1)!} \int_a^t (x-a)^{\alpha-1} (x-a)^{\alpha(n-1)} dx \\ &= \frac{L^n \|y - z\|_\infty}{\alpha^{n-1} (n-1)!} \int_a^t (x-a)^{\alpha n - 1} dx \\ &= \frac{L^n \|y - z\|_\infty}{\alpha^{n-1} (n-1)!} \frac{(t-a)^{\alpha n}}{\alpha n} \\ &= \frac{L^n (t-a)^{\alpha n} \|y - z\|_\infty}{\alpha^n n!}. \end{aligned}$$

According to Theorem 2.3, if the sum $\sum_{n=0}^\infty c_n$ converges with $c_n = \frac{L^n (t-a)^{\alpha n}}{\alpha^n n!}$, then the operator A has a unique point so that the problem (3) has a unique solution. In fact, the fractional calculus (see e.g., [5]) implies that the series $\sum_{n=0}^\infty \frac{L^n (t-a)^{\alpha n}}{\alpha^n n!}$ converges to $\exp(\frac{L(t-a)^\alpha}{\alpha})$. Thus, the proof is completed. \square

4. Numerical Methods

In this section, we will derive the numerical schemes for approximating the problem (3). To do this, we introduce the following notations:

For a given positive integer N , let $t_n = nh + a$, $n = 0, 1, \dots, N$ be a uniform meshes of the interval $(a, T]$ where step size h (for the sake of simplicity assumed to be constant) is then given by $h = t_n - t_{n-1}$. Let $y(t_n)$ be approximated by y_n at the point $t = t_n$.

Numerical methods proposed in this work for the fractional differential equation (3) will be based on the Taylor expansion by the help of Lemma 2.2. We stress out that Lemma 2.2 allows to obtain a fractional power expansion for a function in terms of its Conformable fractional derivatives evaluated at the initial point a . We now obtain a similar Taylor expansion at any other point $a_1 > a$, so the expansion can be expressed independently from the initial point a .

Theorem 4.1. If $y : [a, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ is infinitely α -differentiable function, for some $\alpha \in (0, 1]$ at a neighborhood of a point $a_1 \in (a, \infty)$, then y has the fractional power series expansion:

$$\begin{aligned} y(t) &= y(a_1) + \frac{(T_{a_1}^\alpha y)(a_1) \delta_1}{\alpha} + \frac{(T_{a_1}^\alpha y)^{(2)}(a_1) \delta_2}{2\alpha^2} \\ &\quad + \frac{(T_{a_1}^\alpha y)^{(3)}(a_1) \delta_3}{3!\alpha^3} + \frac{(T_{a_1}^\alpha y)^{(4)}(a_1) \delta_4}{4!\alpha^4} + R_4(x, a_1, a), \quad (16) \end{aligned}$$

where $R_4(t, a_1, a)$ is the reminder term and

$$\begin{aligned} \delta_1 &= H^\alpha - L^\alpha, \\ \delta_2 &= H^{2\alpha} - L^{2\alpha} - 2L^\alpha \delta_1, \\ \delta_3 &= H^{3\alpha} - L^{3\alpha} - 3L^\alpha \delta_2 - 3L^{2\alpha} \delta_1, \\ \delta_4 &= H^{4\alpha} - L^{4\alpha} - 4L^\alpha \delta_3 - 6L^{2\alpha} \delta_2 - 4L^{3\alpha} \delta_1, \end{aligned}$$

and $H = t - a$ and $L = a_1 - a$.

Proof. Using the power series expansion (12) for $y(t)$, $(T_{a_1}^\alpha y)(t)$, $(T_{a_1}^\alpha y)^{(2)}(t)$, $(T_{a_1}^\alpha y)^{(3)}(t)$ and $(T_{a_1}^\alpha y)^{(4)}(t)$

with t replaced by the points a_1 , we have

$$\begin{aligned}
 y(a) &= y(a_1) - \frac{(T_{\alpha}^a y)(a)L^{\alpha}}{\alpha} - \frac{(T_{\alpha}^a y)^{(2)}(a)L^{2\alpha}}{2\alpha^2} \\
 &\quad - \frac{(T_{\alpha}^a y)^{(3)}(a)L^{3\alpha}}{3!\alpha^3} - \frac{(T_{\alpha}^a y)^{(4)}(a)L^{4\alpha}}{4!\alpha^4} + R_4^0, \\
 (T_{\alpha}^a y)(a) &= (T_{\alpha}^a y)(a_1) - \frac{(T_{\alpha}^a y)^{(2)}(a)L^{\alpha}}{\alpha} \\
 &\quad - \frac{(T_{\alpha}^a y)^{(3)}(a)L^{2\alpha}}{2\alpha^2} - \frac{(T_{\alpha}^a y)^{(4)}(a)L^{3\alpha}}{3!\alpha^3} + R_4^1, \\
 (T_{\alpha}^a y)^{(2)}(a) &= (T_{\alpha}^a y)^{(2)}(a_1) - \frac{(T_{\alpha}^a y)^{(3)}(a)L^{\alpha}}{\alpha} \\
 &\quad - \frac{(T_{\alpha}^a y)^{(4)}(a)L^{2\alpha}}{2\alpha^2} - \frac{(T_{\alpha}^a y)^{(5)}(a)L^{3\alpha}}{3!\alpha^3} + R_4^2, \\
 (T_{\alpha}^a y)^{(3)}(a) &= (T_{\alpha}^a y)^{(3)}(a_1) - \frac{(T_{\alpha}^a y)^{(4)}(a)L^{\alpha}}{\alpha} \\
 &\quad - \frac{(T_{\alpha}^a y)^{(5)}(a)L^{2\alpha}}{2\alpha^2} - \frac{(T_{\alpha}^a y)^{(6)}(a)L^{3\alpha}}{3!\alpha^3} + R_4^3, \\
 (T_{\alpha}^a y)^{(4)}(a) &= (T_{\alpha}^a y)^{(4)}(a_1) - \frac{(T_{\alpha}^a y)^{(5)}(a)L^{\alpha}}{\alpha} \\
 &\quad - \frac{(T_{\alpha}^a y)^{(6)}(a)L^{2\alpha}}{2\alpha^2} - \frac{(T_{\alpha}^a y)^{(7)}(a)L^{3\alpha}}{3!\alpha^3} + R_4^4,
 \end{aligned}$$

where R_4^j is the reminder of the fractional Taylor series of $(T_{\alpha}^a y)^{(j)}(a)$ at the point a_1 for $j = 1, 2, 3, 4$.

Then every expansions above are substituted in (12) up to order of fourth Taylor series and we obtain the equation (16). Furthermore, the reminder term $R_4(t, a_1, a)$ is resulted from the reminder R_4^j of each Taylor expansion for $j = 1, 2, 3, 4$. \square

4.1. The Construction of Numerical Methods Based on Taylor Expansions

Similar to that done in the standard numerical approach to the Cauchy problems for ODE, we construct numerical schemes to solve FDE (3) based on the application of fractional Taylor power series. The first numerical method that is relatively simpler and easier is numerical integration method having a disadvantage of restricted time stepping. Suppose that $y(t)$ is the solution of the conformable fractional differential equation (3) with $\alpha \in (0, 1]$.

By using Theorem 4.1, the fractional Taylor expansion of $y(t_{n+1})$ at $t = t_n$ gives that

$$y(t_{n+1}) = y(t_n) + (T_{\alpha}^a y)(t_n) \frac{\delta_1}{\alpha} + R_1(t_{n+1}, t_n, a),$$

where $\delta_1 = h^{\alpha}((n+1)^{\alpha} - n^{\alpha})$. Since

$$(T_{\alpha}^a y)(t_n) = f(t_n, y(t_n))$$

by the FDEs (3), we have

$$y(t_{n+1}) = y(t_n) + f(t_n, y(t_n)) \frac{h^{\alpha} b_n}{\alpha} + R_1(t_{n+1}, t_n, a), \quad (17)$$

where

$$b_n = (n+1)^{\alpha} - n^{\alpha}. \quad (18)$$

Next, we define Fractional Euler method that approximates the solution $y(t)$ at the points $t_n, n = 0, 1, 2, \dots, N$ for the values $y_n = y(t_n)$ so that the algorithm is then given by

$$\begin{aligned}
 y_{n+1} &= y_n + \frac{h^{\alpha} b_n}{\alpha} f(t_n, y_n), \\
 y_0 &= y(a).
 \end{aligned} \quad (19)$$

Now, we estimate the reminder term $R_1(t_{n+1}, t_n, a)$ in terms of the step size h and the parameter α . By the fractional Taylor expansion (12), the reminder can be written as (see e.g., [5])

$$R_1(t_{n+1}, t_n, a) = h^{2\alpha} \left[\frac{A_1 n^{\alpha} b_n}{\alpha^2} - \frac{A_2 n^{2\alpha} b_n h^{\alpha}}{2\alpha^3} + \frac{A_3 n^{2\alpha}}{2\alpha^2} \right], \quad (20)$$

where b_n defined by (18) and all the coefficients A_1, A_2 and A_3 are bounded constants. Local truncation error at t_{n+1} can be defined by

$$\tau(t_{n+1}) = \frac{y(t_{n+1}) - y_{n+1}}{h^{\alpha}}. \quad (21)$$

From (20), the truncation error $\tau(t_{n+1}) = h^{\alpha}$ so that the error can be given by

$$|y(t_{n+1}) - y_{n+1}| \leq Ch^{\alpha}. \quad (22)$$

By a similar argument for the construction of Euler methods, we define high order fractional Taylor methods. These fractional Taylor methods are based on the fractional Taylor expansion (16) and have high order approximations up to desired order. Here, we derive second and fourth order fractional Taylor methods that are frequently used in applications. However, one can derive fractional Taylor methods of any order. A disadvantage of the high order approximations is that they require the fractional derivatives of the function up to the order of the method. Because of the singularity of the solution, the high order Taylor methods may not be available.

Now, we derive 2α order fractional Taylor methods for the problem (3). We approximate the solution $y(t)$ at the points $t_n, n = 0, 1, 2, \dots, N$ for the values $y_n = y(t_n)$ so that the algorithm is then given by

$$\begin{aligned}
 y_{n+1} &= y_n + \frac{h^{\alpha}((n+1)^{\alpha} - n^{\alpha})}{\alpha} f(t_n, y_n) \\
 &\quad + \frac{h^{2\alpha}}{2\alpha^2} (T_{\alpha}^a f)(t_n, y_n) \left[(n+1)^{2\alpha} - n^{2\alpha} - 2n^{\alpha} b_n \right], \\
 y_0 &= y(a),
 \end{aligned} \quad (23)$$

where b_n is defined by (18).

The same idea above gives 4α order fractional Taylor method for approximating the problem (3); For $n = 1, 2, \dots, N$

$$\begin{aligned}
 y_{n+1} &= y_n + \frac{h^{\alpha} b_n}{\alpha} f(t_n, y_n) + \frac{h^{2\alpha} b_n}{2\alpha^2} (T_{\alpha}^a f)(t_n, y_n) \\
 &\quad + \frac{h^{3\alpha} b_n}{3!\alpha^3} (T_{\alpha}^a f)^{(2)}(t_n, y_n) + \frac{h^{4\alpha} b_n}{4!\alpha^4} (T_{\alpha}^a f)^{(3)}(t_n, y_n), \\
 y_0 &= y(a),
 \end{aligned} \quad (24)$$

where b_n is defined by (18) and

$$\begin{aligned} {}_2b_n &= (n+1)^{2\alpha} - n^{2\alpha} - 2n^\alpha b_n, \\ {}_3b_n &= (n+1)^{3\alpha} - n^{3\alpha} - 3n^\alpha {}_2b_n - 3n^{2\alpha} b_n, \\ {}_4b_n &= (n+1)^{4\alpha} - n^{4\alpha} - 4n^\alpha {}_3b_n - 6n^{2\alpha} {}_2b_n - 4n^{3\alpha} b_n. \end{aligned} \tag{25}$$

The truncation error for the fractional Taylor methods can be obtained similarly as in the Euler Methods. However, we only give outline of the proof because of very long algebraic expressions.

Usually, the reminder for the fractional Taylor series is of order $h^{(N+1)\alpha}$ when the series have order of N . We first find all the reminder of the fractional Taylor series for $y(t)$ up to N order and then substituting all the reminder will be of the same order or greater, thus the reminder of the fractional Taylor series for $y(t_{n+1})$ at $t = t_n$ would be of order $h^{(N+1)\alpha}$. Thus, the local truncation error (21) will be of order $h^{N\alpha}$. This outline generalizes the truncation error of classical Taylor method to the fractional Taylor method. In the next section, we give some numerical results for the numerical methods discussed here. We test three methods described above for FDEs so that the exact solutions are available. We first test the numerical methods for the first order FDEs and secondly we give numerical results for second order FDEs that is converted to first order systems of FDEs so that we compare the obtained results with the previous results based on symplectic schemes given in [15] with Caputo definition.

4.1.1. Numerical Examples

The first problem to be tested is the fractional Cauchy problem given by

Example 1.

$$\begin{aligned} (T_\alpha^0 y)(t) &= \lambda y(t), \quad t \in [0, 5], \quad \alpha \in (0, 1], \\ y(0) &= y_0. \end{aligned} \tag{26}$$

The exact solution is given by $y(t) = y_0 \exp(\lambda t^\alpha / \alpha)$. This is a simple linear test problem so that we easily find fractional derivatives up to desired order. The successive fractional derivatives give that $(T_\alpha^0 y)^{(k)}(t) = \lambda^k y(t)$ for each $k \in \mathbb{N}$. Based on this observation, the numerical methods are given as follows:

Fractional Euler Method

$$y_{n+1}^E = y_n^E \left(1 + b_n \frac{\lambda h^\alpha}{\alpha} \right),$$

Fractional Taylor of order 2α Method

$$z_{n+1} = z_n \left(1 + b_n \frac{\lambda h^\alpha}{\alpha} + {}_2b_n \frac{\lambda^2 h^{2\alpha}}{2\alpha^2} \right),$$

Fractional Taylor of order 4α Method

$$\begin{aligned} w_{n+1} &= w_n \left(1 + b_n \frac{\lambda h^\alpha}{\alpha} + {}_2b_n \frac{\lambda^2 h^{2\alpha}}{2\alpha^2} + {}_3b_n \frac{\lambda^3 h^{3\alpha}}{3!\alpha^3} \right. \\ &\quad \left. + {}_4b_n \frac{\lambda^4 h^{4\alpha}}{4!\alpha^4} \right), \end{aligned}$$

where ${}_2b_n, {}_3b_n, {}_4b_n$ and $y_0^E = z_0 = w_0 = y_0$.

We plot the solutions of the numerical methods and exact solution for different α and the initial value $y_0 = 1$ in Figure 1. We take $\lambda = -10$. As we can see from the Figure 1, the fractional Taylor of order 4α closes to the exact solution and observe that as α increases, the errors decrease as expected due to the error depends on the fractional power of h .

We emphasize here that if one uses the Caputo or Riemann-Liouville definition of fractional derivative, then the Cauchy problem (26) leads to the exact solution of the form $y(t) = y_0 E_\alpha(\lambda t^\alpha)$ where $E_\alpha(z)$ is the e Mittag-Leffler function [15] that generalizes the standard exponential function $\exp(z)$ for complex number z . Therefore, one needs some algorithm to evaluate this special function even in this simple case. However, we have a simple solution to the problem similar to the classical differential equation so that we believe that our methods are faster and more efficient to approximate FDEs.

Example 2.

$$\begin{aligned} (T_\alpha^0 y)(t) &= -y(t) + t^{4-\alpha} \exp(-t^\alpha / \alpha), \quad t \in [0, 1], \\ y(0) &= 0. \end{aligned} \tag{27}$$

The exact solution is $y(t) = t^4 \exp(-t^\alpha / \alpha)$ for $\alpha \in (0, 1]$. We take $\alpha = 0.5$ and we show the errors and the estimated order of convergence of the fractional Euler and fractional Taylor methods in Table 1 below.

$\alpha = 0.5$	F. Euler	F. Taylor 2α	F. Taylor 4α
h	Error	Error	Error
1/4	5.46e-02	3.01e-02	3.55e-03
1/8	2.90e-02	1.25e-02	8.75e-04
1/16	1.50e-02	5.45e-03	2.15e-04
1/32	7.63e-03	2.48e-03	5.28e-05
1/64	3.85e-03	1.17e-03	1.31e-05
EOC	0.986	1.083	2.010

Table 1. The maximum error for the fractional Euler and Taylor methods for for Example 2 at $T = 1$

By EOC, we show the estimated order of convergence that is given by the formula that $\log_2(\frac{e(h,T)}{e(h/2,T)})$ where $e(h, T)$ is the error with the step-size h at $t = T$.

We note that EOC of the fractional Taylor method of order 2α is $O(h)$ and the fractional Taylor method of order 4α is $O(h^2)$ as we expect. Moreover, the fractional Euler method is of order $O(h)$ in this numerical solution because the exact solution is smooth.

Next, we show that our methods are more efficient and faster than previous proposed finite difference methods in the literature by demonstrating the results on the second order FDEs given below.

Example 3. We now consider a second order FDEs given as

$$\begin{aligned} (T_\alpha^0 y)^{(2)}(t) &= -\omega^2 y(t), \quad \alpha \in (0, 1], \\ y(0) &= y_0, \quad (T_\alpha^0 y)(0) = z_0. \end{aligned} \tag{28}$$

Note that we have two initial conditions that depend on $y(t)$ and the first conformable fractional derivative $(T_\alpha^0 y)(t)$ at

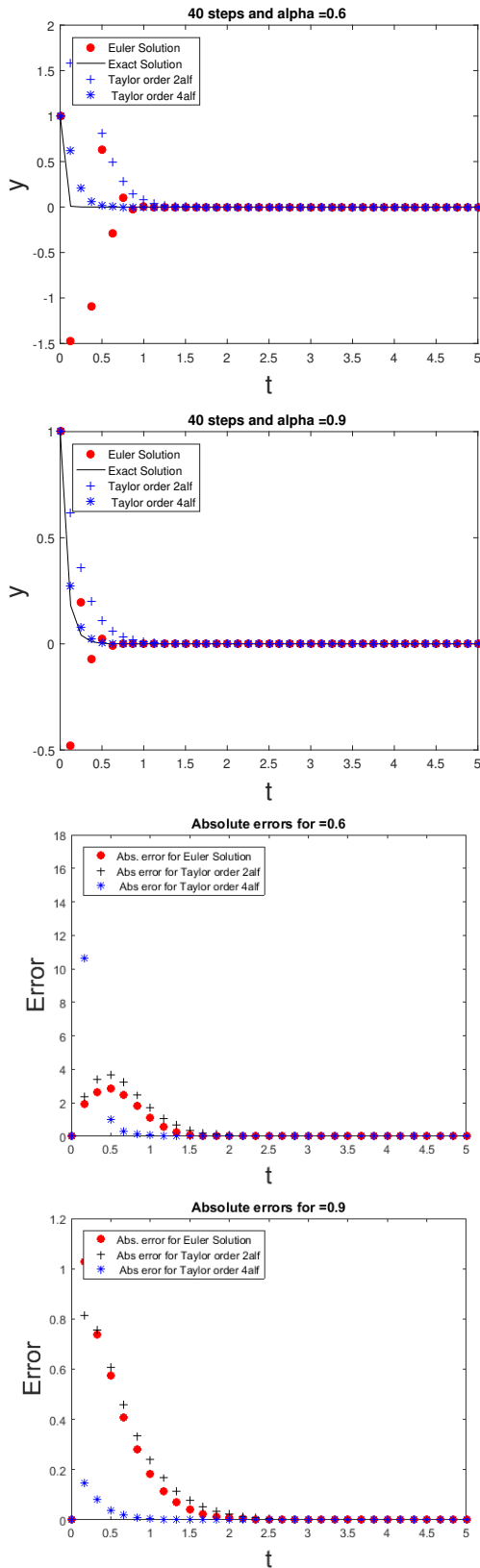


Figure 1. Plots for the solutions of the Cauchy FDEs (26) for different α and absolute errors for $N = 40$

$t = 0$. This FDEs is known as Fractional Oscillator and studied in [21]. Similar to the idea in ODE, we first convert this FDEs to the system of first order FDEs as follows

$$\begin{aligned} (T_{\alpha}^0 y)(t) &= z(t), \quad \alpha \in (0, 1], \\ (T_{\alpha}^0 z)(t) &= -\omega^2 y(t), \\ y(0) &= y_0, \quad z(0) = z_0. \end{aligned} \tag{29}$$

In [21], the authors have used the following numerical scheme with the Caputo definition

$$\begin{aligned} z_{n+1} &= z_0 - \frac{\omega^2 h^{\alpha}}{\Gamma(\alpha + 1)} \sum_{k=0}^n y_k \left[(n+1-k)^{\alpha} - (n-k)^{\alpha} \right], \\ y_{n+1} &= y_0 + \frac{h^{\alpha}}{\Gamma(\alpha + 1)} \sum_{k=0}^n z_{k+1} \left[(n+1-k)^{\alpha} - (n-k)^{\alpha} \right], \end{aligned} \tag{30}$$

where $\Gamma(z)$ is the Gamma function. Note that numerical scheme (30) requires high number of operations that increases as N^2 after N steps since all the previous steps are needed for the next step. This increases the computation time. However, this is not the case for our method since the methods require only the previous step to get next step so the operations increase only linearly with N after N steps. Now, we approximate the system of FDEs (29) by proposed methods defined by

Fractional Euler Method

$$\begin{aligned} y_{n+1}^E &= y_n^E + b_n \frac{z_n^E h^{\alpha}}{\alpha}, \\ z_{n+1}^E &= z_n^E - b_n \frac{\omega^2 y_n^E h^{\alpha}}{\alpha}. \end{aligned}$$

Fractional Taylor of order 2α Method

$$\begin{aligned} y_{n+1}^T &= y_n^T + b_n \frac{z_n^T h^{\alpha}}{\alpha} - 2b_n \frac{y_n^T \omega^2 h^{2\alpha}}{2\alpha^2}, \\ z_{n+1}^T &= z_n^T - b_n \frac{\omega^2 y_n^T h^{\alpha}}{\alpha} - 2b_n \frac{z_n^T \omega^2 h^{2\alpha}}{2\alpha^2}. \end{aligned}$$

Fractional Taylor of order 4α Method

$$\begin{aligned} T y_{n+1} &= T y_n + b_n \frac{T z_n h^{\alpha}}{\alpha} - 2b_n \frac{T y_n \omega^2 h^{2\alpha}}{2\alpha^2} \\ &\quad - 3b_n \frac{T z_n \omega^2 h^{3\alpha}}{3! \alpha^3} + 4b_n \frac{T y_n \omega^4 h^{4\alpha}}{4! \alpha^4}, \\ T z_{n+1} &= T z_n - b_n \frac{T y_n \omega^2 h^{\alpha}}{\alpha} - 2b_n \frac{T z_n \omega^2 h^{2\alpha}}{2\alpha^2} \\ &\quad + 3b_n \frac{T y_n \omega^4 h^{3\alpha}}{3! \alpha^3} + 4b_n \frac{T z_n \omega^4 h^{4\alpha}}{4! \alpha^4}, \end{aligned}$$

where $b_n, 2b_n, 3b_n$ and $4b_n$ are defined by (25) and $y_0^E = y_0^T = T y_0 = y_0$ and $z_0^E = z_0^T = T z_0 = z_0$.

The exact solution of the second order FDEs (28) is given by

$$\phi(t) = \phi(0) \exp(i\omega t^{\alpha} / \alpha) = y_0 \cos\left(\frac{\omega t^{\alpha}}{\alpha}\right) + \frac{z_0}{\omega} \sin\left(\frac{\omega t^{\alpha}}{\alpha}\right).$$

In Figure 2, we show the exact solution and numerical solutions with their corresponding absolute errors for the problem (28). We take $\omega = 5, y(0) = 1$ with $z(0) = 0$ and

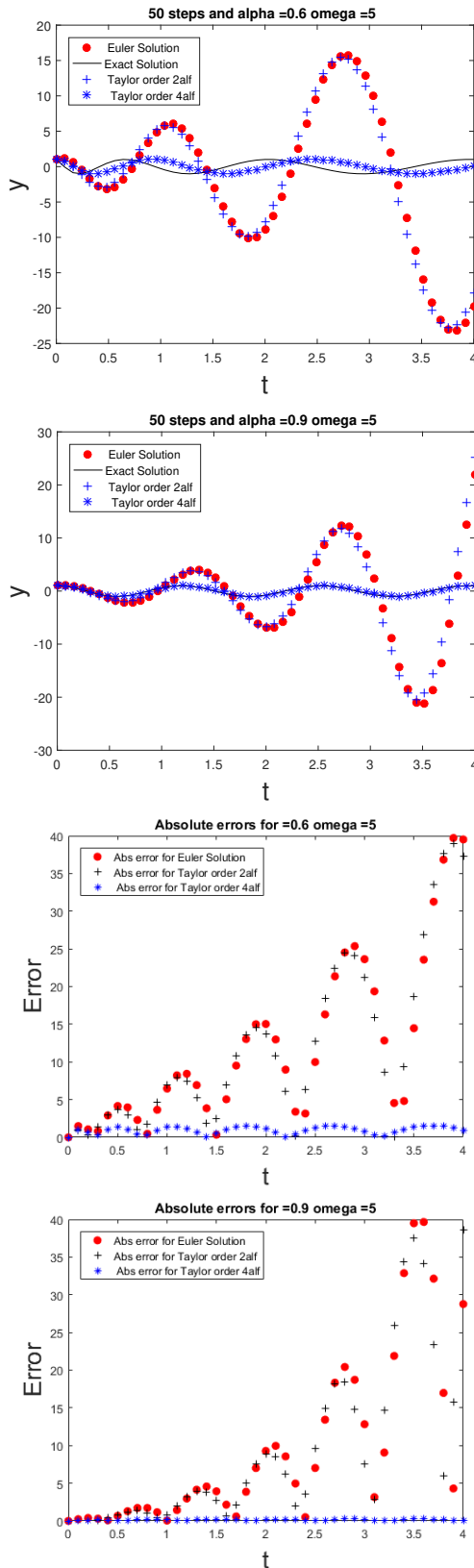


Figure 2. The exact and numerical solutions of the FDEs (28) for different α and absolute errors for $N = 50$.

different values of α . Similar results to the first order FDEs solutions, we expect the errors decrease as α converges to 1. Also, we see that the fractional Taylor method of 4α order is much closer to the exact solution while the

fractional Euler and fractional Taylor method of 2α order oscillate frequently as ω gets bigger. Table 2 and Table 3 show that the fractional Euler and the fractional Taylor of order 2α have oscillatory behavior when $\omega > 1$ or have poor convergence while the fractional Taylor method of order 4α still much closer to the exact solution.

	F. Euler	F. Taylor 2α	F. Taylor 4α
h	Error	Error	Error
1/10	39.512	37.269	0.916
1/20	0.355	1.031	0.371
1/40	1.785	1.851	0.101
1/80	0.952	0.937	0.070
1/160	0.487	0.463	0.039

Table 2. The maximum error for the fractional Euler and Taylor methods for for Example 28 at $T = 4$ with $\alpha = 0.5$ and $\omega = 5$

	F. Euler	F. Taylor 2α	F. Taylor 4α
h	Error	Error	Error
1/80	0.763	0.739	0.024
1/160	0.323	0.313	0.014
1/320	0.150	0.145	0.008
1/640	0.072	0.070	0.004
1/1280	0.035	0.034	0.002

Table 3. The maximum error for the fractional Euler and Taylor methods for for Example 28 at $T = 4$ with $\alpha = 0.9$ and $\omega = 5$

4.2. Numerical Schemes Based on Weakly Singular Integral Equations

Our second numerical approaches we introduce here depend heavily on the following integral: for $n = 0, 1, \dots, N - 1$,

$$I_{n+1} := \int_{t_n}^{t_{n+1}} (t - a)^{\alpha-1} f(t, y(t)) dt. \quad (31)$$

Now, we approximate $f(x, y(x))$ by choosing suitable numerical approximation $g(x, y(x))$ of $f(x, y(x))$ on the interval $[t_n, t_{n+1}]$ and different choice will lead to different numerical scheme for numerical solution of the problem (3) or equivalently (13) as shown below.

1. If we choose $g(x, y(x)) \approx f(t_n, y(t_n))$ then we have an *explicit* method, i.e., y_{n+1} is given explicitly in terms of known quantities y_n and $f(t_n, y_n)$ and we call this method as the fractional forward Euler (FFE) method defined as follows

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h^\alpha}{\alpha} b_n f(t_n, y_n), \quad (32)$$

where $b_n = (n + 1)^\alpha - n^\alpha$.

2. If we choose $g(x, y(x)) \approx f(t_{n+1}, y_{n+1})$ then we have an *implicit* method and we call this fractional backward Euler (FBE) method defined by

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h^\alpha}{\alpha} b_n f(t_{n+1}, y_{n+1}), \quad (33)$$

where b_n is defined as above.

3. If we choose $g(x,y(x)) \approx P(x)$, where $P(x)$ is an interpolating polynomial as an approximation of $f(x,y(x))$, more precisely, if we choose $g(x,y(x))$ as follows

$$P(x) = f(t_{n+1}, y_{n+1}) \frac{x - t_n}{t_{n+1} - t_n} + f(t_n, y_n) \frac{x - t_{n+1}}{t_n - t_{n+1}}, \tag{34}$$

then we have the fractional trapezoid method is given by

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h^\alpha}{\alpha(\alpha + 1)} \sum_{k=0}^{n+1} (a_{k,n+1} f(t_k, y_k)), \tag{35}$$

where $a_{k,n+1}$ defined by

$$a_{k,n+1} = 1, \quad \text{if } k = 0 \text{ or } n + 1 \tag{36}$$

$$a_{k,n+1} = (k + 1)^{\alpha+1} - 2k^{\alpha+1} + (k - 1)^{\alpha+1}, \tag{37}$$

if $k = 1, 2, \dots, n$.

Since the trapezoidal method is implicit and can not be solved directly, we naturally propose the following fractional Adams predictor–corrector method for (13)

$$y_{n+1}^P = y_n + \frac{h^\alpha}{\alpha} b_n f(t_n, y_n), \tag{38}$$

$$y_{n+1} = y_0 + \frac{h^\alpha}{\alpha(\alpha + 1)} \left[\sum_{k=0}^n a_{k,n+1} f(t_k, y_k) \right] \tag{39}$$

$$+ a_{n+1,n+1} f(t_{n+1}, y_{n+1}^P), \tag{40}$$

where $a_{k,n+1}$ defined by (37).

High-order predictor-corrector methods for fractional differential equation have been proposed in [11]. The authors use the interpolation function for approximating $f(x,y(x))$ based on first and second degree Lagrange interpolation and spline functions. In [22], more similar predictor-corrector approach to ours have been introduced and analyzed for the time fractional Fokker–Planck equation.

5. Stability and Error Analysis

In this section, we will examine the stability and error estimates for the methods introduced above. Stability estimates are similar to the stability analysis of standard finite difference method for the fractional Euler methods and based on characteristic equation for the amplification factor $y_n = y_0 r^n$. The stability analysis of Adams methods means that a small change in the initial condition will not cause the huge error in the numerical solution. In the sequel, we need the following auxiliary lemmas for stability and error analysis.

5.1. Lemmas

Lemma 5.1. If $\alpha \in (0, 1]$, then we have for $x \in [0, 1]$

$$1 - x^\alpha \leq (1 - x)^\alpha, \tag{41}$$

and for $n \geq 1$

$$0 \leq (n + 1)^\alpha - n^\alpha \leq C(n + 1)^{\alpha-1} \leq 1, \tag{42}$$

$$(n + 1)^{\alpha+1} - 2n^{\alpha+1} + (n - 1)^{\alpha+1} \leq Cn^{\alpha-1} \tag{43}$$

Proof. Consider the function $h(x) = 1 - x^\alpha - (1 - x)^\alpha$ for $x \in [0, 1]$. Note that this function is subharmonic on $[0, 1]$ since $h''(x) = -\alpha(\alpha - 1)x^{\alpha-2} - \alpha(\alpha - 1)(1 - x)^{\alpha-2} \geq 0$ for $x \in [0, 1]$. Thus by the well known maximum principle, the function $h(x)$ attains its maximum at the boundary of the closed interval $[0, 1]$. Observe that $h(0) = h(1) = 0$. That concludes $h(x) \leq \max_{x \in [0,1]} h(x) = \max\{h(0), h(1)\} = 0$ which proves the inequality (41). For the inequality (42), by applying the mean value theorem for the function $f(x) = (\frac{n+x}{n+1})^\alpha$, we observe that

$$f(1) - f(0) = f'(s) \quad \text{for some } s \in (0, 1).$$

This leads to get

$$1 - \frac{n^\alpha}{(n + 1)^\alpha} = \frac{\alpha}{n + 1} \left(\frac{n + s}{1 + n} \right)^{\alpha-1},$$

or

$$\frac{(n + 1)^\alpha - n^\alpha}{(n + 1)^{\alpha-1}} = \alpha \left(\frac{1 + n}{n + s} \right)^{1-\alpha} \leq 1.$$

The inequality (43) can be proved similarly so we omit the proof of it. Thus, the proof is now completed. \square

Lemma 5.2. (Gronwall Inequality [12]) Let $a, b \geq 0$ and $\{\zeta_n\}$ satisfy

$$|\zeta_n| \leq b + ah \sum_{i=0}^{n-1} |\zeta_i|, \quad n = k, k + 1, \dots, nh < T,$$

then

$$|\zeta_n| \leq \exp(aT)(b + akhM_0), \quad n \geq k, nh < T,$$

where $M_0 = \max\{|\zeta_0|, \dots, |\zeta_{k-1}|\}$.

Lemma 5.3. If $\alpha \in (0, 1]$ and $y(t)$ solves the equation (13) and $f(t, y(t))$ bounded on the domain then there is a constant C_α independent of h so that the following inequality holds for small h with $t \in [a, T - h]$,

$$|y(t + h) - y(t)| \leq C_\alpha h^\alpha. \tag{44}$$

Proof. By the help of (13), we write

$$y(t + h) - y(t) = y_0 + \int_a^{t+h} (x - a)^{\alpha-1} f(x, y) dx - (y_0 + \int_a^t (x - a)^{\alpha-1} f(x, y) dx) = \int_t^{t+h} (x - a)^{\alpha-1} f(x, y) dx.$$

Since f is bounded, there is a constant M so that $|f| \leq M$, and we obtain

$$|y(t + h) - y(t)| \leq M \int_t^{t+h} (x - a)^{\alpha-1} dx = \frac{M}{\alpha} ((t + h - a)^\alpha - (t - a)^\alpha).$$

Now, since $(t + h - a)^\alpha - (t - a)^\alpha = (t + h - a)^\alpha (1 - (\frac{t-a}{t+h-a})^\alpha)$, we can appeal the inequality (41) and finally have the desired result

$$|y(t + h) - y(t)| \leq \frac{M}{\alpha} h^\alpha. \tag{45}$$

\square

Lemma 5.4. If $\alpha \in (0, 1]$ and $y(t)$ solves the equation (13) and $f(t, y(t))$ is smooth and satisfies the Lipschitz condition with respect to second variable with a constant L then there exists a constant C_α^1 independent of h so that we have the following inequality for small h with $t \in [a, T]$,

$$\left| \int_a^{t_{n+1}} (t-a)^{\alpha-1} f(t, y(t)) dt - \frac{h^\alpha}{\alpha} \sum_{k=0}^n b_k f(t_k, y(t_k)) \right| \leq C_\alpha^1 T^\alpha h^\alpha.$$

Proof.

Since $\int_{t_k}^{t_{k+1}} (t-a)^{\alpha-1} dt = \frac{h^\alpha}{\alpha} b_k$, we write

$$\begin{aligned} & \left| \int_a^{t_{n+1}} (t-a)^{\alpha-1} f(t, y(t)) dt - \frac{h^\alpha}{\alpha} \sum_{k=0}^n b_k f(t_k, y(t_k)) \right| \\ &= \left| \sum_{k=0}^n \int_{t_k}^{t_{k+1}} (t-a)^{\alpha-1} (f(t, y(t)) - f(t_k, y(t_k))) dt \right| \\ &\leq \sum_{k=0}^n \int_{t_k}^{t_{k+1}} (t-a)^{\alpha-1} (|f(t, y(t)) - f(t_k, y(t_k))| \\ &\quad + |f(t, y(t_k)) - f(t_k, y(t_k))|) dt \\ &\leq \sum_{k=0}^n \int_{t_k}^{t_{k+1}} (t-a)^{\alpha-1} (L|y(t) - y(t_k)| \\ &\quad + |f'(\tau, y(t_k))(t-t_k)|) dt, \end{aligned}$$

where τ is between t and t_k and L is the Lipschitz constant. Here we have used the mean value theorem stating that $|f(t, y(t_k)) - f(t_k, y(t_k))| = |f'(\tau, y_k)||t - t_k|$. Next, we appeal (44) to find $|y(t) - y(t_k)| \leq C_\alpha(t - t_k)^\alpha$. Let $K := \max\{LC_\alpha, f'(\tau, y(t_k))\}$. We then have

$$\begin{aligned} & \sum_{k=0}^n \int_{t_k}^{t_{k+1}} (t-a)^{\alpha-1} (L|y(t) - y(t_k)| + |f'(\tau, y(t_k))(t-t_k)|) dt \\ &\leq K \sum_{k=0}^n \int_{t_k}^{t_{k+1}} (t-a)^{\alpha-1} ((t-t_k)^\alpha + (t-t_k)) dt \\ &\leq 2Kh^\alpha \sum_{k=0}^n \int_{t_k}^{t_{k+1}} (t-a)^{\alpha-1} dt \\ &= \frac{2Kh^\alpha (t_{n+1} - a)^\alpha}{\alpha} = C_\alpha^1 T^\alpha h^\alpha. \end{aligned}$$

The proof is completed. \square

Remark 1. In Lemma 5.4, we can improve the bound by h if the solution $y(t)$ and $f(t, y(t))$ are sufficiently smooth. For the future reference, we remark this fact as follows.

Lemma 5.5. If $\alpha \in (0, 1]$ and $y(t)$ solves the equation (13) and also $y(t)$ and $f(t, y(t))$ are sufficiently smooth and $f(t, y(t))$ satisfies the Lipschitz condition with respect to second variable with a constant L then there is a constant C_α^2 independent of h so that we have the following inequality for small h with $t \in [a, T]$,

$$\left| \int_a^{t_{n+1}} (t-a)^{\alpha-1} f(t, y(t)) dt - \frac{h^\alpha}{\alpha} \sum_{k=0}^n b_k f(t_k, y(t_k)) \right| \leq C_\alpha^2 T^\alpha h. \tag{45}$$

Lemma 5.6. If $\alpha \in (0, 1]$ and $y(t)$ solves the equation (13) and $f(t, y(t))$ is sufficiently smooth, then we have the following inequality for small h with $t \in [a, T]$,

$$\left| \int_a^{t_{n+1}} (t-a)^{\alpha-1} f(t, y(t)) dt \right| \tag{46}$$

$$- \frac{h^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} \sum_{k=0}^{n+1} a_{k,n+1} f(t_k, y(t_k)) \Big| \leq \frac{\|f\|_\infty}{\alpha} T^\alpha h^2. \tag{47}$$

Proof. From the interpolation error estimate, there is $c_k \in (t_k, t_{k+1})$ so that

$$\begin{aligned} & \left| f(t, y(t)) - f(t_{k+1}, y_{k+1}) \frac{t-t_k}{t_{k+1}-t_k} - f(t_k, y_k) \frac{t-t_{k+1}}{t_k-t_{k+1}} \right| \\ &\leq (1/2) |f''(c_k, y(c_k))| (t-t_k)(t-t_{k+1}). \end{aligned}$$

Now we write

$$\begin{aligned} & \left| \int_a^{t_{n+1}} (t-a)^{\alpha-1} f(t, y(t)) dt - \frac{h^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} \sum_{k=0}^{n+1} a_{k,n+1} f(t_k, y(t_k)) \right| \\ &= \left| \sum_{k=0}^n \int_{t_k}^{t_{k+1}} (t-a)^{\alpha-1} \left(f(t, y(t)) - f(t_{k+1}, y_{k+1}) \frac{t-t_k}{t_{k+1}-t_k} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - f(t_k, y_k) \frac{t-t_{k+1}}{t_k-t_{k+1}} \right) dt \right| \\ &\leq \frac{\|f\|_\infty}{2} h^2 \sum_{k=0}^n \int_{t_k}^{t_{k+1}} (t-a)^{\alpha-1} dt = \frac{\|f\|_\infty}{2\alpha} h^2 t_{n+1}^\alpha h^2 \leq \frac{\|f\|_\infty}{2\alpha} T^\alpha h^2. \end{aligned}$$

Hence, the proof is completed. \square

5.2. Stability Analysis

In this subsection, we prove the stability estimates for the methods we introduced in Section 4 for $\alpha \in (0, 1]$. If $\alpha \geq 1$ then standard way of proving the stability analysis based on Gronwall's inequalities can be used. First, we prove the stability analysis of the fractional forward Euler method given by (32). We show the stability of the proposed methods by showing that a small perturbation in the initial conditions does not lead to substantial changes in the numerical solution as time progresses.

Theorem 5.7. If y_k for $k = 1, 2, \dots, n+1$ are the solutions of the fractional Euler methods (32) and f satisfies the Lipschitz condition with respect to second variable locally with a Lipschitz constant L , then the fractional Euler method (32) is conditionally stable.

Proof. Suppose that \hat{y}_0 and \hat{y}_n are the initial perturbations for y_0 and y_n for $k = 0, 1, \dots, n+1$ and $n = 1, 2, \dots, N$ respectively.

We then have the following perturbed equations by using (32)

$$y_{n+1} + \hat{y}_{n+1} = y_n + \hat{y}_n + \frac{h^\alpha}{\alpha} b_n f(t_n, y_n + \hat{y}_n),$$

$$\hat{y}_{n+1} = \hat{y}_n + \frac{h^\alpha}{\alpha} b_n (f(t_n, y_n + \hat{y}_n) - f(t_n, y_n)),$$

$$\hat{y}_{n+1} = \hat{y}_0 + \frac{h^\alpha}{\alpha} \sum_{k=0}^n b_k (f(t_k, y_k + \hat{y}_k) - f(t_k, y_k)).$$

Now using the Lipschitz condition, Lemma 5.1 and Lemma 5.2 and the fact that $h^\alpha b_n \leq h^\alpha (n+1)^{\alpha-1} \leq T^{\alpha-1} h$ for $n = 0, 1, \dots, N-1$, we get

$$\begin{aligned} |\hat{y}_{n+1}| &\leq M + \frac{Lh^\alpha}{\alpha} \sum_{k=0}^n b_k |\hat{y}_k|, \\ |\hat{y}_{n+1}| &\leq M + \frac{Lh}{\alpha} \sum_{k=0}^n |\hat{y}_k|, \\ |\hat{y}_{n+1}| &\leq CM, \end{aligned}$$

where $M = |\hat{y}_0|$. □
By the same argument used in the previous theorem, we can prove the following

Theorem 5.8. If y_k for $k = 1, 2, \dots, n+1$ are the solutions of the fractional Euler methods (33) and f satisfies the Lipschitz condition with respect to second variable locally with a Lipschitz constant L , then the fractional Euler method (33) is stable.

Next, we examine the stability analysis of the fractional Adams method and the technique that is similar to the given in [11] and based on the idea of perturbations in the initial condition does not lead to the larger error in the numerical solution.

Theorem 5.9. If y_k for $k = 1, 2, \dots, n+1$ are the solutions of the fractional Adams methods (38) and f satisfies the Lipschitz condition with respect to y locally with a Lipschitz constant L , then the fractional Adam's methods (38) are unconditionally stable.

Proof. Suppose that \hat{y}_k and \hat{y}_{n+1}^P are the initial perturbations for y_k and y_{n+1}^P for $k = 0, 1, \dots, n+1$ and $n = 1, 2, \dots, N-1$, respectively.

We have the following perturbed equations by using (38)

$$\begin{aligned} \hat{y}_{n+1}^P &= y_0 + \sum_{k=0}^n \frac{h^\alpha}{\alpha} b_k \left(f(t_k, y_k + \hat{y}_k) - f(t_k, y_k) \right), \\ \hat{y}_{n+1} &= y_0 + \frac{h^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} \left[\sum_{k=0}^n a_{k,n+1} \left(f(t_k, y_k + \hat{y}_k) - f(t_k, y_k) \right) \right. \\ &\quad \left. + a_{n+1,n+1} \left(f(t_{n+1}, y_{n+1}^P + \hat{y}_{n+1}^P) - f(t_{n+1}, y_{n+1}^P) \right) \right]. \end{aligned}$$

Since $a_{n+1,n+1} = 1$, we have

$$\begin{aligned} |\hat{y}_{n+1}| &\leq |y_0| + \frac{h^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} \left[\sum_{k=0}^n (a_{k,n+1} |f(t_k, y_k + \hat{y}_k) - f(t_k, y_k)| \right. \\ &\quad \left. + |f(t_{n+1}, y_{n+1}^P + \hat{y}_{n+1}^P) - f(t_{n+1}, y_{n+1}^P)| \right] \\ &\leq |y_0| + \frac{Lh^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} \left(\sum_{k=0}^n a_{k,n+1} |\hat{y}_k| + |\hat{y}_{n+1}^P| \right) \\ &\leq |y_0| + \frac{Lh^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} \sum_{k=0}^n \left(a_{k,n+1} + \frac{Lh^\alpha}{\alpha} b_k \right) |\hat{y}_k| \\ &\leq |y_0| + \frac{2Lh^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} \sum_{k=0}^n \left((n+1-k)^{\alpha-1} \right) |\hat{y}_k|. \end{aligned}$$

Here we used the fact that f is Lipschitz and inequalities (42) and (43) and h is sufficiently small.

Finally, We appeal Lemma 5.2 (the Gronwall's inequality) to yield

$$|\hat{y}_{n+1}| \leq C|y_0|. \tag{48}$$

This shows that the Fractional Adam's methods are unconditionally stable. □

Note that $\alpha = 1$ than this FFE and FBE methods are reduced to the standard Euler methods and the trapezoidal method and our findings are consistent with the known facts.

5.3. Error Estimates

In this section, we will derive error estimates for the numerical methods we proposed in the previous section. We first give error analysis for the FFE method (32) in the following theorem.

Theorem 5.10. If $y(t)$ solves (13) and y_n solves the FFE (32), and assume that $f(t, y(t))$ is sufficiently smooth and satisfies the Lipschitz condition with respect to second variable with a constant L then we have the following error estimate for FFE method for $\alpha \in (0, 1]$.

$$|y(t_{n+1}) - y_{n+1}| \leq Ch^\alpha. \tag{49}$$

Proof. Let the error difference e_n is defined as $e_n = y(t_n) - y_n$ with $e_0 = 0$. Subtracting (32) from (13) gives the following error equation

$$\begin{aligned} y(t_{n+1}) - y_{n+1} &= y_0 + \int_a^{t_{n+1}} (x-a)^{\alpha-1} f(x, y) dx \\ &\quad - \left(y_0 + \sum_{k=0}^n \frac{h^\alpha}{\alpha} b_k f(t_k, y_k) \right) \\ &= \int_a^{t_{n+1}} (x-a)^{\alpha-1} f(x, y) dx - \sum_{k=0}^n \frac{h^\alpha}{\alpha} b_k f(t_k, y_k). \end{aligned}$$

Therefore, we obtain

$$\begin{aligned} e_{n+1} &\leq \left| \int_a^{t_{n+1}} (t-a)^{\alpha-1} f(t, y(t)) dx - \sum_{k=0}^n \frac{h^\alpha}{\alpha} b_k f(t_k, y(t_k)) \right| \\ &\quad + \sum_{k=0}^n \frac{h^\alpha}{\alpha} b_k |f(t_k, y(t_k)) - f(t_k, y_k)|. \end{aligned}$$

Appealing Lemma (5.4) and Lemma (42) and using the Lipschitz condition, we obtain

$$|e_{n+1}| \leq Ch^\alpha + \frac{Lh^\alpha}{\alpha} \sum_{k=0}^n |e_k|.$$

Now using the discrete Gronwall's inequality [23], we find that

$$|e_n| \leq Ch^\alpha.$$

The proof is now completed. □

For more detailed Gronwall's inequality for fractional differential equation, we refer the reader to the paper [23]. With the same argument done in the proof of above theorem, we can prove the following theorem

Theorem 5.11. If $y(t)$ solves (3) and y_n solves the FBE (33), and assume that $f(t, y(t))$ is sufficiently smooth and satisfies the Lipschitz condition with respect to second variable with a constant L then we have the following error estimate for FBE method for $\alpha \in (0, 1]$.

$$|y(t_{n+1}) - y_{n+1}| \leq Ch^\alpha. \tag{50}$$

Next, we will prove an error analysis for the fractional Adam’s methods in the following theorem

Theorem 5.12. If $y(t)$ solves (13) and y_n solves the fractional Adam’s methods (FAM) (38) and assume that $f(t, y(t))$ is sufficiently smooth and satisfies the Lipschitz condition with respect to second variable with a constant L then there is a constant C independent of h so that we have the following error estimate for FAM for $\alpha \in (0, 1]$.

$$|y(t_{n+1}) - y_{n+1}| \leq Ch^{1+\alpha}. \tag{51}$$

Proof. Let $e_k = y(t_k) - y_k$ be the error at $t = t_k$, then subtracting the equation (13) from (38) and letting $e_0 = 0$, we find the following error equation

$$\begin{aligned} |y(t_{n+1}) - y_{n+1}| &= \left| \int_a^{t_{n+1}} (t-a)^{\alpha-1} f(t, y(t)) dt \right. \\ &\quad \left. - \frac{h^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} \sum_{k=0}^n \left(a_{k,n+1} f(t_k, y_k) + a_{n+1,n+1} f(t_{k+1}, y_{k+1}^P) \right) \right| \\ &= \left| \int_a^{t_{n+1}} (t-a)^{\alpha-1} f(t, y(t)) dt \right. \\ &\quad \left. - \frac{h^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} \left[\sum_{k=0}^n \left(a_{k,n+1} f(t_k, y_k) + a_{n+1,n+1} f(t_{k+1}, y_{k+1}^P) \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + a_{k,n+1} f(t_k, y(t_k)) - a_{k,n+1} f(t_k, y(t_k)) \right) \right. \\ &\quad \left. \left. + a_{n+1,n+1} f(t_{n+1}, y(t_{n+1})) - a_{n+1,n+1} f(t_{n+1}, y(t_{n+1})) \right] \right| \\ &\leq \left| \int_a^{t_{n+1}} (t-a)^{\alpha-1} f(t, y(t)) dt \right. \\ &\quad \left. - \frac{h^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} \sum_{k=0}^{n+1} a_{k,n+1} f(t_k, y(t_k)) \right| \\ &\quad + \frac{h^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} \sum_{k=0}^n a_{k,n+1} \left| f(t_k, y(t_k)) - f(t_k, y_k) \right| \\ &\quad + \frac{h^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} a_{n+1,n+1} \left| f(t_{n+1}, y(t_{n+1})) - f(t_{n+1}, y_{n+1}^P) \right| \\ &:= T_1 + T_2 + T_3. \end{aligned}$$

To finish the proof, we need to find the bound for T_i for $i = 1, 2, 3$. The first term T_1 is bounded by Lemma 5.6 so that

$$T_1 \leq Ch^2 \quad \text{where} \quad C = \frac{\|f\|_\infty}{2\alpha} T^\alpha.$$

Using the Lipschitz condition on f with a Lipschitz constant L , we have

$$\begin{aligned} T_2 &\leq L \frac{T^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} \sum_{k=0}^n a_{k,n+1} |y(t_k) - y_k| \\ &= L \frac{T^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} \sum_{k=0}^n a_{k,n+1} e_k. \end{aligned}$$

Finally we estimate the last term T_3 using the Lipschitz condition on f with a Lipschitz constant L and $a_{n+1,n+1} =$

1 as follows

$$\begin{aligned} T_3 &\leq L \frac{h^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} \left| y(t_{n+1}) - y_{n+1}^P \right| \\ &= L \frac{h^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} \left| \int_a^{t_{n+1}} (t-a)^{\alpha-1} f(t, y(t)) dx - \sum_{k=0}^n \frac{h^\alpha}{\alpha} b_k f(t_k, y_k) \right| \\ &\leq L \frac{h^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} \left| \int_a^{t_{n+1}} (t-a)^{\alpha-1} f(t, y(t)) dx - \sum_{k=0}^n \frac{h^\alpha}{\alpha} b_k f(t_k, y(t_k)) \right| \\ &\quad + L \frac{h^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} \left| \sum_{k=0}^n \frac{h^\alpha}{\alpha} b_k f(t_k, y(t_k)) - \sum_{k=0}^n \frac{h^\alpha}{\alpha} b_k f(t_k, y_k) \right| \\ &\leq C_1 h^{1+\alpha} + \frac{L^2 T^{2\alpha}}{\alpha^2(\alpha+1)} \sum_{k=0}^n b_k e_k, \end{aligned}$$

where we used the Lemma 5.5 and $C_1 := \frac{LMT^\alpha}{\alpha(\alpha+1)}$.

Thus, we get

$$\begin{aligned} e_{n+1} &\leq T_1 + T_2 + T_3 \\ &\leq Ch^2 + C_1 h^{1+\alpha} + L \frac{T^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} \sum_{k=0}^n a_{k,n+1} e_k + \frac{L^2 T^{2\alpha}}{\alpha(\alpha+1)} \sum_{k=0}^n b_k e_k \\ &= Ch^2 + C_1 h^{1+\alpha} + L \frac{T^\alpha}{\alpha(\alpha+1)} \sum_{k=0}^n \left(a_{k,n+1} + \frac{LT^\alpha}{\alpha} \right) e_k. \end{aligned}$$

Now, the result follows from the well-known Gronwall’s inequality (see e.g.,[5])

$$e_{n+1} \leq Ch^{1+\alpha}.$$

Thus, the proof is now completed. \square

6. Numerical Examples

In this section, we will give some numerical examples that verify the theoretical findings that we have established in the previous sections.

Example 4. Consider the following the fractional differential equation with $\alpha \in (0, 1]$, [15]

$$\begin{cases} (I_o^\alpha y)(t) = 2t^{2-\alpha} - t^{1-\alpha} - y^2(t) + (t^2 - t + 1)^2, & t \in (0, 1] \\ y(0) = 1. \end{cases} \tag{52}$$

The exact solution is $y(t) = t^2 - t + 1$.

In this example, we test the FFE (32) and FAM (38) and the numerical results are shown in Table 4 and Table 5. We measure the error by the maximum norm defined by

$$\|e_N\| := \max_{0 \leq k \leq N} |y(t_k) - y_k|.$$

In Table 4, we choose the different mesh size $h = 1/N$ for $N = 20 \cdot 2^\ell$, $\ell = 1, 2, 3, 4, 5$. and different α and we find that the estimated order of convergence (EOC) of the fractional Euler’s methods is $O(h)$ which support our theoretical results. The order of convergence is estimated by the formula $\log_2(\|e(h, T)/e(h, T)\|)$. As we see from the Table 4, the error gets smaller as the fractional order α closes the 1.

In Table 5, we find the EOC and the maximum errors for different h and α for the fractional Adams method and we see that results agree with the theoretical findings.

h	$\alpha = 0.3$	$\alpha = 0.5$	$\alpha = 0.7$	$\alpha = 0.9$
1/40	1.03e-02	9.37e-03	8.33e-03	7.60e-03
1/80	5.14e-03	4.61e-03	4.05e-03	3.72e-03
1/160	2.56e-03	2.27e-03	1.97e-03	1.82e-03
1/320	1.27e-03	1.12e-03	9.62e-04	8.96e-04
1/640	6.37e-04	5.54e-04	4.68e-04	4.40e-04
EOC	0.9954	1.0155	0.9940	1.0395

Table 4. The maximum error for the fractional forward Euler method for for Example 4 at $T = 1$

h	$\alpha = 0.3$	$\alpha = 0.5$	$\alpha = 0.7$	$\alpha = 0.9$
1/40	2.39e-04	3.08e-04	9.42e-04	1.98e-03
1/80	6.09e-05	6.82e-05	3.64e-04	9.05e-04
1/160	2.53e-05	9.03e-06	1.46e-04	3.25e-04
1/320	1.05e-05	3.98e-06	7.02e-05	1.11e-04
1/640	2.10e-06	1.42e-07	2.15e-05	2.59e-05
EOC	1.2546	1.507	1.707	2.092

Table 5. The maximum error for the fractional Adams method for for Example 4 at $T = 1$

Example 5. Consider the following linear fractional differential equation with $\alpha \in (0, 1]$,

$$\begin{cases} (T_o^\alpha y)(t) = -2y(t), & t \in (0, 2) \\ y(0) = 1 \end{cases} \quad (53)$$

The exact solution is $y(t) = \exp(-2t^\alpha/\alpha)$.

h	$\alpha = 0.3$	$\alpha = 0.5$	$\alpha = 0.7$	$\alpha = 0.9$
1/40	1.08e-03	1.49e-03	3.09e-04	1.16e-03
1/80	8.36e-04	1.20e-03	1.83e-04	5.43e-04
1/160	6.35e-04	9.15e-04	1.13e-04	2.48e-04
1/320	4.81e-04	6.80e-04	6.80e-05	1.11e-04
1/640	3.66e-04	4.97e-04	4.16e-05	4.78e-05
EOC	0.3941	0.472	0.708	1.059

Table 6. The maximum error for the fractional forward Euler method for for Example 5 at $T = 2$

h	$\alpha = 0.3$	$\alpha = 0.5$	$\alpha = 0.7$	$\alpha = 0.9$
1/40	2.39e-04	3.08e-04	9.42e-04	1.98e-03
1/80	6.09e-05	6.82e-05	3.64e-04	9.05e-04
1/160	2.53e-05	9.03e-06	1.46e-04	3.25e-04
1/320	1.05e-05	3.98e-06	7.02e-05	1.11e-04
1/640	2.10e-06	1.42e-07	2.15e-05	2.59e-05
EOC	1.2546	1.507	1.707	2.092

Table 7. The maximum error for the fractional Adams method for for Example 5 at $T = 2$

Again we use the same mesh size and different α as Example 4. The fractional Euler methods and Adams methods are applied to this problem for $T = 2$ and the results are given in Table 6 and Table 7. This example verifies that numerical results agree with the theoretical findings given in this paper.

7. Conclusion

In this work, we have proposed two numerical approaches to derive the numerical methods for fractional differential

equations and examined the stability and convergence of the fractional Euler method, the fractional Adams method based on newly defined fractional derivative definition. We first find the fractional Taylor series for the conformable fractional derivative. The conformable fractional Taylor series have been given at the starting point called Maclaurin fractional Taylor series. To the our best knowledge, this is the first paper giving the generalized conformable Taylor series any other point that is different from the initial point. From this generalization, we obtain the fractional Euler and fractional Taylor methods of desired order. Frequently used Taylor methods are the Taylor methods of order 2 and order of 4, so we investigate the fractional Taylor methods of order 2α and of order 4α . We have applied these proposed methods to FDEs with known solutions. Generally, numerical methods for FDEs are based on the integral equations that are inverted from differential equations, and then one uses some techniques to approximate the integral equations to derive a numerical scheme for approximating FDEs. Most of these schemes require large number of operations and computations. However, the fractional Taylor methods need only the previous step to compute the solution at the next step. This shows that the number of operations and computations increases linearly unlike the existing methods in the literature. Thus, the proposed methods in this paper are much easier to apply and simpler to implement since they involve no special functions to evaluate, and thus the methods more accurate when compared to the existing finite difference methods for FDEs. Our second approach for numerical methods for FDEs is based on so called product integral rule. Using this technique, we derive fractional Euler and fractional Adams methods and we prove stability and error analysis for these methods. We established new inequalities in this article. We also gave some numerical examples to verify the theoretical findings. The methods can be extended to consider the numerical methods for solving the fractional partial differential equations that will be the future work.

Acknowledgement

The author would like to thank the anonymous reviewer for his/her valuable and constructive comments and suggestions that helped to improve the manuscript.

References

- [1] Zaslavsky, G. M., 2012. Chaos, fractional kinetics, and anomalous transport, Phys. Rep., 371 (2012), 461–580.
- [2] Miller, K., Ross, B. 1993. An Introduction to the Fractional Calculus and Fractional Differential Equations, 1st Edition. Wiley, New York, 1993.
- [3] Podlubny, I. 1999. Fractional Differential Equations, Mathematics in Science and Engineering. Academic Press Inc., San Diego, CA, 1999.
- [4] Khalil, R., Horani, M., Yousef, A., Sababheh, M. 2014. A new definition of fractional derivative. Journal of Computational and Applied Mathematics, 264 (2014), 65–70.

- [5] Abdeljawad, T. 2015. On conformable fractional calculus. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 279 (2015), 57–66
- [6] Chung, W. S. 2015. Fractional Newton mechanics with conformable fractional derivative. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 290 (2015), 150–158.
- [7] Benkhettou, N., Hassani, S., Torres, D. 2015. A conformable fractional calculus on arbitrary time scales. *J.King Saud Univ. Sci.*, 28 (2015), 93–98.
- [8] Yang, S., Wang, L., Zhang, S. 2018. Conformable derivative: application to non-Darcian flow in low-permeability porous media. *Appl. Math. Lett.* 79 (2018), 105–110.
- [9] Zhou, H., Yang, S., Zhang, S. 2018. Conformable derivative approach to anomalous diffusion. *Physica A*, 491(2018), 1001–1013.
- [10] Zhao, D., Luo, M. 2017. General conformable fractional derivative and its physical interpretation. *Calcolo*, 54(2017) 903–917.
- [11] Li, C. P., Chen, A., Ye, J. J. 2012. Numerical approaches to fractional calculus and fractional ordinary differential equation. *J. Comput. Phys.*, 230 (2012), 3352–3368.
- [12] Lin, R., Liu, F. 2007. Fractional high order methods for the nonlinear fractional ordinary differential equation. *Nonlinear Analysis*, 66 (2007), 856–869.
- [13] Li, C., Deng, W. 2007. Remarks on fractional derivatives. *Appl. Math. Comput.*, 187 (2007), 777–784.
- [14] Deng, W. H. 2008. Finite element method for the space and time fractional Fokker-Planck equation. *SIAM J. Numer. Anal.*, 47 (2008), 204–226.
- [15] Lubich, C. 1986. A stability analysis of convolution quadratures for Abel-Volterra integral equations. *MA Journal of Numerical Analysis*, I6 (1986), 87–101.
- [16] Diethelm, K., Ford, N., Freed, A. 2002. A predictor–corrector approach for the numerical solution of fractional differential equations. *Nonlinear Dyn.*, 290 (2002), 3–22.
- [17] Li, C., Zeng, F. 2012. Finite difference methods for fractional differential equations. *Int. J. Bifurc. Chaos Appl. Sci. Eng.*, 22 (4) (2012), 1230014.
- [18] Li, C., Zeng, F. 2015. *Numerical Methods for Fractional Calculus.*, 1st Edition. Chapman and Hall/CRC Press, USA.
- [19] Young, A. 1954. Approximate product-integration. *Proc. Roy. Soc. London Ser. A.*, 224 (1954), 552–561.
- [20] Caccioppoli, R. 1930. Un teorema generale sull'esistenza de elemente uniti una trasformazione funzionale. *Acad. Naz. Linzei.*, 11 (1930), 31–49.
- [21] Usero, D. 2008. Fractional Taylor series for Caputo fractional derivatives. Construction of numerical schemes. http://http://www.fdi.ucm.es/profesor/lvazquez/calfrac/docs/paper_Usero.pdf (Erişim Tarihi: 23.01.2008).
- [22] Deng, W. H. 2007. Numerical algorithm for the time fractional Fokker–Planck equation. *J. Comput. Phys.*, 227 (2007), 1510–1522.
- [23] Huang, Y. , Lau, T. 2003. A generalization of discrete Gronwall inequality and its application to weakly singular Volterra integral equation of the second kind. *J. Math. Anal. Appl.*, 282 (2003), 56–62.

\mathbb{E}_2^5 Yarı-Öklid Uzayındaki Biharmonik Hiperyüzeyler

Rüya YEĞİN ŞEN *¹

¹İstanbul Medeniyet Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Matematik Bölümü, 34700, İstanbul, Türkiye
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2642-1722>)

(Alınış / Received: 27.05.2019, Kabul / Accepted: 30.11.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Biharmonik hiperyüzeyler,
Yarı-Öklid uzay,
Yarı-Riemannsal
altmanifoldlar,
Şekil operatörü

Özet: Bu çalışmada, \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayının indeksi 2 olan biharmonik hiperyüzeyleri, ∇H gradyenti ışık-sal olan H ortalama eğriliğine sahip olmaları, yani $\langle \nabla H, \nabla H \rangle = 0$ ve $\nabla H \neq 0$ koşullarının sağlanması varsayımı altında incelenmiştir. İlk iki bölümde problem tanıtılmış ve çalışmanın diğer bölümünde kullanılacak bazı temel tanım ve formüller hatırlanmıştır. Ayrıca, 2 indeksli bir hiperyüzeyin şekil operatörlerinin tüm mümkün kanonik formları elde edilmiştir. Çalışmanın üçüncü bölümünde, bu durumların her biri için hiperyüzeylerin bazı geometrik özellikleri araştırılmıştır. Özellikle, ∇H gradyenti ışık-sal olan biharmonik hiperyüzeyin şekil operatörünün 2 olası kanonik formu olduğu elde edilmiştir. Hemen ardından, \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında indeksli 2 ve ortalama eğriliğinin gradyenti ışık-sal olan bir biharmonik hiperyüzeyin olmadığı ispatlanmıştır. Son bölümde ise, çalışmadan elde edilen sonuçlar özetlenmiş ve tartışma bölümü verilmiştir.

Biharmonic Hypersurfaces in the Pseudo-Euclidean Space \mathbb{E}_2^5

Keywords

Biharmonic hypersurfaces,
Pseudo-Euclidean space,
Semi-Riemannian
submanifolds,
Shape operator

Abstract: In this work, biharmonic hypersurfaces of index 2 in pseudo-Euclidean space \mathbb{E}_2^5 are studied under the assumption of having mean curvature H whose gradient ∇H is light-like, i.e. $\langle \nabla H, \nabla H \rangle = 0$ and $\nabla H \neq 0$. In the first two sections, the problem is introduced and some basic definitions and formulas that we will use in other part of the paper are recalled. Moreover, all possible canonical forms of the shape operator of a hypersurface of index 2 are obtained. In the third section of this work, for each of these cases, some of geometrical properties of hypersurfaces is investigated. In particular, there are 2 possible canonical forms of the shape operator for a biharmonic hypersurface such that whose gradient ∇H is light-like are obtained. After that, the non-existence of biharmonic hypersurface of index 2 in pseudo-Euclidean space \mathbb{E}_2^5 with the light-like ∇H is proved. In the last section, the results from this work is summarized and the discussion part is given.

1. Giriş

\mathbb{E}_s^m ile metrik tensörü

$$\tilde{g} = \langle \cdot, \cdot \rangle = - \sum_{i=1}^s dx_i^2 + \sum_{j=s+1}^m dx_j^2$$

şeklinde olan m - boyutlu, s - indeksli yarı-Öklid uzayı gösterilsin. Özel olarak $s = 0$ alınırsa $\mathbb{E}_0^m = \mathbb{E}^m$ bir Öklid uzayı olur.

M , \mathbb{E}_s^m yarı-Öklid uzayının n -boyutlu yönlendirilmiş bir altmanifoldu olsun ve M altmanifoldunun yer vektörü, ortalama eğrilik vektörü ve Laplace operatörü, sırasıyla, x , \mathbf{H} ve Δ ile gösterilsin. Bu durumda,

$$\Delta x = -n\mathbf{H} \quad (1)$$

ile verilen Laplace-Beltrami formülü sağlanır. (1) denkleminin dolaylı, M altmanifoldunun minimal olması

için gerek ve yeter koşul $\Delta x = 0$ olması, yani, M altmanifoldunun koordinat fonksiyonlarının harmonik olmasıdır. M altmanifoldunun harmonik ortalama eğrilik vektörüne sahip ise,

$$\Delta \mathbf{H} = 0 \quad (2)$$

sağlanır ve (1) denkleminde bu denklemin

$$\Delta^2 x = 0. \quad (3)$$

denkleminde denk olduğu görülür. Ayrıca, x yer vektörü (3) denklemini sağlayan altmanifoldlara biharmonik altmanifold denilir, [1]. Biharmonik altmanifoldların özellikleri ilk defa 1980'li yıllarda B.-Y. Chen tarafından incelenmiştir. Chen, \mathbb{E}^3 Öklid uzayında biharmonik yüzeylerin minimal olduğunu göstermiştir. Bu sonuç ve genelleştirilmiş hali Dimitrić'in doktora tez çalışmasında verilmiştir, [2].

Biharmonik altmanifoldların geometrileri incelenirken, bazı geometriciler tarafından, (3) denkleminin sağlanmasından daha zayıf bir koşul olan

$$(\Delta^2 x)^T = 0. \quad (4)$$

denklemini sağlayan altmanifoldlar göz önüne alınmıştır. Böyle altmanifoldlara ise bikonzörvatif altmanifold denir. Öklid ve yarı-Öklid uzaylarındaki biharmonik ve bikonzörvatif altmanifoldlar birçok geometrici tarafından çalışılmıştır, (örn. [3–8]).

Diğer taraftan, (1) ile verilen Laplace-Beltrami denkleminden dolayı, M altmanifoldu minimal ise biharmoniktir. 1991 yılında, B.-Y. Chen, Öklid uzayında bunun tersinin de doğru olduğunu, yani Öklid uzayının her biharmonik altmanifoldunun minimal olduğunu iddia etmiştir, [6]. Bu hipotez, Chen'in Biharmonik Sanısı olarak isimlendirilir. Günümüze kadar, bu sanı çeşitli geometrik kısıtlamalar altında doğrulanmıştır, [5–8]. Bununla birlikte, Chen'in Biharmonik Sanısının doğruluğu günümüzde halen açık bir problemdir.

Diğer taraftan, \mathbb{E}_s^m yarı-Öklid uzayında minimal olmayan biharmonik altmanifoldlar vardır [9]. Diğer bir deyişle, çevreleyen uzayın bir yarı-Öklid uzayı olması durumunda, biharmonik sanısı geçerli değildir. Bu durumdan dolayı, özellikle, \mathbb{E}_1^4 Minkowski uzayında ve \mathbb{E}_2^4 yarı-Öklid uzayında biharmonik altmanifoldlar ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır, ([10–12]). Örneğin, Turgay tarafından [12] çalışmasında 5– boyutlu Minkowski uzayındaki biharmonik hiperyüzeyler incelenmiş ve bazı sınıflandırma sonuçları elde edilmiştir.

Bölüm 2'de anlatılacağı üzere, ∇H teğet vektörü bir yarı-Öklid uzayının bir M biharmonik hiperyüzeyinin esas doğrultularından biridir. Bu durumdan dolayı, teğet uzayının metrik tensörünün pozitif tanımlı olmaması durumunda, ∇H teğet vektörünün ışıksal olduğu alt durumun ayrıca incelenmesi gerektiği Turgay tarafından [13] çalışmasında vurgulanmıştır. Bu çalışmada, \mathbb{E}_1^{n+1} Minkowski uzayındaki ortalama eğriliğinin gradyenti ışıksal olan ve en fazla 5 farklı asli eğriliğe sahip biharmonik bir hiperyüzeyin olmadığı gösterilmiştir.

Bu makalenin temel amacı, indeksli 2 olan yarı-Öklid uzaylarındaki ortalama eğriliğinin gradyenti ışıksal olan biharmonik hiperyüzeylerin varlıklarının incelenmesidir. Bu doğrultudaki ilk adımlar Upadhyay ve Turgay tarafından [14] çalışmasında atılmıştır. Bu makalede \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında 2 indeksli bikonzörvatif ve ortalama eğriliğinin gradyenti ışıksal olmayan hiperyüzeylerin şekil operatörlerini elde etmişlerdir. Ayrıca, bikonzörvatif köşegenleştirilmiş şekil operatörüne ve 3 farklı asli eğriliğe sahip hiperyüzeyleri sınıflandırmışlardır. Yakın zamanda ise Upadhyay \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında 2 indeksli bikonzörvatif hiperyüzeylerin şekil operatörlerini incelemiş ve Minkowski uzaylarında benzeri olmayan alt durumlardan ikisi dışındaki incelemeler tamamlanmıştır, [15]. Bu çalışmada ise öncelikle, \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında ortalama eğriliğinin gradyenti ışıksal olan 2 indeksli biharmonik hiperyüzeylerin şekil operatörlerinin kanonik formları elde edilecektir. Ardından, \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında ortalama eğriliğinin gradyenti ışıksal, 3 farklı asli eğriliğe sahip biharmonik 2 indeksli bir hiperyüzeyin olmadığı ispat-

lanacaktır. Ayrıca, \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında ortalama eğriliğinin gradyenti ışıksal, 2 farklı asli eğriliğe sahip biharmonik 2 indeksli bir hiperyüzeyin de olmadığı elde edilecektir.

2. Ön Hazırlık

Bu bölümde, ileride kullanılacak temel tanım ve notasyonlar verilecektir. Ayrıca, temel teoremlerin ispatında kullanılacak olan önceki bulgulardan da bahsedilecektir.

2.1. Temel Tanımlar ve Formüller

\mathbb{E}_s^m yarı-Öklid uzayındaki sıfırdan farklı bir v vektörüne, eğer $\langle v, v \rangle > 0$, $\langle v, v \rangle < 0$ ya da $\langle v, v \rangle = 0$ ise, sırasıyla, uzaysal, zamansal ya da ışıksal vektör denir.

M , \mathbb{E}_s^{n+1} uzayının yönlendirilmiş bir hiperyüzeyi olsun. \mathbb{E}_s^{n+1} yarı-Öklid uzayının ve M hiperyüzeylerinin Levi-Civita konneksiyonları sırasıyla $\tilde{\nabla}$ ve ∇ notasyonları ile gösterilsin. \mathbb{E}_s^{n+1} yarı-Öklid uzayının M hiperyüzeyi için Gauss ve Weingarten formülleri sırasıyla, her X, Y teğet vektör alanı için

$$\tilde{\nabla}_X Y = \nabla_X Y + h(X, Y)N, \quad (5)$$

$$\tilde{\nabla}_X N = -S(X) \quad (6)$$

şekindedir. Burada N ile M hiperyüzeyinin birim normal vektör alanı gösterilmiştir ve h ile S ise, sırasıyla, M hiperyüzeyinin ikinci esas formu ve şekil operatörüdür ve

$$\langle SX, Y \rangle = \langle h(X, Y), N \rangle$$

denklemini sağlar. M hiperyüzeyinin R eğrilik tensörü her X, Y, Z, W teğet vektörü için

$$\langle R(X, Y)Z, W \rangle = \langle h(Y, Z), h(X, W) \rangle - \langle h(X, Z), h(Y, W) \rangle \quad (7)$$

ile verilen Gauss denklemini sağlar. Ayrıca, Codazzi denklemini

$$(\tilde{\nabla}_X h)(Y, Z) = (\tilde{\nabla}_Y h)(X, Z) \quad (8)$$

şekindedir. Burada, ∇^\perp hiperyüzeyin normal konneksiyonu olmak üzere $\tilde{\nabla}h$ ile

$$(\tilde{\nabla}_X h)(Y, Z) = \nabla_X^\perp h(Y, Z) - h(\nabla_X Y, Z) - h(Y, \nabla_X Z) \quad (9)$$

şeklinde tanımlanan ikinci temel formun kovaryant türevi gösterilmiştir.

2.2. \mathbb{E}_2^5 Yarı-Öklid Uzayının Hiperyüzeyleri

Bu alt kısımda, \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında 2 indeksli hiperyüzeyler ile ilgili bazı temel tanımlar verilmiştir.

\mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayındaki indeksli 2 olan bir M hiperyüzeyi göz önüne alınsın ve hiperyüzeyin metrik tensörü g ile gösterilsin. Ayrıca, $\{e_1, e_2, e_3, e_4\}$ bu hiperyüzeyin teğet demetinin her $i, j = 1, 2, 3, 4$ için

$$g_{ij} := g(e_i, e_j) = \langle e_i, e_j \rangle \in \{-1, 0, 1\}$$

koşulunu sağlayan bir (yerel) baz alanı olsun. Bu baz alanına karşı gelen ω_{ij} konneksiyon formları

$$\omega_{ij}(e_k) = \langle \nabla_{e_k} e_i, e_j \rangle$$

denklemleriyle tanımlanır ve

$$\omega_{ij} = -\omega_{ji}$$

olur.

Buna ek olarak, M hiperyüzeyinin H ortalama eğrilik vektörü

$$\mathbf{H} = \frac{1}{4} \text{tr}hN \quad (10)$$

ve $\mathbf{H} = HN$ şeklinde tanımlansın. Burada H , M hiperyüzeyinin ortalama eğriliği (ortalama eğrilik fonksiyonu) için kullanılmıştır. M hiperyüzeyinin indirgenmiş metriğe göre Laplace operatörü Δ

$$\Delta = \sum_{i=1}^4 \varepsilon_i (\nabla_{e_i} e_i - e_i e_i) \quad (11)$$

şeklinde tanımlanır.

Ayrıca, (8) Codazzi denklemi her $i, j, k = 1, 2, 3, 4$ için

$$(\tilde{R}(e_i, e_j)e_k)^\perp = 0 \quad (12)$$

halini alır. Burada, \tilde{R} ile \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayının eğrilik tensörü gösterilmiştir.

Bölüm 1' de anlatıldığı üzere, M hiperyüzeyinin biharmonik olması için gerek ve yeter koşul (3) denkleminin sağlanmasıdır. Bu koşul ise

$$(\Delta^2 x)^T = 0 \quad \text{ve} \quad (\Delta^2 x)^\perp = 0$$

denklemlerinin sağlanmasına denktir. Doğrudan hesap ile bu iki denklemden

$$S(\nabla H) = -2H\nabla H, \quad (13)$$

$$\Delta H = -H \text{tr}S^2 \quad (14)$$

elde edilir. Sonuç olarak M hiperyüzeyinin biharmonik olması için gerek ve yeter koşul (13) ve (14) ile verilen, 4. mertebeden, aşırı tanımlı denklem sisteminin sağlanmasıdır. Diğer taraftan, M hiperyüzeyinin S şekil operatörü sadece (13) denklemini sağlıyorsa bu hiperyüzeye bikonzörvatiftir denir. Bikonzörvatif hiperyüzeylerin sınıflandırılması ya da onların geometrilerinin irdelenmesi biharmonik hiperyüzeylerin teorisini anlamak için çok önemlidir. Ayrıca, (13) denklemden dolayı M hiperyüzeyinin H ortalama eğriliği sabit değil ise ortalama eğriliğinin ∇H gradyenti, M hiperyüzeyinin bir esas doğrultusudur.

Şimdi, uygun baz alanları seçilerek \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayındaki 2 indeksli hiperyüzeylerin şekil operatörlerinin tüm mümkün kanonik formları elde edilecektir. S şekil operatörünün özdeğerlerine M hiperyüzeyinin asli eğrilikleri denir. Pozitif tanımlı bir vektör uzayı üzerinde simetrik bir matris köşegenleştirilebilir. Ancak, metrik pozitif tanımlı değilse durum daha karmaşık bir hal almaktadır. Petrov [16] çalışmasında pozitif tanımlı olmayan bir vektör uzayı üzerinde, simetrik bir matrisin olabileceği formları elde etmiştir. Upadhyay, [15] çalışmasında Petrov'un makalesinden yararlanarak \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında 2 indeksli bir M hiperyüzeyinin şekil operatörünün kanonik formlarının aşağıdaki şekillerde olabileceğini ifade etmiştir.

M hiperyüzeyi için uygun $\{e_1, e_2, e_3, e_4\}$ yarı-ortanormal çatı alanı seçilirse, \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayındaki 2 indeksli M

hiperyüzeyinin S şekil operatörü aşağıdaki kanonik formlardan biri olur.

Durum I.

$$S = \begin{pmatrix} k_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_4 \end{pmatrix}, g = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix};$$

Durum II.

$$S = \begin{pmatrix} k_1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & k_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_4 \end{pmatrix}, g = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix};$$

Durum III.

$$S = \begin{pmatrix} k_1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & k_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_3 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & k_3 \end{pmatrix}, g = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix};$$

Durum IV.

$$S = \begin{pmatrix} k_1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & k_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_3 & \beta_1 \\ 0 & 0 & -\beta_1 & k_3 \end{pmatrix}, g = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix};$$

Durum V.

$$S = \begin{pmatrix} k_1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & k_1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & k_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_4 \end{pmatrix}, g = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix};$$

Durum VI.

$$S = \begin{pmatrix} k_1 & \beta_1 & 0 & 0 \\ -\beta_1 & k_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_3 & \beta_2 \\ 0 & 0 & -\beta_2 & k_3 \end{pmatrix}, g = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix};$$

Durum VII.

$$S = \begin{pmatrix} k_1 & \beta_1 & 1 & 0 \\ -\beta_1 & k_1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & k_1 & \beta_1 \\ 0 & 0 & -\beta_1 & k_1 \end{pmatrix}, g = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

Durum VIII.

$$S = \begin{pmatrix} k_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_3 & \beta_1 \\ 0 & 0 & -\beta_1 & k_3 \end{pmatrix}, g = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix};$$

Durum IX.

$$S = \begin{pmatrix} k_1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & k_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & k_1 \end{pmatrix}, g = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Burada, herbir durum için g , M hiperyüzeyinin indirgenen metrik tensörüdür, yani, $g = (g_{ij})$ 'dir. Ayrıca, $k_1, k_2, k_3, k_4, \beta_1$ ve β_2 düzgün fonksiyonlardır.

3. Bulgular

Bu bölümde, \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayındaki ortalama eğriliğinin gradyenti ışıksal olan, biharmonik hiperyüzeyler incelenecektir. Öncelikle, \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında ortalama eğriliğışıksal olan hiperyüzeylerin şekil operatörleri belirlenecek; daha sonra ise, bu hiperyüzeylerin biharmonik olma durumları incelenecektir.

3.1. \mathbb{E}_2^5 Yarı-Öklid Uzayındaki Biharmonik Hiperyüzeyler

$x : M \rightarrow \mathbb{E}_2^5$, 2 indeksli bir M hiperyüzeyinden \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayına izometrik bir daldırma olsun. M hiperyüzeyi üzerinde $\{e_1, e_2, e_3, e_4\}$ yarı-ortonormal çatı alanı

$$\begin{aligned} \langle e_A, e_B \rangle &= 1 - \delta_{AB} \quad (A, B = 1, 2), \\ \langle e_3, e_3 \rangle &= 1, \langle e_4, e_4 \rangle = -1 \end{aligned} \quad (15)$$

şeklinde tanımlansın. M hiperyüzeyinin konneksiyonları

$$\begin{aligned} \nabla_{e_k} e_1 &= -\omega_{12}(e_k)e_1 + \omega_{13}(e_k)e_3 - \omega_{14}(e_k)e_4, \\ \nabla_{e_k} e_2 &= -\omega_{21}(e_k)e_2 + \omega_{23}(e_k)e_3 - \omega_{24}(e_k)e_4, \\ \nabla_{e_k} e_3 &= -\omega_{32}(e_k)e_1 - \omega_{31}(e_k)e_2 - \omega_{34}(e_k)e_4, \\ \nabla_{e_k} e_4 &= -\omega_{42}(e_k)e_1 - \omega_{41}(e_k)e_2 + \omega_{43}(e_k)e_3, \end{aligned} \quad (16)$$

sağlar. Burada, $\omega_{jk}(e_i) = \langle \nabla_{e_i} e_j, e_k \rangle$ şeklinde tanımlanmıştır.

M , \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında ortalama eğriliğinin gradyenti ∇H ışıksal olan bir hiperyüzey olsun. Upadhyay, [15] çalışmasında bikonzörvatif bir M hiperyüzeyinin şekil operatörünün kanonik formlarını elde etmiştir. [15] çalışmasından yararlanarak biharmonik bir M hiperyüzeyi için aşağıdaki teorem verilebilir.

Teorem 3.1. M , \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında 2 indeksli ve ortalama eğriliğinin gradyenti ∇H ışıksal olan biharmonik bir hiperyüzey olsun. O halde, M hiperyüzeyinin şekil operatörünün uygun seçilmiş bir baz alanına göre matris temsili aşağıdaki formlardan birine eşittir.

$$\text{Durum I. } S = \begin{pmatrix} -2H & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2H & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 8H - k_3 \end{pmatrix} \quad (17)$$

$$\text{Durum II. } S = \begin{pmatrix} -2H & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2H & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4H & \beta_1 \\ 0 & 0 & -\beta_1 & 4H \end{pmatrix} \quad (18)$$

İki durumda da M hiperyüzeyinin indirgenmiş metrik tensorü

$$g = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (19)$$

şekindedir. Ayrıca, k_3 ve $\beta_1 \neq 0$ düzgün fonksiyonlardır.

Not 3.2. M hiperyüzeyi sabit ortalama eğrilik vektörüne sahipse, (13) denklemi aşikar olarak sağlanır. Bu yüzden, çalışmada ortalama eğriliğinin gradyenti ∇H sıfırdan farklı kabul edilmiştir. Bu durumda, M hiperyüzeyi üzerinde $X(H) \neq 0$ olacak şekilde bir X vektör alanı vardır.

Öncelikle, \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında 2 indeksli ve şekil operatörü (17) kanonik formunda olan M hiperyüzeyi için aşağıdaki teorem verilsin.

Teorem 3.3. \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında ortalama eğriliğinin gradyenti ışıksal, 3 farklı asli eğriliğe sahip şekil operatörü (17) şeklinde olan 2 indeksli biharmonik bir hiperyüzey yoktur.

İspat. 3 farklı asli eğriliğe sahip, ortalama eğriliğinin gradyenti ışıksal olan biharmonik bir M hiperyüzeyi göz önüne alınsın ve M hiperyüzeyinin şekil operatörünün (17) formunda olduğu; yani,

$$\begin{aligned} Se_1 &= -2He_1, & Se_2 &= e_1 - 2He_2, \\ Se_3 &= k_3e_3, & Se_4 &= (8H - k_3)e_4 \end{aligned} \quad (20)$$

eşitliklerinin sağlandığı varsayılınsın. Bu durumda,

$$\text{tr}S^2 = 8H^2 + k_3^2 + (8H - k_3)^2$$

olur. M hiperyüzeyi 3 farklı asli eğriliğe sahip olduğundan, $k_3 - k_4$, $k_3 + 2H$, $10H - k_3$ ve $8H - 2k_3$ fonksiyonlarının sıfır olmadığı bir \mathcal{O} açık kümesi vardır. Lokal olarak $M = \mathcal{O}$ olduğu varsayılacaktır. (20) denkleminde dolayı M hiperyüzeyinin sıfırdan farklı ikinci esas formunun bileşenleri

$$\begin{aligned} h(e_1, e_2) &= 2HN, & h(e_2, e_2) &= -N, \\ h(e_3, e_3) &= k_3N, & h(e_4, e_4) &= (k_3 - 8H)N \end{aligned} \quad (21)$$

olarak elde edilir. Burada N , M hiperyüzeyinin birim normal vektörüdür.

M hiperyüzeyi biharmonik olduğundan (13) denklemi sağlanır. Ayrıca, ortalama eğriliğinin gradyenti ışıksal olduğundan $\langle \nabla H, \nabla H \rangle = 0$ ve $\nabla H \neq 0$ gerçeklenir. Bu durumda, e_1 vektörü ∇H vektörü ile orantılıdır ve

$$e_2(H) \neq 0, \quad e_1(H) = e_3(H) = e_4(H) = 0 \quad (22)$$

elde edilir.

Ayrıca, (22) denklemi kullanılarak

$$[e_1, e_3](H) = [e_1, e_4](H) = [e_3, e_4](H) = 0 \quad (23)$$

bulunur ve (23) denkleminde (16) denklemleri kullanılarak

$$\omega_{13}(e_1) = \omega_{14}(e_1) = 0, \quad \omega_{13}(e_4) = \omega_{14}(e_3) \quad (24)$$

eşitlikleri bulunur. Diğer taraftan, (12) Codazzi denklemi $(i, j, k) = (3, 1, 2)$ için

$$\omega_{23}(e_1)(2H + k_3) = 0 \quad (25)$$

eşitliğini verir. O halde, $\omega_{23}(e_1) = 0$ ya da $2H + k_3 = 0$ olur. Ancak, M hiperyüzeyinin 3 farklı asli eğriliği olduğundan $k_3 \neq -2H$ olur. Dolayısıyla, $\omega_{23}(e_1) = 0$ bulunur. Benzer şekilde, (i, j, k) değerleri $\{(3, 2, 1), (4, 1, 2), (4, 2, 1), (1, 3, 4), (1, 4, 3)\}$ şeklinde sıralı üçlüler seçilirse konneksiyonlar

$$\omega_{31}(e_2) = \omega_{24}(e_1) = \omega_{14}(e_2) = \omega_{13}(e_4) = \omega_{43}(e_1) = 0 \quad (26)$$

şeklinde elde edilir. Ek olarak, (12) Codazzi denkleminin (i, j, k) değerleri $(1, 3, 3)$ ve $(1, 4, 4)$ için sırasıyla

$$e_1(k_3) = -\omega_{13}(e_3)(k_3 + 2H) \quad (27)$$

ve

$$e_1(k_3) = \omega_{14}(e_4)(k_3 - 10H) \quad (28)$$

bulunur. Diğer taraftan, (7) Gauss denkleminde (26) denklemindeki konneksiyonlar kullanılarak

$$e_1(\omega_{13}(e_3)) = -\omega_{13}^2(e_3) - \omega_{12}(e_1)\omega_{13}(e_3) \quad (29)$$

bulunur. e_1 vektör alanı (27) ve (28) denklemlerine sırasıyla uygulanırsa

$$e_1 e_1(k_3) = -e_1(\omega_{13}(e_3))(k_3 + 2H) + \omega_{13}^2(e_3)(k_3 + 2H), \quad (30)$$

$$e_1 e_1(k_3) = e_1(\omega_{14}(e_4))(k_3 - 10H) + \omega_{14}^2(e_4)(k_3 - 10H) \quad (31)$$

olur. Ayrıca, (7) Gauss denkleminin,

$$e_1(\omega_{14}(e_4)) = \omega_{14}^2(e_4) - \omega_{12}(e_1)\omega_{14}(e_4) \quad (32)$$

elde edilir.

(30) ve (31) denklemlerinin eşit olduğu gözönüne alınır ve (29) ve (32) denklemleri yerine yazılırsa

$$\begin{pmatrix} 2\omega_{13}^2(e_3) & -2\omega_{14}^2(e_4) \\ \omega_{13}(e_3)\omega_{12}(e_1) & \omega_{14}(e_4)\omega_{12}(e_1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 + 2H \\ k_1 - 10H \end{pmatrix} = 0 \quad (33)$$

bulunur. (33) denkleminin gerçekleşmesi için

$$\omega_{12}(e_1)\omega_{13}(e_3)\omega_{14}(e_4) \{ \omega_{13}(e_3) + \omega_{14}(e_4) \} = 0$$

olmalıdır. O halde,

$$\omega_{12}(e_1)\omega_{13}(e_3)\omega_{14}(e_4) = 0 \text{ ya da } \omega_{13}(e_3) + \omega_{14}(e_4) = 0$$

olur. (12) Codazzi denkleminin $(\tilde{R}(e_i, e_j)e_k)^\perp = 0$ olduğundan $(i, j, k) = (1, 2, 2)$ olarak alınır

$$\omega_{12}(e_1) = e_2(H) \quad (34)$$

bulunur. (22) denkleminin $e_2(H) \neq 0$ olduğundan $\omega_{12}(e_1) \neq 0$ olur. Bu durumda,

$$\omega_{13}(e_3)\omega_{14}(e_4) = 0 \text{ ya da } \omega_{13}(e_3) + \omega_{14}(e_4) = 0$$

gerçeklenir.

Durum a. $\omega_{13}(e_3)\omega_{14}(e_4) = 0$ olsun. O halde, $\omega_{13}(e_3) = 0$ veya $\omega_{14}(e_4) = 0$ 'dır. $\omega_{13}(e_3) = 0$ ise (27) denkleminin $e_1(k_3) = 0$ bulunur. M hiperyüzeyi 3 farklı asli eğriğe sahip olduğundan $k_3 - 10H$ sıfırdan farklıdır. Dolayısıyla, (28) denkleminin $\omega_{14}(e_4) = 0$ olur.

Diğer taraftan, (11) denkleminin

$$\Delta H = (e_1 e_2 - e_2 e_1 - e_3 e_3 + e_4 e_4 - \nabla_{e_1} e_2 - \nabla_{e_2} e_1)(H) \quad (35)$$

elde edilir. (35) denkleminde, M hiperyüzeyinin (16) kovaryant türevleri ve (22), (24), (26) denklemleri ve $\omega_{13}(e_3) = \omega_{14}(e_4) = 0$ olduğu kullanılarak

$$\Delta H = (\nabla_{e_3} e_3 - \nabla_{e_4} e_4)(H) = 0 \quad (36)$$

bulunur. Ayrıca, M hiperyüzeyi biharmonik olduğundan (14) ve (36) denklemlerinden

$$H \text{tr} S^2 = 0 \quad (37)$$

elde edilir. Dolayısıyla, $H(8H^2 + k_3^2 + (8H - k_3)^2) = 0$; yani, $H = 0$ ya da $8H^2 + k_3^2 + (8H - k_3)^2 = 0$ olur. $8H^2 + k_3^2 + (8H - k_3)^2$ ifadesinin sıfır olması mümkün değildir. O halde, M hiperyüzeyinin H ortalama eğrilik vektörü sıfır olur bu ise varsayımınla çelişir. $\omega_{14}(e_4) = 0$ olsun. İşlemler benzer şekilde devam ettirildiğinde M hiperyüzeyinin H ortalama eğrilik vektörü sıfır bulunur. Bu da varsayımınla çelişir.

Durum b. $\omega_{13}(e_3) + \omega_{14}(e_4) = 0$ olsun. Dolayısıyla, $\omega_{13}(e_3) = -\omega_{14}(e_4)$ olur. Ayrıca, M hiperyüzeyinin şekil operatöründen $k_3 + k_4 = 8H$ ve (12) Codazzi denkleminin

$$-\omega_{14}(e_4)(k_1 - k_4) = \omega_{13}(e_3)(k_1 - k_3) \quad (38)$$

bulunur. (38) denkleminin gerçekleşmesi için $k_3 = k_4$ olmak zorundadır. Bu ise M hiperyüzeyinin 3 farklı asli eğriğe sahip olması ile çelişir. O halde, $\omega_{13}(e_3) + \omega_{14}(e_4) = 0$ olamaz. Bu da ispatı tamamlar. \square

Şimdi, \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında 2 indeksli ve şekil operatörü (18) kanonik formunda olan M hiperyüzeyi için aşağıdaki teorem verilecektir.

Theorem 3.4. \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında ortalama eğriliğinin gradyenti ışıkasal, şekil operatörü (18) kanonik formunda olan 2 indeksli biharmonik bir hiperyüzey yoktur.

İspat. Ortalama eğriliğinin gradyenti ışıkasal olan biharmonik bir M hiperyüzeyi göz önüne alınsın ve M hiperyüzeyinin şekil operatörünün (18) kanonik formunda olduğu; yani,

$$\begin{aligned} Se_1 &= -2He_1, & Se_2 &= e_1 - 2He_2, \\ Se_3 &= 4He_3 - \beta_1 e_4, & Se_4 &= \beta_1 e_3 + 4He_4 \end{aligned} \quad (39)$$

denklemlerinin sağlandığı varsayılınsın. Bu durumda, M hiperyüzeyinin sıfırdan farklı ikinci esas formunun bileşenleri $h(e_i, e_j)$, $(i, j = 1, 2, 3, 4)$ için

$$\begin{aligned} h(e_1, e_2) &= 2HN, & h(e_1, e_3) &= 2HN, & h(e_2, e_2) &= -N, \\ h(e_3, e_3) &= 4HN, & h(e_3, e_4) &= \beta_1 N, & h(e_4, e_4) &= -4HN \end{aligned} \quad (40)$$

bulunur. Burada N , M hiperyüzeyinin birim normal vektörüdür. M hiperyüzeyinin bir \mathcal{O} açık kümesi üzerinde $H = 0$ ise \mathcal{O} üzerinde $\text{grad} H = 0$ olur ki bu durum $\text{grad} H$ vektörünün ışıkasal olmasıyla çelişir. Dolayısıyla her $p \in M$ $H(p) \neq 0$ olduğu varsayılacaktır.

M hiperyüzeyi biharmonik ve ortalama eğriliğinin gradyenti ışıkasal olduğundan Teorem 3.3 ispatına benzer olarak e_1 vektörü ∇H vektörü ile orantılıdır ve

$$e_2(H) \neq 0, \quad e_1(H) = e_3(H) = e_4(H) = 0 \quad (41)$$

bulunur. (41) denklemleri kullanılarak

$$[e_1, e_3](H) = [e_1, e_4](H) = [e_3, e_4](H) = 0 \quad (42)$$

elde edilir. (42) denkleminde (16) denklemleri kullanılarak

$$\omega_{13}(e_1) = \omega_{14}(e_1) = 0, \quad \omega_{13}(e_4) = \omega_{14}(e_3) \quad (43)$$

şeklinde bulunur. Ayrıca, (12) Codazzi denklemlerinden $(\tilde{R}(e_i, e_j)e_k)^\perp = 0$ olduğundan (i, j, k) değerleri $\{(3, 1, 2), (3, 2, 1), (4, 1, 2), (4, 2, 1)\}$ sıralı üçlüleri seçilirse doğrudan işlemler sonucunda

$$\omega_{31}(e_2) = \omega_{32}(e_1) = \omega_{41}(e_2) = \omega_{42}(e_1) = 0 \quad (44)$$

bulunur. (12) Codazzi denkleminde (i, j, k) değerleri $\{(1, 3, 4), (1, 4, 3), (4, 3, 1), (1, 3, 3), (1, 4, 4)\}$ sıralı üçlüleri alındığında sırasıyla

$$e_1(\beta_1) = -\omega_{13}(e_3)\beta_1 - 6H\omega_{14}(e_3), \quad (45)$$

$$e_1(\beta_1) = -\omega_{13}(e_4)6H + \beta_1\omega_{14}(e_4), \quad (46)$$

$$(\omega_{13}(e_3) + \omega_{14}(e_4))\beta_1 = 0, \quad (47)$$

$$2\omega_{34}(e_1)\beta_1 = \omega_{31}(e_3)6H + \omega_{14}(e_3)\beta_1, \quad (48)$$

$$2\omega_{34}(e_1)\beta_1 = \omega_{31}(e_4)\beta_1 - \omega_{14}(e_4)6H \quad (49)$$

denklemleri bulunur. (48) ve (49) denklemleri kullanılarak

$$\omega_{13}(e_3) = \omega_{14}(e_3)\frac{\beta_1}{6H} \quad (50)$$

olur. (45) ve (46) denklemlerine e_1 vektör alanı uygulanırsa, sırasıyla,

$$e_1(e_1(\beta_1)) = -e_1(\omega_{13}(e_3))\beta_1 + \omega_{13}^2(e_3)\beta_1 + 6H\omega_{13}(e_3)\omega_{14}(e_3) - 6He_1(\omega_{14}(e_3)) \quad (51)$$

ve

$$e_1(e_1(\beta_1)) = -e_1(\omega_{13}(e_4))6H + \omega_{14}^2(e_4)\beta_1 - 6H\omega_{13}(e_4)\omega_{14}(e_4) + \beta_1e_1(\omega_{14}(e_4)) \quad (52)$$

denklemleri elde edilir. Diğer taraftan, (7) Gauss denklemi kullanılarak uzun hesaplamalar sonucunda

$$e_1(\omega_{13}(e_3)) = -2\omega_{34}(e_1)\omega_{13}(e_4) - \omega_{12}(e_1)\omega_{13}(e_3) - \omega_{13}^2(e_3) + \omega_{14}^2(e_3) \quad (53)$$

ve

$$e_1(\omega_{14}(e_4)) = -2\omega_{34}(e_1)\omega_{13}(e_4) - \omega_{12}(e_1)\omega_{14}(e_4) - \omega_{13}^2(e_4) + \omega_{14}^2(e_4) \quad (54)$$

olur. (47) denkleminde $\beta_1 \neq 0$ olduğu kullanılırsa $\omega_{13}(e_3) = -\omega_{14}(e_4)$, dolayısıyla,

$$e_1(\omega_{13}(e_3)) = -e_1(\omega_{14}(e_4)) \quad (55)$$

gerçeklenir. (53) ve (54) denklemleri (55) denkleminde yerine yazılırsa $\omega_{13}(e_4)\omega_{34}(e_1) = 0$ olur. Bu durumda $\omega_{13}(e_4) = 0$ ya da $\omega_{34}(e_1) = 0$ bulunur.

Durum a. $\omega_{13}(e_4) = 0$ olsun. Bu durumda, $\omega_{14}(e_3) = 0$ ve (50) denkleminde $\omega_{13}(e_3) = \omega_{14}(e_4) = 0$ olur. Ayrıca, (45) denkleminde $e_1(\beta_1) = 0$ bulunur. Ek olarak, (11) denklemi kullanılarak $\Delta H = 0$ olarak hesaplanır. M hiperyüzeyi biharmonik olduğundan (14) denkleminde

$$-2H\text{tr}S^2 = -80H^3 = 0 \quad (56)$$

olur. Dolayısıyla, M hiperyüzeyinin H ortalama eğrilik vektörü sıfır bulunur, bu ise çelişkidir.

Durum b. $\omega_{34}(e_1) = 0$ olsun. (12) Codazzi denkleminde $(1, 3, 4)$ sıralı üçlüsü için

$$\omega_{14}(e_3)(-6H) = 0 \quad (57)$$

bulunur. H ortalama eğrilik vektörü sıfırdan farklı olduğundan $\omega_{14}(e_3) = 0$ olur. Dolayısıyla, $\omega_{13}(e_4) = \omega_{13}(e_3) = \omega_{14}(e_4) = 0$ ve $\Delta H = 0$ bulunur. Durum a'ya benzer olarak devam ettirildiğinde H ortalama eğrilik vektörü sıfır olur. Bu ise bir çelişkidir. Dolayısıyla, şekil operatörü (18) kanonik formunda olan bir biharmonik M hiperyüzeyi yoktur. \square

Teorem 3.3 ve Teorem 3.4 gözönüne alınarak aşağıdaki sonuç doğrudan elde edilebilir.

Sonuç 3.5. \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında indeksi 2 ve ortalama eğriliğinin gradyenti ışıkasal olan biharmonik bir hiperyüzey yoktur.

4. Tartışma ve Sonuç

B.-Y. Chen 1991 yılında yaptığı çalışmada, Öklid uzayının her biharmonik altmanifoldunun minimal olduğunu iddia etmiştir. Bu sanının, Öklid uzayında çeşitli kısıtlamalar altında doğruluğu gösterilmiştir. Ardından, bu sanının yarı-Öklid uzaylarında geçerli olup olmadığı geometriciler tarafından merak konusu olmuştur. Çevreleyen uzayın yarı-Öklid uzayı olması durumunda biharmonik altmanifoldların incelendiği çalışmalar yapılmış ve halen yapılmaktadır. Bu sanının yarı-Öklid uzaylarda geçerli olmadığını gösteren çeşitli çalışmalar mevcuttur.

Diğer taraftan, pozitif tanımlı bir vektör uzayı üzerinde simetrik matris köşegenleştirilebilir. Ancak uzay pozitif tanımlı değilse problem daha karmaşık bir hal almaktadır. Petrov, pozitif tanımlı olmayan bir vektör uzayı üzerinde, simetrik bir matrisin olabileceği formları [16] makalesinde göstermiştir.

Upadhyay, [15] çalışmasında Petrov'un makalesinden yararlanarak \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında 2 indeksli bir M hiperyüzeyinin şekil operatörünün tüm olası kanonik formlarını elde etmiştir. Ayrıca, aynı çalışmada \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında 2 indeksli bikonzörvatif hiperyüzeyler çalışılmıştır.

Bu çalışmada, \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında 2 indeksli ortalama eğriliğinin gradyenti ∇H ışıkasal olan biharmonik hiperyüzeylerin varlıkları araştırılmıştır.

Öncelikle, \mathbb{E}_2^5 yarı-Öklid uzayında 2 indeksli hiperyüzeylerin şekil operatörlerinin tüm mümkün kanonik formlardan bahsedilmiştir. Ardından, bu hiperyüzeylerden ortalama eğriliğinin gradyenti ∇H ışıkasal olan hiperyüzeylerin biharmonik olması durumunda şekil operatörlerinin kanonik formları elde edilmiştir. Ardından, \mathbb{E}_2^5 uzayında ortalama eğriliğinin gradyenti ışıkasal, 3 farklı asli eğrilige sahip biharmonik 2 indeksli bir hiperyüzeyin olmadığı ispatlanmıştır. Ayrıca, \mathbb{E}_2^5 uzayında ortalama eğriliğinin gradyenti ışıkasal, 2 farklı asli eğrilige sahip biharmonik 2 indeksli bir hiperyüzeyin de olmadığı elde edilmiştir. Bu teoremlerin sonucu olarak \mathbb{E}_2^5 uzayında indeksi 2 ve ortalama eğriliğinin gradyenti ışıkasal olan biharmonik bir hiperyüzeyin olamayacağı doğrudan elde edilmiştir.

Kaynakça

- [1] Eells, J., Sampson, J. H. 1964. Harmonic Mappings of Riemannian Manifolds, Amer. J. Math., 86 (1), 109–160.
- [2] Dimitrić, I. 1989. Quadric representation and submanifolds of finite type, Michigan State University, Department of Mathematics, Ph.D. Thesis, USA.
- [3] Arvanitoyeorgos, A., Defever, F., Kaimakamis, G. and Papantoniou, V. 2007. Biharmonic Lorentzian hypersurfaces in \mathbb{E}_1^4 , Pac. J. Math., 229(2), 293–305.
- [4] Arvanitoyeorgos, A., Kaimakamis, G. and Magid, M. 2009. Lorentz hypersurfaces in \mathbb{E}_1^4 satisfying $\Delta H = \alpha H$, Illinois J. Math., 53, 581–590.
- [5] Chen, B.-Y. and Munteanu, M. I. 2013. Biharmonic ideal hypersurfaces in Euclidean spaces, Differential Geom. Appl., 31, 1-16.
- [6] Chen, B.-Y. 1991. Some open problems and conjectures on submanifolds of finite type, Soochow J. Math., 17 (2), 169-188.
- [7] Chen, B.-Y. 1996. A report on submanifolds of finite type, Soochow J. Math., 22, 117-337.
- [8] Defever, F. 1998. Hypersurfaces of \mathbb{E}^4 with harmonic mean curvature vector, Math. Nachr, 196, 61-69.
- [9] Chen, B.-Y., Ishikawa, S. 1998. Biharmonic surfaces in pseudo-Euclidean spaces, Kyushu J. Math., 52, 167-185.
- [10] Arvanitoyeorgos, A., Defever, F., Kaimakamis, G. and Papantoniou, V. 2007. Hypersurfaces of \mathbb{E}_s^4 with proper mean curvature vector, J. Math. Soc. Japan, 59, 797-809.
- [11] Defever, F., Kaimakamis, G. and Papantoniou, V. 2006. Biharmonic hypersurfaces of the 4-dimensional semi-Euclidean space \mathbb{E}_s^4 , J. Math. Anal. Appl., 315, 276-286.
- [12] Turgay, N. C. 2016. Some classifications of biharmonic Lorentzian hypersurfaces in Minkowski 5-space, Mediterr. J. Math., 13 (1), 401-412.
- [13] Turgay, N. C. 2016. A classification of biharmonic hypersurfaces in Minkowski space of arbitrary dimension, Hacet. J. Math. Stat., 45, 1125-1134.
- [14] Upadhyay, A. and Turgay, N. C. 2016. A Classification of Biconservative Hypersurfaces in a Pseudo-Euclidean Space, J. Math. Anal. Appl., 444(2), 1703–1720.
- [15] Upadhyay, A. 2016. On the shape operator of biconservative hypersurfaces in \mathbb{E}_2^5 , Proceedings Book of International Workshop on Theory of Submanifolds, 1, 166-186.
- [16] Petrov, A. Z. 1969. Einstein spaces, Pergamon Press, Oxford,.

Artificial Neural Network Techniques for the Determination of Condensation Nusselt Number in Horizontal Smooth Tubes

Mustafa Kemal SEVİNDİR¹ , Alişan GÖNÜL¹ , Alican ÇEBİ¹ , Hatice MERCAN² 

¹Yıldız Technical University, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Mechanical Engineering, 34349, Istanbul, Turkey

²Yıldız Technical University, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Mechatronics Engineering, 34349, Istanbul, Turkey

(Alınış / Received: 27.12.2018, Kabul / Accepted: 20.11.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Keywords

Condensation,
Artificial neural networks,
Refrigerant,
Nusselt number,
Horizontal smooth tube

Abstract: In this study, using readily available experimental data in the literature, artificial neural networks (ANN) method is adopted to specify condensation Nusselt number in horizontal smooth tubes. Condensation heat transfer of R22, R134a and 50/50 and 60/40 of the R32/ R125 azeotropic refrigerant mixtures were examined with four different ANN methods. The experimental data is taken from the study of Dobson et al. [1]. The input parameters are mass flux, quality, hydraulic diameter, Soliman's modified Froude number, density of fluid phase and dynamic viscosity of liquid phase where the output parameter is the condensation Nusselt number. In this study the interval for tube diameters is between 3.14-7.04 mm, and the interval for mass flux is between 50-800 kg/m²s. The training algorithms are tested using different neuron numbers and the best algorithm was found as Bayesian regularization having 8 neurons. It is observed that the Nu number evaluated using ANN is $\pm 15\%$ error margin compared to experimental results. Furthermore, for increasing mass flux rates the error margin is around $\pm 5\%$.

Yatay Pürüzsüz Borularda Yoğuşmadaki Nusselt Sayısının Belirlenmesi için Yapay Sinir Ağ Teknikleri

Anahtar Kelimeler

Yoğuşma,
Yapay sinir ağları,
Soğutucu akışkan,
Nusselt sayısı,
Yatay pürüzsüz boru

Özet: Bu çalışmada, literatürdeki hazır deneysel veriler kullanılarak, yatay pürüzsüz borularda yoğuşmadaki Nusselt sayısını belirlemek için yapay sinir ağları (ANN) yöntemi kullanılmıştır. R32, R134a ve %50/%50 ve %60/%40 R32/R125 azeotropik soğutucu karışımlarının yoğuşma ısı transferi dört farklı ANN yöntemi ile incelendi; Levenberg-Marquardt, Bayes düzenlenmesi, ölçeklenmiş eşlenik değişim ve esnek geri yayılımı. Deneysel veriler Dobson ve ark.[1]'nin çalışmalarından alınmıştır. Giriş parametreleri kütle akışı, kalite, hidrolik çap, Soliman'ın değiştirilmiş Froude sayısı, akışkan faz yoğunluğu ve çıkış parametresinin yoğuşmadaki Nusselt sayısının olduğu sıvı fazın dinamik viskozitesidir. Bu çalışmada, boru çapları aralığı 3,14-7,04 mm arasında ve kütle akı aralığı 50-800 kg/m² arasındadır. Eğitim algoritmaları farklı nöron sayıları kullanılarak test edildi ve en iyi algoritma 8 nörona sahip Bayes düzenlenmesi olarak bulundu. ANN kullanılarak değerlendirilen Nu sayısının deney sonuçlarına göre $\pm 15\%$ hata payı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, artan kütle akı oranları için hata payı $\pm 5\%$ civarındadır.

1. Introduction

Condensation is observed in systems like power plant, chemical, heating and cooling applications. The condensation energy is considerably high compared to the energy transfer during a single-phase process. Using the lethal energy of condensation, it is possible to design smaller heat exchangers.

The condensation can take place in a number of ways depending on the application. In cooling systems and power plants condensation occurs in horizontal tubes. During a condensation process, different flow regimes are observed such as ring, annular, bullets etc. Each flow regime has its own heat transfer behavior thus condensation turns into a complex

process. As a result of these the complexities it is difficult to predict accurately the Heat Transfer Coefficient (HTC) and pressure losses for the condensation in smooth tubes [2].

In the literature there are significant amount of study present that focused on condensation in horizontal tubes. Based on the experimental observations the correlations are introduced by Boyko and Kruzhilin [3], Shah [4], Dobson and Chato [5], Kim and Ghajar [6], Jung et al. [7], Thome et al. [8], Cavallini et al. [9] and Huang et al. [10]. These correlations are well accepted in the heat transfer society.

Condensation introduces constantly changing parameters to the process which makes it impossible to postulate a mathematical model. For systems where the output estimation depends on complex processes and many parameters, artificial neural network (ANN) applications have been frequently used. ANN is a powerful tool in making realistic estimates for the outputs of nonlinear, complex problems without explaining the physical mechanism.

There are plenty of studies in the literature on HTC of two-phase flows using ANN. While M.H. Hosoz et al. [11] have examined the cooling performances of the cascade cooling systems with ANN; similarly E. Arcaklıoğlu et al. [12] investigated the performance of different refrigerant mixtures in heat pump applications. Y. İslamoğlu [13] analyzed the thermal performances of the wire condensers using ANN methods. Sencan et al. [14] have used ANN to determine the thermophysical properties of different fluid mixtures.

Demir et al. [15] investigated the condensation HTCs of the R600a fluids in the horizontal tubes. It is shown that the results are 20% accurate with experiments using the correlations in the literature however with ANN the results are 5% accurate with the experimental observations.

Balcılar et al. [16] estimated the HTC and pressure drop of the R134a flow in a vertical tube MLP, RBFN, GRNN and ANFIS. It was determined that the best results are in the range of 5% error with MLP and RBFN. S. Azizi and E. Ahmadloo [2] investigated coagulation HTC with the ANN and compared their results with the experimental data for the R134a inclined tubes in the literature. Estimates were made with an error margin of 2-5%.

In this study, the results of experimental work by Dobson et al. [1] are used. Dobson et al. studied condensation in smooth tubes ranging from 3.14 mm to 7.04 mm in diameter for R22, R134a and 50% / 50% and 60% / 40% of the R32/ R125 azeotropic mixture refrigerants. In the study of Dobson the heat transfer characteristics and flow regime behaviors of the related fluids are tabulated and different flow

regimes are considered. It is shown that heat transfer behavior varies considerably depending on the flow regime. With large number of input parameters, the error range of the correlations at the estimated point of the result increases significantly. In this study, the Nu number for condensation in the smooth tubes is estimated using four different ANN methods. Therefore, the main aim of the study is to establish an artificial network to predict the Nu number accurately for different refrigerants under different flow conditions such as mass flux, quality, tube diameter, Soliman's modified Froude number and density and dynamic viscosity of liquid phase."

2. Material and Method

2.1. Numerical Model

Artificial neural networks are reliable and precise predictor models for various engineering applications. The aim of ANN is to ensure solution algorithm for complex problems like pattern association, projecting the future values, classification, clustering, data compression, control applications, function approximation or optimization.

ANN is used in prediction of HTC and pressure drop in heat transfer problems [14, 15, 16, 17]. Although there have been a huge number of studies in the literature for fluids and heat transfer problems using ANN, there is still a necessity for better networks that have more robust and general prediction ability. To achieve that, various network properties should be adjusted to find the network with the most successful and the best generalized version. The neural networks that fail to form a proper network would result in poor generalization or over fitting. The method of artificial neural networks is very attractive to handle problems with multiple-input however without optimizing the structure of the procedure the result may lose its prediction ability for intermediate values and lose its overall prediction ability. Therefore, performance of neural network during training phase should be carefully monitored.

In this study, a neural network with acceptable prediction capability for condensation Nu number is developed. Output of the neural network is Nu number while inputs are fluid density (ρ_L), fluid dynamic viscosity (μ_L), hydraulic diameter (D), mass flux (G), quality (x) and Soliman's modified Froude number (Fr_{so}). Schematic diagram of a neural network with n neurons in hidden layer with described inputs is shown in Figure 1.

Only one hidden layer is considered for this study since more hidden layers would complicate the solution without additional improvement. 70% of the experimental data is used for training set while test and validation sets percentages were both 15%. It should also be noted that the division of the experimental data between sets is made in a random manner.

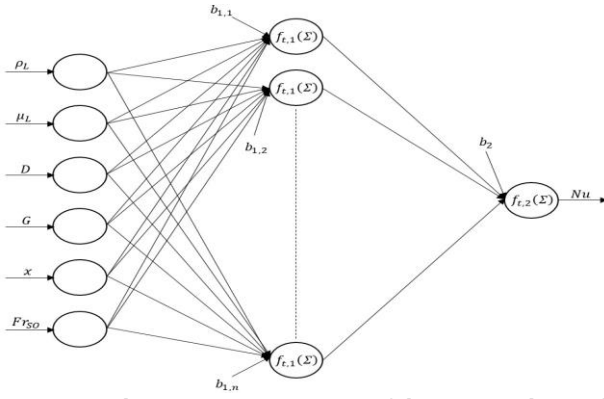


Figure 1. Schematic representation of the proposed neural network structure with n neurons in hidden layer

Inputs and outputs are processed with normalization functions to improve the success of the network. All parameters are normalized between -1 and 1 and then forwarded to the network for training phase. Weights and biases of the networks are initialized by Nguyen-Widrow procedure in order to reduce the computation time. Transfer function for input and output layers are selected as tangent-sigmoid and pure-linear respectively. Input layer transfer function is decided by trying both log-sigmoid and tangent-sigmoid function, latter is selected after overall performance observations. Four different training functions with different number of neurons for hidden layer is applied and the related worst, best and 15 neuron results are shown in Table 1. The hidden layer neuron number is varied 1 to 15. In order to prevent over fitting, necessary settings are employed and performance of the network is monitored during training phase. Performance criteria for the tested networks are mean square error (MSE) and coefficient of determination (R^2) which are defined as

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_i (f_i - y_i)^2 \quad (1)$$

Table 1. Selected results for the trained neural network structures

Training algorithm	Neuron number	MSE	R^2
Levenberg-Marquardt	1	0.01619	0.84025
	10	0.00112	0.98860
	15	0.00134	0.98640
Bayesian regularization	1	0.01619	0.84133
	8	0.00091	0.99077
	15	0.00104	0.98940
Scaled conjugate gradient	1	0.01648	0.83739
	12	0.00277	0.97189
	15	0.00876	0.91279
Resilient backpropagation	1	0.01998	0.80118
	11	0.00331	0.96654
	15	0.00624	0.93775

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}} \quad (2)$$

SS_{res} and SS_{tot} are defined as residual sum of squares and total sum of squares and can be defined as

$$SS_{res} = \sum_i (y_i - f_i)^2 \quad (3)$$

$$SS_{tot} = \sum_i (y_i - \bar{y})^2 \quad (4)$$

where f_i , y_i , n and \bar{y} are defined as predicted value, experimental value, pattern number and the mean value of experimental values respectively.

The ANN study is investigated by considering four different artificial neural network structures, as shown in Table 1. It is determined that Bayesian regularization structure gave the most consistent results amongst four network structures, and ANN calculations presented in this study are evaluated using this structure. In the Bayesian regularization method, calculation is made based on the number of 1, 8 and 15 neurons, and the most compatible results are determined to be related to the number of 8 neurons. Thus, the best-performed network is observed to be the Bayesian Regularization method with 8 neurons.

A correlation analysis is performed to determine the most influential input parameters. The best performed network structure is selected for base network for the analysis. All inputs and their different combinations are formed and fed into the neural network and their respective performance results are obtained. Due to large amount of combinations only the results that show significant improvement in the estimation of condensation Nu number are tabulated in Table 2. The measure of success is chosen as MSE value. As shown in Table 2 the Fr_{so} number had the major improvement in reduction of MSE. The combination of ρ_L and D with Fr_{so} showed further reduction in MSE. The use of more parameters reduced the error even further, as expected. Therefore, it can be concluded that the Fr_{so} has the major contribution to the results compared to the other parameters used in this network.

Table 2. Results of dependency analysis

Input parameters						MSE
ρ_L	μ_L	D	G	X	Fr_{so}	
X						0.1321
	X					0.3968
		X				0.4054
			X			0.3224
				X		0.3883
					X	0.0695
X					X	0.0621
	X				X	0.0593
X		X			X	0.0098
		X		X	X	0.0063
X		X		X	X	0.0042
X	X	X	X	X		0.0013

3. Results and Discussion

Condensation Nu number is compared with the experimental results from the study of Dobson et al. [1] and the estimated results obtained using the artificial neural network models. Four different training algorithms were used, Bayesian regularization, Levenberg-Marquardt, resilient back propagation and scaled conjugant gradient with three different neuron numbers. The MSE analysis showed that the best estimation training algorithm is the Bayesian regularization method with 8 neurons, which is consistent with the results in the literature [15,16]. The order of the training algorithms and the neuron numbers (NN) according to the best performance can be given with this sequence: Bayesian regularization (MSE=0.00091, NN=8), Levenberg-Marquardt (MSE=0.00112, NN=10), scaled conjugate gradient (MSE= 0.00277, NN=12) and resilient back propagation (MSE=0.00331, NN=11).

The effect of quality during the condensation on the error margins of the estimated condensation Nu number for the refrigerants, R22, R134a refrigerant, %50R32/ %50R125, 60%R32/ 40%R125 azeotropic mixtures, are summarized in Figure 2. It is observed that the error margin changes mainly in the range of 5% and 15% with the quality during the condensation. However, it is observed that the most deviation between experimental results and ANN model occurred during when quality values between 0 and 0.3. It is determined that even at this region the error range do not exceed 20%.

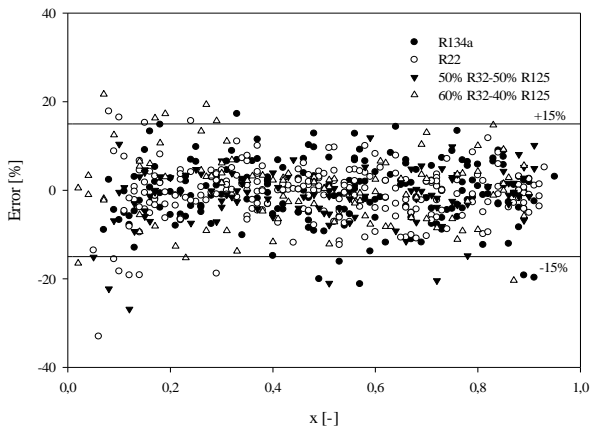


Figure 2. Error margin in the most predictive artificial neural network method (trained by Bayesian regularization technique with 8 neurons) due to change of quality of refrigerant during condensation

The Figure 3 demonstrates comparisons of experimental Nu number and the Nu number

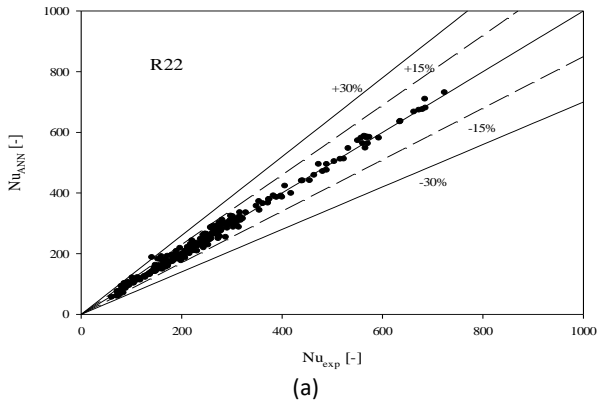
obtained by ANN for different refrigerants considered in this study. It is noticed that low Nu number values (Nu~200) R22, R134a and 50% R32 / 50% R125 refrigerants showed significant error (around 30%), however for higher Nu numbers the error dropped as low as 2%. Although similar trend is observed for the refrigerant azeotropic mixture 60% R32 / 40% R125, for low Nu numbers the error is observed to be better than other refrigerants.

The error is around 15% for Nu number as small as 100. The experimental results and ANN predictions for Nu number for different refrigerants are summarized in Table 3. It is observed that refrigerant R22 showed the lowest deviation where 60% R32/ 40% R125 showed the highest deviation. Additionally, 99% of the refrigerant R22 resulted within ±10 (%) error and 83.42% of the refrigerant R134a resulted within the same error margin. It can be concluded that the proposed ANN method introduces considerable accuracy in estimation of condensation Nu number. Particularly because of the increase in mass flux, the results obtained are very reasonable under ± 5% error.

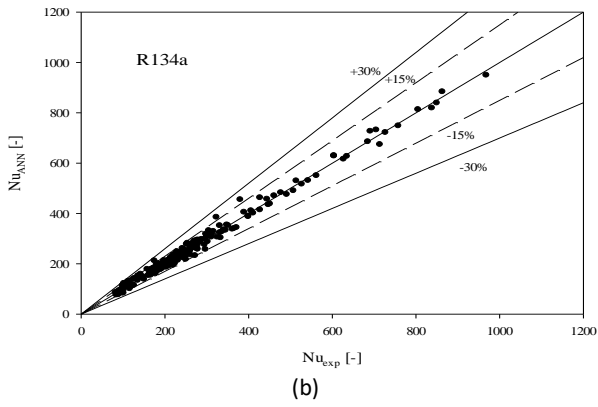
The transferred heat in two-phase flows depends on the general flow regime. Flow and heat transfer characteristics in shear-dominant flow regimes are mainly depend on mass flux and quality of the mixture [4]. The effects of different quality values and different mass fluxes on Nu number is showed in Figure 4. It is observed that for increased quality levels the low mass fluxes do not significantly affect the condensation Nu number, but it is understood that increasing mass fluxes have significantly increased Nu number with increased quality. It is shown that for all refrigerants (Figure 4 a-d) the estimated Nu number is in good agreement with the experimental results within the error range of 10%, in average.

Table 3. The comparison of experimental and ANN results for condensation Nu number estimates for different refrigerants: the compliance rates

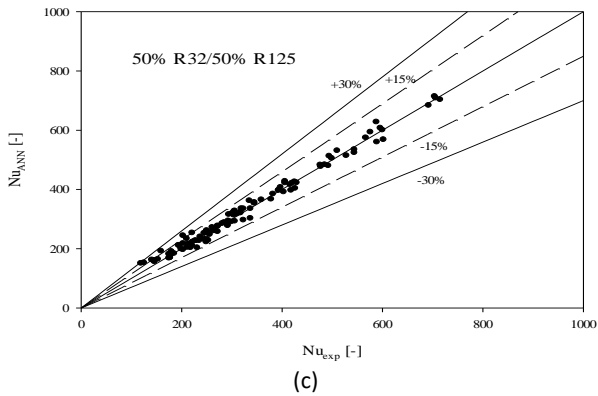
Refrigerant	Mean	% of Points within ±10 (%)	% of Points within ±25 (%)
	Deviation (%)		
R134a	6,12	83,42	100,00
R22	4,17	99,00	100,00
60% R32/ 40% R125	6,81	85,42	97,92
50% R32/ 50% R125	4,20	92,38	99,05



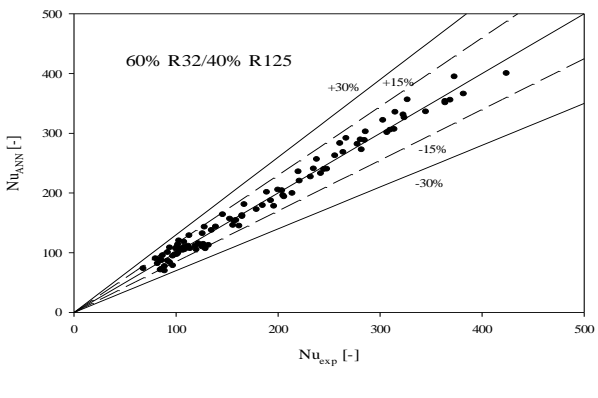
(a)



(b)

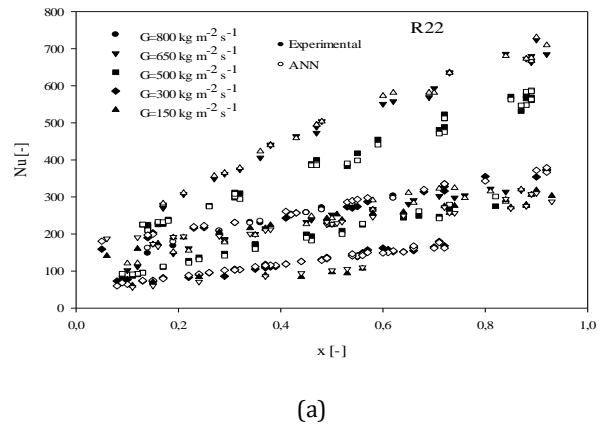


(c)

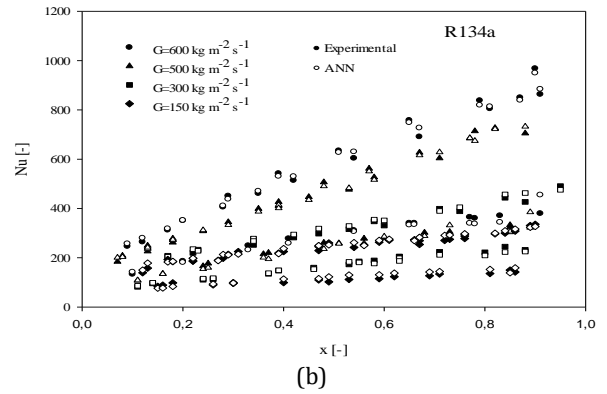


(d)

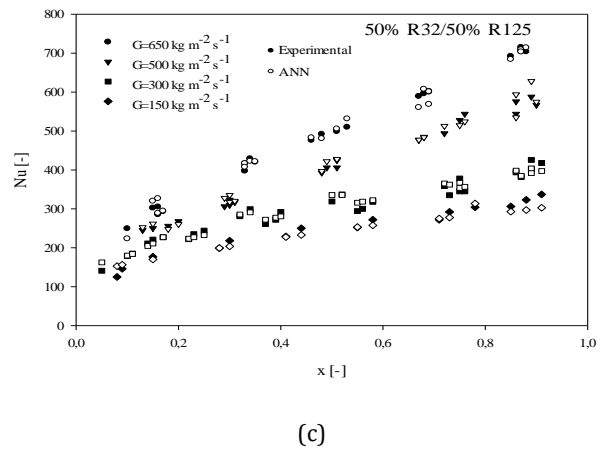
Figure 3. Comparisons of experimental Nu number with the most predictive artificial neural network method (trained by Bayesian regularization technique with 8 neurons) (a) for R22 refrigerant, (b) for R134a refrigerant, (c) for %50 R32/ %50 R125 azeotropic mixtures, (d) for 60% R32/ 40%R125 azeotropic mixture



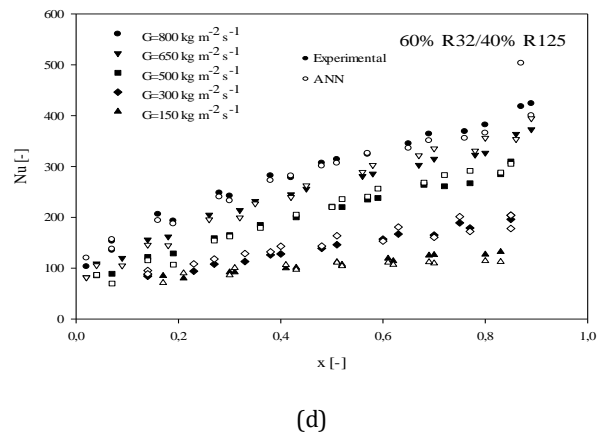
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 4. Comparisons of experimental Nu number with the most predictive artificial neural network method (trained by Bayesian regularization technique with 8

neurons) with increased quality during the condensation of the refrigerants (a) R22, (b) R134a, (c) for %50 R32/ %50 R125 azeotropic mixtures, (d) for 60% R32/ 40%R125 azeotropic mixtures

4. Conclusion

Prediction of heat transfer characteristic of a condensation in horizontal smooth tubes is investigated. The condensation of the R22, R134a refrigerants and 60% R32/ 40% R125, 50% R32/50% R125 azeotropic mixture refrigerants is carried out with ANN. The analysis is carried out using the data supplied by Dobson et al [1]. The parameters are mass flux, quality, hydrodynamic diameter, Fr_{SO} number, density and dynamic viscosity of liquid phase measured in the experimental work are used as input parameters of ANN study. The compatibility of the ANN study based on these parameters is examined. Among the four different network structures, calculations are made according to Bayesian regularization with 8 neurons. While 75% of experimental data is used for training, the rest for testing. The trained network can predict Nu numbers in the range of ± 5 -15%. It is concluded that ANNs are very effective in predicting Nu number. The concluding remarks can be summarized as:

- 1- The most effective training algorithm is the Bayesian regularization with 8 neurons.
- 2- The most important input parameter to lower the overall MSE is Fr_{SO} where simultaneous effect of density, hydrodynamic diameter and quality improves the accuracy of the estimated value of condensation Nu number.
- 3- For the low values of quality ($0 < X < 0.3$), the highest error is observed (around 20%). For higher quality values as the condensation continues the error margin is observed to be less than 15%.
- 4- For higher convection heat transfer regime ($Nu > 400$) the ANN calculations reach the best accuracy to estimate the condensation Nu number ($MSE < 15\%$) however when the conduction dominates ($Nu < 200$) the error reaches 30%.
- 5- It is observed that the heat transfer characteristics are affected by the mass flux and quality [18]. At low mass flux flow regime, the condensation Nu number do not change significantly with increasing quality whereas for higher mass fluxes the condensation Nu number increases significantly with increased quality. Here a strong dependence on mass flux and quality is shown and this pattern has also been reported by Wang et al [18].

Acknowledgment

The authors would like to express their very great appreciation to Dobson et al [1] for the experimental data they provided in their study. Their detailed experimental data made this study possible.

References

- [1] Dobson, M. K., Chato, J. C., Wattlelet, J. P., Gaibel, J. A., Ponchner, M., Kenney, P.J., Shimon, R.L., Villaneuva, T.C., Rhines, N.L., Sweeney, K.A., Allen, D.G., Hershberger, T.T. 1994. Heat transfer and flow regimes during condensation in smooth horizontal tubes, ACRC TR-57 Project.
- [2] Azizi, S., Ahmadloo, E. 2016. Prediction of heat transfer coefficient during condensation of R134a in inclined tubes using artificial neural network, *Applied Thermal Engineering*, 106 (2016) 203-210.
- [3] Boyko, L.D., Kruzhilin, G.N. 1967. Heat transfer and hydraulic resistance during condensation of steam in a horizontal tube and in a bundle of tubes, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 10 (1967) 361-373.
- [4] Shah, M.M. 1979. A general correlation for heat transfer during film condensation inside tubes, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 22 (1979) 547-556.
- [5] Dobson, M. K., Chato, J. C. 1998. Condensation in smooth horizontal tubes, *ASME Journal of Heat Transfer*, 120 (1998) 193-213.
- [6] Kim, D., Ghajar, A.J. 2002. Heat transfer measurement and correlations for air-water flow of different flow patterns in a horizontal tube, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 25 (2002) 659-676.
- [7] Jung, D., Song, K., Cho, Y., Kim, S. 2003. Flow condensation heat transfer coefficients of pure refrigerant, *International Journal of Refrigeration*, 26 (2003) 4-11.
- [8] Thome, J.R., El Hajal, J., Cavallini, A. 2003. Condensation in horizontal tubes. Part II: New heat transfer model based on flow regimes, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46 (2003) 3365-3387.
- [9] Cavallini, A., Del Col, D., Doretti, L., Matkovic, M., Rossetto, L., Zilio, C., Censi, G. 2006. Condensation in horizontal smooth tubes: a new heat transfer model for heat exchanger design, *Heat Transfer Engineering*, 27 (2006) 31-38.
- [10] Huang, X., Ding, G., Hu, H., Zhu, Y., Peng, H., Gao, Y., Dengo, B, 2010. Influence of oil on flow condensation heat transfer of R410A inside 4.18 mm and 1.6 mm inner diameter horizontal smooth, *International Journal of Refrigeration* 33-1 (2010) 158-169.
- [11] Hosoz, M.H., Ertunc, M. 2006. Modeling of a cascade refrigeration system using artificial neural networks, *International Journal of Energy Research*, 30 (2006) 1200-1215.
- [12] Arcaklioglu, E., Erisen, A., Yilmaz, R. 2004. Artificial neural network analysis of heat pumps

- using refrigerant mixtures, *Energy Conversion and Management*, 45 (2004) 1917–1929.
- [13] Islamoglu, Y. 2003. A new approach for the prediction of the heat transfer rate of the wire-on-tube type heat exchanger—use of an artificial neural network model, *Applied Thermal Engineering*, 23 (2003) 243–249.
- [14] Sencan, A., Kose, I.I., Selbas, R. 2011. Prediction of thermophysical properties of mixed refrigerants using artificial neural network, *Energy Conversion and Management*, 52 (2011) 958–974.
- [15] Demir, H., Ağra, Ö., Atayılmaz, Ş.Ö. 2009. Generalized neural network model of alternative refrigerant (R600a) inside a smooth tube, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 36 (2009) 744–749.
- [16] Balcilar, M., Dalkilic, A.S., Wongwises, S. 2011. Artificial neural network techniques for the determination of condensation heat transfer characteristics during downward annular flow of R134a inside a vertical smooth tube, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 38 (2011) 75–84.
- [17] Zdaniuk, G.J., Chamra, L.M., Walters, D.K. 2007. Correlating heat transfer and friction in helically-finned tubes using artificial neural networks, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50 (2007) 4713–4723.
- [18] Wang, W.W.W., Radcliff, T. D., Christensen, R. N. 2002. A condensation heat transfer correlation for millimeter-scale tubing with flow regime transition, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 26-5 (2002) 473-485.

Experimental Design of Reactive Extraction of Levulinic Acid Using Green Solvents

Ash GÖK*¹

¹Istanbul University- Cerrahpaşa, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, 34320, Istanbul, Turkey

(Alınış / Received: 08.02.2019, Kabul / Accepted: 11.11.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Keywords

Levulinic acid,
Reactive extraction,
Ionic liquids,
Carboxylic acid

Abstract: Levulinic acid is a carboxylic acid used in many different areas of the industry. It is used as pesticide and fertilizer in agriculture industry, and it is also used in the cosmetic industry due to its unique caramel odor and in the food industry due to its aromatic properties. Carboxylic acids are generally produced in the industry by fermentation processes, and the final product concentration is approximately 10% in aqueous solution. There are many different methods for the separation of acid from an aqueous solution. One of them is reactive extraction. In this study, it was aimed to remove levulinic acid from aqueous solution by reactive extraction using Tri-n-octylphosphine oxide and environmentally friendly solvents (Diethyl succinate+1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate). The experimental design was performed, and optimum experimental results were calculated, and data were analyzed with ANOVA. As a result of the experimental study, the maximum extraction efficiency was found as 55.1%. The model equation between the independent variables for the extraction efficiency was determined. According to these data, the obtained R² value was calculated as 0.9899.

Çevre Dostu Çözücüler Kullanarak Levulinik Asidin Reaktif Ekstraksiyonunun Deneysel Tasarımı

Anahtar Kelimeler

Levulinik asit,
Reaktif ekstraksiyon,
Yonik sıvılar,
Karboksilik asit

Özet: Levulinik asit, endüstrinin birçok farklı alanında kullanılan bir karboksilik asittir. Tarım alanında pestisit ve gübre amaçlı olarak kullanılmaktadır ve ayrıca kendine özgü karamel kokusu nedeniyle kozmetik sektöründe ve aromatik özellikleri nedeniyle gıda sanayisinde kullanılır. Karboksilli asitler genellikle endüstride fermantasyon işlemleriyle üretilir ve nihai ürün konsantrasyonu sulu çözeltide yaklaşık % 10'dur. Asitin sulu çözeltiden ayrılması için birçok farklı yöntem vardır. Bunlardan biri reaktif ekstraksiyondur. Bu çalışmada, Tri-n-oktil fosfin oksit ve çevre dostu solventler (Diethyl süksinat + 1-Bütül-3-metilimidazolium hekzafülorofosfat) kullanılarak reaktif ekstraksiyon yoluyla sulu çözeltiden levulinik asidin uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Deneysel tasarım uygulanmış ve optimum deney sonuçları hesaplanmış ve veriler ANOVA ile analiz edilmiştir. Deneysel çalışma sonucunda maksimum ekstraksiyon verimliliği % 55.1 olarak bulunmuştur. Ekstraksiyon verimliliği için bağımsız değişkenler arasındaki model denklemi belirlenmiştir. Bu verilere göre, elde edilen R² değeri 0.9899 olarak hesaplanmıştır.

1. Introduction

Levulinic acid (LA) is a monocarboxylic acid which contains a ketone group and a carboxylic acid group. These two functional groups make levulinic acid a potentially very versatile building block for the synthesis of various organic chemicals[1]. Levulinic acid is widely used in industrial sectors such as pharmaceuticals, polymers, food and plastics[2].

The conventional way of levulinic acid production is controlled degradation from C6-sugars by mineral acids such as sulfuric acid or hydrochloric acid (aprx. 1-5 %)[3,4]. However, as most of the carboxylic acid production process separation of levulinic acid from diluent solution or wastewater stream is very important because of production costs. The conventional way of purification carboxylic acids is precipitation. Apart from precipitation, there are purification methods such as liquid-liquid extraction,

electrolysis, crystallization, distillation, liquid membrane, adsorption, reactive extraction[5-9]. Among these separation methods, reactive extraction stands out due to some advantages such as being effective at a high concentration of the substrate, easy reuse of solvents, acquire high purity product with good recovery[10].

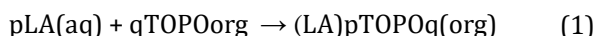
Reactive extraction method is based on the reaction between reactant in the organic phase and analyte in aqueous phase. At the end of the reaction, complexes are dissolved in organic phase. Amines are generally selected as a reagent for reactive extraction. However, Tri-n-octylphosphine oxide (TOPO) was chosen as the reactant in this study. The main reason for using TOPO as a reactant is that it is less toxic than amines. [11] It must be diluted with a suitable solvent because it is a solid material. It is important to decide of diluents for reactive extraction because it has an important effect of extraction behavior of reactant [12]. In this study, Diethyl succinate (DES), a dibasic ester, was preferred as a solvent. Dibasic ester is environmentally friendly solvents, and it is preferred because of low toxicity, low cost, high boiling point, viscosity and density close to water in industrial applications [13-15]. However, because of its environmentally friendly, ionic liquids (ILs), such as dibasic esters, are one of the other important solvents. In recent years, the usage of ILs in chemical processes, such as carboxylic acid separation processes, increases due to the lack of vapor pressure. [6, 12] On the other hand, ILs have disadvantages such as have high viscosity and prices. Due to these disadvantages, ILs are used with other solvents such as DES.

This study aims to recover levulinic acid by utilizing IL which is 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMIMPF6) and DES with experimental design method in the reactive extraction method.

2. Material and Method

2.1. Theoretical section

In the reactive extraction process, the reaction between an acid (LA) and TOPO can be expressed as the following [11]:



where p and q stand are the molecule number of LA and TOPO, respectively (aq, aqueous phase; org, organic phase). When the reaction is terminated, $(\text{LA})_p\text{TOPO}_q$ exists in the organic phase by complexing between LA and TOPO. For detailed analysis of the reactive extraction process, the loading factor (Z), the distribution coefficient (D) and the extraction efficiency (E) were determined as follows [16].

$$Z = \frac{C_{a,\text{org}}}{C_{e,\text{org}}} \quad (2)$$

where Z is the loading factor which refers to the reactant activity. It is expressed by the ratio of the acid concentration ($C_{a,\text{org}}$) to the TOPO concentration ($C_{e,\text{org}}$) in the organic phase.

$$D = \frac{C_{a,\text{org}}}{C_a} \quad (3)$$

where D is the Distribution coefficient which is the concentration ratio of LA in the organic phase to the concentration of LA in the aqueous phase.

$$E = \left(1 - \left(\frac{C_a}{C_{a0}}\right)\right) \times 100 \quad (4)$$

Finally, Extraction yield or efficiency, defines the percentage of extracted acid from aqueous solution. According to formula, C_{a0} is the initial acid concentration and C_a refers to the acid concentration at raffinate phase after extraction.

2.2. Materials

The materials used in the experiments listed in Table 1 with their physical properties.

Table 1. Physical properties of the pure components at 293.15 K

Substance	Source	Purity	ρ , (kg /m ³)
Water	Distilled		999.9
TOPO	Merck	> 98%	831
LA	Merck	> 98%	1130
DES	Merck	> 99%	1040
BMIMPF6	Io-li-tec	> 99%	1380

2.3. Method

For the conventional extraction procedure, LA solution was prepared with three different concentrations (0.6 mol/L, 0.8 mol/L, 1 mol/L) in distilled water and the conventional extraction method on these solutions was carried out separately with pure solvents which are 5 mL DES, 5 mL IL and the mixture of them (4.5mL DES + 0.5mL IL) [2].

The reactive extraction of LA performed according to procedure used by Bilgin et al. [11]. A trial version of Design-Expert 11 was used for experimental design. The reactive extraction experiment between LA and TOPO were optimized using the central composite design [17]. Independent variables; as initial acid concentration (C_{a0}) (X_1), TOPO amount (m_{TOPO}) (X_2) and phase ratio (organic:water) (X_3) were selected. Design table created by Design-Expert is given in Table 2 with coded variables.

According to this table, for each run, 5 mL of LA solution was mixed with different amounts of TOPO (0.1 g, 0.2 g, 0.3 g). BMIMPF₆ was added to the same amount (0.5 mL) in all experiments and the mixture was completed with DES according to the designed phase ratio (1:5, 3:5, 5:5). The reactive extraction was carried out in a water bath (Nuve Shaker ST30 thermostated bath; Turkey) for 2 h at 298.15 K. At the end of the extraction time, the mixture was centrifuged (Nuve CN180; Turkey) at 4000 rpm for 10 min to separate the phases. The concentration of levulinic acid in the aqueous phase was determined by acid-base titration method (Schott Titroline Easy module 2; Germany).

Table 2. Experimental design table

Run	C _{ao} (mol/L)	TOPO amount (g)	Phase ratio (Organic: Water)
1	-1	-1	-1
2	1	1	-1
3	-1	1	-1
4	-1	-1	1
5	0	-1	0
6	-1	1	-1
7	-1	-1	-1
8	1	-1	-1
9	1	1	1
10	0	0	0
11	1	1	1
12	-1	1	1
13	0	0	-1
14	0	0	1
15	0	0	0
16	1	-1	1
17	0	0	0
18	0	0	0
19	1	-1	1
20	0	0	0
21	0	0	0
22	-1	0	0
23	1	0	0
24	-1	1	1
25	1	1	-1
26	0	1	0
27	1	-1	-1
28	-1	-1	1

3. Results and Discussion

3.1. Physical extraction

The conventional extraction method based on distribution of LA between two phases was carried out. The D and E values of IL, DES and IL+DES which were calculated with Eq 3-4, were shown in Fig 1, Fig 2. At the end of the extraction, it is observed that different initial acid concentration does not affect conventional extraction efficiency. Therefore, results were given as mean. According to Eq 3, higher D values mean LA amount in the organic phase is more than the water phase. As seen in Fig 1, the distribution coefficients were calculated as 0.26 for IL and 0.74 for DES when the solvents were used alone.

However, when selecting the diluent, it is desirable to have higher D and E values.

According to Eq 4, increasing for E values indicates that the extraction was successful. When this value approaches 100%, this means that almost all of the acid is separated from the raffinate phase (15). As seen in Figure 2, the lower extraction efficiencies of IL and DES were obtained 19.4 and 40.25, respectively. However, when the mixture of these two solvents were used, better D (0.91) and E (45.38) values were obtained with respect to single solvent.

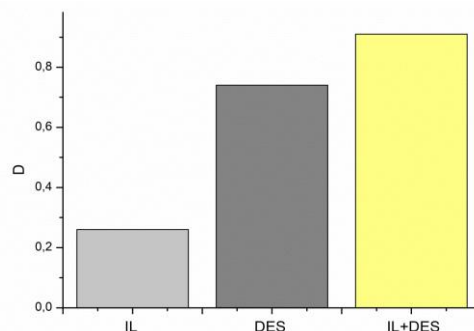


Figure 1. D values of the conventional extraction method with pure solvents

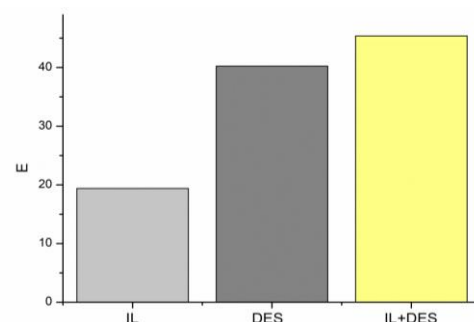


Figure 2. E values of the conventional extraction method with pure solvents

There are several studies in the literature in which conventional extraction methods were used [3, 18]. However, as these studies obtained less extraction efficiencies, trials were continued with reactive extraction [8, 19]. The further experiments was continued with these two solvent mixtures due to the high D and E values. (IL+DES).

3.2. Reactive extraction

The reactive extraction of LA with TOPO+IL+DES system was performed and response surface methodology (RSM) applied to experimental data. Process variables were chosen as C_{ao}, mTOPO and (organic:water) phase ratio with three level -1, 0, 1. The experimental results (D, Z and E values) of the reactive extraction of LA with TOPO at 293.15 K for 1 atm, are given in Table 3. The highest E value (55.10 %) was obtained during the 12th run for 0.6 mol/L initial acid concentration, 0.3 g of TOPO amount and 5:5 Phase ratio of (organic:water).

Table 3. The reactive extraction results of levulinic acid

Run	(Ce) ^E (mol/L)	(CA) ^R (mol/L)	(CA) ^E (mol/L)	D	Z	%E
1	0.2664	0.5405	0.0595	0.1100	0.2232	9.91
2	0.7904	0.7713	0.2287	0.2965	0.2893	22.87
3	0.7775	0.4544	0.1456	0.3205	0.1873	24.27
4	0.0519	0.2918	0.3082	1.0562	5.9343	51.37
5	0.0876	0.4689	0.3311	0.7059	3.7795	41.38
6	0.7860	0.4580	0.1420	0.3099	0.1806	23.66
7	0.2703	0.4922	0.1078	0.2191	0.3990	17.97
8	0.2680	0.8220	0.1780	0.2165	0.6641	17.80
9	0.1565	0.4497	0.5503	1.2237	3.5168	55.03
10	0.1751	0.4576	0.3424	0.7483	1.9556	42.80
11	0.1578	0.4543	0.5457	1.2010	3.4587	54.57
12	0.1556	0.2694	0.3306	1.2273	2.1248	55.10
13	0.5287	0.6401	0.1599	0.2497	0.3024	19.98
14	0.1052	0.3799	0.4201	1.1057	3.9945	52.51
15	0.1752	0.4746	0.3254	0.6858	1.8577	40.68
16	0.0548	0.4897	0.5103	1.0421	9.3067	51.03
17	0.1761	0.4676	0.3324	0.7109	1.8883	41.55
18	0.1729	0.4717	0.3283	0.6962	1.8995	41.04
19	0.0560	0.4876	0.5124	1.0510	9.1471	51.24
20	0.1765	0.4660	0.3340	0.7166	1.8924	41.75
21	0.1783	0.4698	0.3302	0.7027	1.8519	41.27
22	0.1761	0.3469	0.2531	0.7295	1.4368	42.18
23	0.1767	0.5925	0.4075	0.6877	2.3067	40.75
24	0.1578	0.2779	0.3221	1.1590	2.0416	53.68
25	0.7823	0.7849	0.2151	0.2740	0.2749	21.51
26	0.2638	0.4557	0.3443	0.7556	1.3052	43.04
27	0.2623	0.8280	0.1720	0.2078	0.6560	17.20
28	0.0524	0.2937	0.3063	1.0432	5.8519	51.06

Uslu and Kirbaslar reported that LA reactive extraction efficiency was found that 85% with using Tri-octyl amine and diethyl carbonate [19]. Another study with Aliquat 336 and iso amyl alcohol system was also found that 72.1% extraction efficiency [20]. Eda et al. obtained more than 70% LA extraction efficiency with using tri methyl amine and tri-octyl amine which diluents are toluene, heptane and methyl iso butyl ketone[21].

Although the extraction efficiency was lower than all of these studies, the reactants used in these studies were more toxic than TOPO. Therefore, the extraction method obtained by this study is more environmentally friendly and so it is more useful and more suitable method among these reactive extraction methods.

Data obtained from reactive extraction studies were subjected to statistical analysis using one-way analysis of variance (ANOVA). $p < 0.05$ was considered to be indicative of significance according to data in Table 4. Thus, X_2, X_3, X_2X_3, X_3^2 are significant model terms and the model F value (195.44) also indicates that the model is significant. The model equation is given below.

$$Y = 41.63 + 2.49X_2 + 16.69X_3 - 0.98X_2X_3 - 5.55X_3^2 \quad (5)$$

where Y is extraction efficiency as response, X_2 amount of TOPO, X_3 phase ratio of (organic:water).

The “lack of fit F-value” of 1.17 implies the lack of fit is not significant relative to the pure error. There is a 37.33% chance that a “Lack of Fit F-value” this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is desired and it indicates that the model is fit. The coefficient of regression (R^2) was calculated to be 0.9899 obtained by experimental data and the adjusted R^2 was calculated to be 0.9848 using Design Expert. The fact that both coefficients are close to each other indicates the suitability of this model. Moreover, according to the experimental data, the adequate precision (AP) value which measures the ratio of signal to noise and should be greater than 4, is 38.341. Therefore, this model is appropriate for applying three-dimensional response surface.

The three-dimensional response surface curve was plotted by statistically significant model to understand the relationship between the independent variables and E values (Fig 3, Fig 4, Fig 5). As seen in Fig. 3, the initial acid concentration does not significantly affect the extraction efficiency but TOPO amount effects positively on E%. In addition, the increasing organic phase in the solution increasing the extraction efficiency, too (Fig 4.). Moreover, as seen in Fig. 5, the effectiveness of phase ratio of organic:water on the extraction efficiency is much more than TOPO amount. Consequently, 53.72 %E value with 0.985 desirabilities was reached for 1 mol/L initial acid concentration, 0.3 g TOPO amount and 5:5 phase ratio of organic:water via the optimization the Design Space point using Design Expert.

Table 4. The reactive extraction results of levulinic acid

Source	Sum of Squares	df	Mean square	F	p-Value
Model	5342.03	9	593.56	195.44	<0.0001
X ₁	0.43	1	0.43	0.14	0.7096
X ₂	111.37	1	111.37	36.67	<0.0001
X ₃	5013.9	1	5013.92	1650.9	<0.0001
X ₁ X ₂	5.89	1	5.89	1.94	0.1806
X ₁ X ₃	0.53	1	0.53	0.17	0.6819
X ₂ X ₃	15.48	1	15.48	5.10	0.0367
X ₁ ²	0.31	1	0.31	0.1	0.7529
X ₂ ²	0.49	1	0.49	0.16	0.6935
X ₃ ²	86.7	1	86.7	28.55	<0.0001
Residual	54.67	18	3.04		
Lack of Fit	17	5	3.4	1.17	0.3733
Pure Error	37.66	13	2.9		
Cor Total	5396.7	27			

R²=0.9899 R_{adj}²=0.9848 AP=38.341 %CV=4.57 SD=1.74

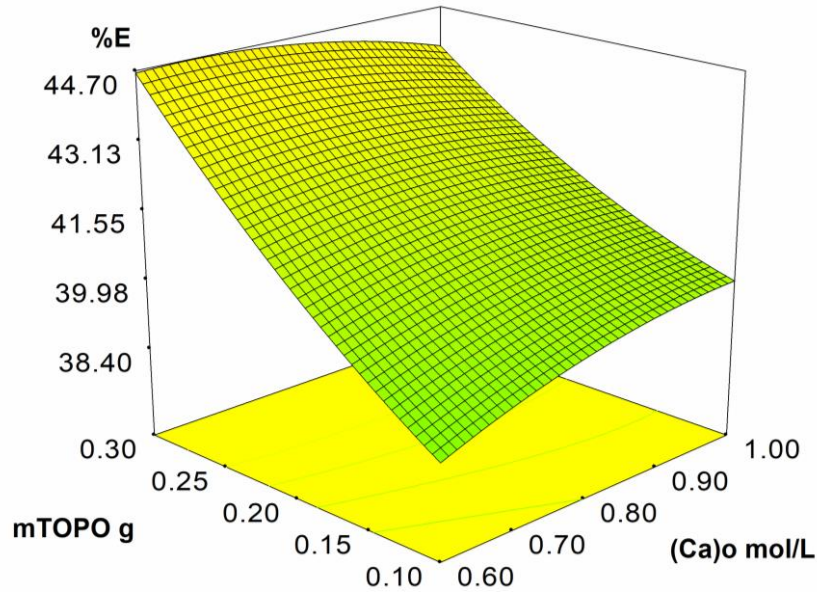


Figure 3. Extraction efficiency plot according to initial acid Ca₀ concentration and TOPO amount

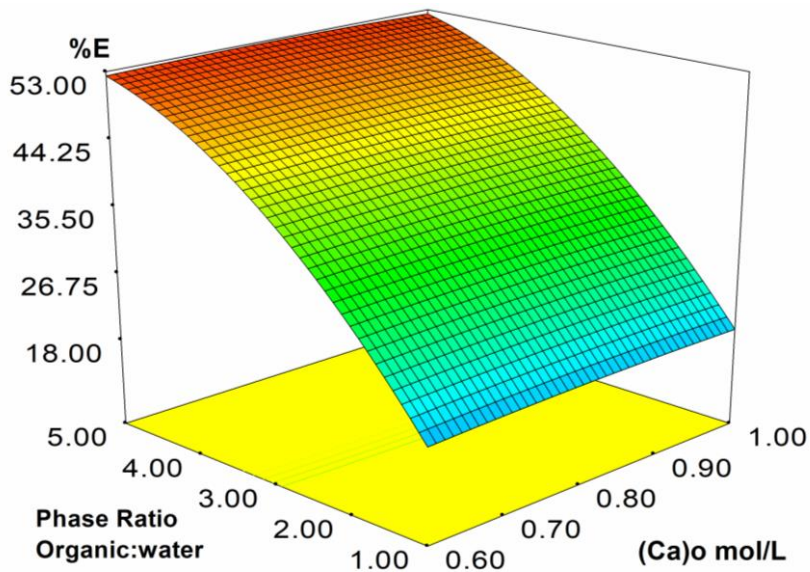


Figure 4. Extraction efficiency plot according to initial acid Ca₀ concentration and phase ratio of organic: water

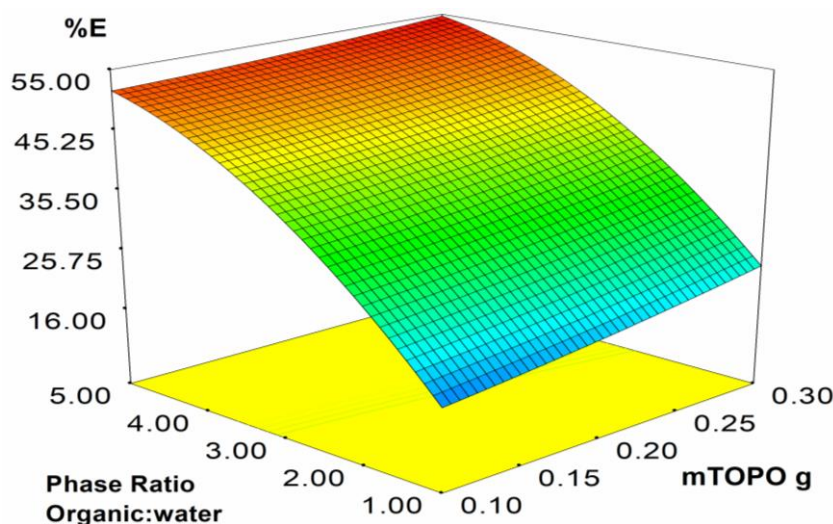


Figure 5. Extraction efficiency according to TOPO amount and phase ratio organic:water

4. Conclusion

This study introduces the removal of LA from aqueous solutions by reactive extraction using DES and IL solvents. RSM and the statistical analysis method were applied to the experimental data. The R^2 (0.9899) value obtained by the statistical analysis was found to be suitable with the adjusted R^2 (0.9848) value. Therefore, the model equation was found to be appropriate. Based on the data obtained in this study, it was concluded that the maximum extraction efficiency (55.10 %) was higher than the optimization the Design Space point using Design Expert (53.72 %). For further studies effect of increasing ILs amount can be investigated. Also different solvents can be investigate with ILs to see if there is a synergetic effect between different solvents.

Appendices

Symbols and abbreviations

BMIMPF6-1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
 TOPO- Tri-n-octylphosphine oxide
 mTOPO- Amount of TOPO, g
 $(Ca)_R$ - Concentration of acid in the aqueous phase, mol/L
 $(Ca)_E$ - Concentration of acid in the organic phase, mol/L
 $(Ce)_E$ - Concentration of TOPO in the organic phase, mol/L
 $(Ca)_0$ - Initial Acid concentration mol/L
 D - Distribution coefficient
 E - The efficiency of extraction
 LA - Levulinic Acid
 IL - Ionic liquid (BMIMPF6)
 p - Number of acid molecules
 q - Number of TOPO molecules
 Z - Loading factor
 aq - aqueous phase
 org - organic phase

References

- [1] Girisuta, B., Janssen, L. P. B. M., Heeres, H. J., 2006. Green chemicals a kinetic study on the conversion of glucose to levulinic acid. *Chem. Eng. Res. Des.*, 84, 339-349.
- [2] Datta, D., Marti, M. E., Pal, D., Kumar, S., 2017. Equilibrium study on the extraction of levulinic acid from aqueous solution with aliquat 336 dissolved in different diluents: solvent's polarity effect and column design. *J. Chem. Eng. Data*, 62(1), 3-10.
- [3] Laitinen, A.T., Penttila, K. J. T., Kaunisto, J. M., 2016. Physical solvent extraction of levulinic acid from dilute aqueous solution with 2-methyltetrahydrofuran, *Sep. Sci. Technol.*, 51(3), 465-473.
- [4] Chang, C., Cen, P., Ma, X., 2007. Levulinic acid production from wheat straw, *Bioresour. Technol.* 98, 1448-1453.
- [5] Baylan, N., Cehreli, S., Ozparlak, N., 2017. Transport and separation of carboxylic acids through bulk liquid membranes containing tributylamine, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 38(6), 895-900.
- [6] Baylan, N., Cehreli, S., 2018. Ionic liquids as bulk liquid membranes on levulinic acid removal: A design study, *J. Mol. Liq.*, 266, 299-308.
- [7] Senol, A., 2000. Extraction equilibria of formic and levulinic acids using Alamine 308/diluent and conventional solvent systems, *Sep. Purif. Technol.*, 21(1-2), 165-179.
- [8] Uslu, H., Kirbaslar, S. I., 2008. Investigation of levulinic acid distribution from aqueous phase to organic phase with TOA extractant, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(14), 4598-4606.
- [9] Lalikoglu, M., Gok, A., Gok, M. K., Ascı, Y. S., 2015. Investigation of lactic acid separation by layered

- double hydroxide: equilibrium, kinetics, and thermodynamics, *J. Chem. Eng. Data*, 60(11), 3159-3165.
- [10] Datta, D., Marti, M. E., Uslu, H., Kumar, S., 2016. Extraction of levulinic acid using tri-n-butyl phosphate and tri-n-octylamine in 1-octanol: Column design. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 66, 407-413.
- [11] Bilgin, M., Arisoy, C., Kirbaslar, S. I., 2009. Extraction equilibria of propionic and butyric acids with tri-n-octylphosphine oxide/diluent systems, *J. Chem. Eng. Data*, 54(11), 3008-3013.
- [12] Aşçı, Y., S., 2017. Examination of the efficiency of ionic liquids in glycolic acid separation from aqueous solution by using reactive extraction method, *JOTCSA*, 4(3), 981-992.
- [13] Gok, A., Kirbaslar, S. I., Uslu, H., Gilani, H. G., 2011. Liquid-liquid equilibria of (water plus butyric acid plus diethyl succinate or diethyl glutarate or diethyl adipate) ternary systems, *Fluid Phase Equilib.*, 303(1), 71-75.
- [14] Kirbaslar, S. I., Sahin, S., Bilgin, M., 2007. (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + diethyl succinate or diethyl glutarate or diethyl adipate) ternary systems, *J. Chem. Thermodyn.*, 39(11), 1463-1469.
- [15] Kirbaslar, S. I., Sahin, S., Bilgin, M., 2007. Liquid-liquid equilibria of (water +acetic acid + diethyl succinate or diethyl glutarate or diethyl adipate) ternary systems. *J. Chem. Eng. Data*, 52(3), 1108-1112.
- [16] Uslu, H., 2008. Reactive extraction of levulinic acid using TPA in toluene solution: LSER modeling, kinetic and equilibrium studies, *Sep. Sci. Technol.*, 43(6), 1535-1548.
- [17] Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., Escaleira, L. A., 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, 76(5), 965-977.
- [18] Uslu, H., Gok, A., Kirbaslar, S. I., 2009. Phase equilibria of (water + levulinic acid + dibasic esters) ternary systems", *Fluid Phase Equilib.*, 282(1), 20-24.
- [19] Uslu, H., Kirbaslar, S. I., 2008. Equilibrium studies of extraction of levulinic acid by (trioctylamine (TOA) + ester) solvents, *J. Chem. Eng. Data*, 53(7), 1557-1563.
- [20] Uslu, H., Kirbaslar, S. I., 2009. Investigation of phase equilibria of levulinic acid distribution between aqueous phase to organic phase by Aliquat 336 in different modifiers", *J. Chem. Thermodyn.*, 41(9), 1042-1048.
- [21] Eda, S., Kota, B. J., Thella, P. K., Bankupalli, S., Bhargava, S. K., Parthasarathy, R., 2017. Regeneration of levulinic acid from loaded-organic phase: equilibrium, kinetic studies and process economics, *Chem. Pap.*, 71, 1939-1951.

Effect of Fluorination Modification on Transfection Efficiency of Non-Viral Gene Carrier Systems Based on Chitosan

Mehmet Koray GÖK*¹ 

¹Istanbul University-Cerrahpasa, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, 34320, Istanbul, Turkey

(Alınış / Received: 09.04.2019, Kabul / Accepted: 12.11.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Keywords

Chitosan,
Fluorination,
Transfection efficiency,
Gene therapy

Abstract: The aim of this study was to examine the transfection efficiency of the fluorination modification without the addition of any cationic charge on the chitosan (Chi) molecule. The fluorination reaction on Chi (ChiF) was carried out with using 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane (SiF). The characterization of ChiF was realized by Fourier transform infrared (FTIR) analysis and its molecular weight (Mw) and polydispersity index (PDI_{Mw}) were determined using GPC-SEC system. The physical properties of nanoparticles (nChiF) obtained by ionic gelation method were determined. The gel electrophoresis analysis was applied to the nanoparticles for determine the gene complexing capacity. The cytotoxicity of ChiF onto Human Embryonic Kidney (HEK293) cells was determined via MTT colorimetric assay. The cell confluency (after transfection) and transfection efficiency of nChiF on HEK293 cells were evaluated. The results showed that the nChiF2:pEGFN1 complex (ratio of 35:1) with a particle size of 98.1±2.2 nm and zeta potential of 34.7±6.5 mV, is more superior agent for transfection efficiency in HEK293 cells due to its high transfection effect and higher cell confluency. As a result, it has been showed that the fluorination reaction onto Chi without any cationic charge modification enhance the transfection efficiency for HEK293 cell lines.

Kitosan Esaslı Viral Olmayan Gen Taşıyıcı Sistemlerin Transfeksiyon Verimliliği Üzerine Florlama Modifikasyonunun Etkisi

Anahtar Kelimeler

Kitosan,
Florlama,
Transfeksiyon etkinliği,
Gen terapi

Özet: Bu çalışmanın amacı, kitosan (Chi) molekülü üzerine herhangi bir katyonik yük eklenmeden florinasyon modifikasyonunun transfeksiyon etkinliğini incelemektir. Chi üzerindeki florlama reaksiyonu (ChiF), 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooktiltrioksasilan (SiF) kullanılarak gerçekleştirildi. ChiF'in karakterizasyonu, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) analizi ile gerçekleştirilmiş ve molekül ağırlığı (Mw) ve polidispersite indeksi (PDI_{Mw}), GPC-SEC sistemi kullanılarak belirlenmiştir. İyonik jelleşme yöntemiyle elde edilen nanopartiküllerin (nChiF) fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Gen kompleksleme kapasitesini belirlemek için nanoparçacıklara jel elektroforez analizi uygulandı. ChiF'nin İnsan Embriyonik Böbrek (HEK293) hücreleri üzerindeki sitotoksitesi, MTT kolorimetrik deneyi ile belirlendi. HEK293 hücreleri üzerine nChiF'nin transfeksiyon etkinliği ve hücre yayılımı (transfeksiyon sonrası) sonuçları değerlendirildi. Sonuçlar, 98.1 ± 2.2 nm partikül büyüklüğüne ve 34.7 ± 6.5 mV zeta potansiyeline sahip nChiF2: pEGFN1 kompleksinin (35: 1 oranı), yüksek transfeksiyon etkisi ve daha yüksek hücre yayılımı gösterdiğinden dolayı HEK293 hücrelerinde transfeksiyon etkinliği için daha üstün bir ajan olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, Chi üzerine herhangi bir katyonik yük modifikasyonu olmadan florinasyon reaksiyonunun, HEK293 hücre hatları için transfeksiyon verimliliğini arttırdığı görülmektedir.

* Corresponding author: mkgok@istanbul.edu.tr

1. Introduction

Gene therapy has a great potential therapeutic method for the treatment of various diseases such as cancer and genetic disorders [1, 2]. The main purpose is to ensure that the relevant disease-therapeutic gene is directed appropriately to the target cell nucleus. There are several application methods for this purpose in the literature [3]. In particular, the gene delivery systems with viral and non-viral carriers are the preferable methods recently [4, 5].

Cationic polymeric vectors, among the non-viral delivery systems, have recently been selected for their promising properties, such as low toxicity, easy synthesis and desirable modifications to enhance transfection efficiency. Among these cationic vectors, chitosan (Chi) is most widely used because of its low toxicity, biocompatible and biodegradable structure but it does not show high transfection efficiency alone. Therefore, the various modifications which are graft polymerization, nitration, phosphorylation, amination, reducible reaction, were applied on Chi [6-8].

All of these modifications are applied not only to increase the cationic charge density on Chi but also to increase cell membrane interaction, provide endosomal escape and dissociation of gene-Chi nanoparticle. As one of these modifications, the fluorination reaction which provides both lipophilic and hydrophobic properties onto the cationic gene carrier structure, is ensured high affinity with the cell membrane, while also achieve endolysosomal escape [9-11]. Wu et al. synthesized fluorinated PEG-polyprotein polyplex micelles to better serum-resistance using as gene delivery systems [12]. Similarly, Belabassi et al. have studied onto the targeted nanoparticles based on PEGylated-fluorinated Chi using in drug delivery systems [13].

In this study, transfection efficiency after fluorination without any cationic load modification on chitosan was investigated. For this purpose, chitosan was fluorinated using SiF on methylol groups (ChiF) and characterized. The nanoparticles of ChiF (nChiF) were formed by using ionic gelation method and specified their z-average particle size (nm), polydispersity index (PDI_n), zeta potential (mV). For determining the complex forming ability, gel electrophoresis analysis was realized. The cytotoxicity of ChiF was determined by MTT assay. The transfection efficiency of the nChiF was realized on HEK293 cells.

2. Material and Method

Chi (Low molecular weight, 75-85% deacetylated, viscosity average $M_w=50.000-190.000$ Da, SKU: 448869) and SiF (SKU: 667420) using for the fluorination modification on Chi (ChiF) synthesis, were purchased from Sigma-Aldrich (USA). Sodium

hydroxide (NaOH), isopropanol, acetone, glacial acetic acid were obtained from Sigma-Aldrich (USA). Sodium tripolyphosphate (TPP) was obtained from Sigma-Aldrich (USA) for using as a crosslinker in ionic gelation method.

Dulbecco modified eagle medium (DMEM), agarose, EDTA and Tris base were obtained from Sigma-Aldrich (USA). Opti-MEM were obtained from ThermoFisher Scientific (USA) for gene transfection tests. 3-[4,5-dimethylthiazol-2-yl]-2,5 diphenyl tetrazolium bromide (MTT) and dimethyl sulfoxide (DMSO) were purchased from Sigma-Aldrich (USA) for cytotoxicity studies.

2.1. Synthesis of ChiF and characterization

In order to synthesize the fluorinated of Chi (ChiF), the mixture of Chi and NaOH (1:5 w/w) were prepared in isopropanol and water (4:1 v/v). Chi is kept at 60 °C for one hour for swelling and alkalinized. Afterward, fluorination reagent (SiF) was added slowly onto this solution as 1 mole glucosamine unit to 1 mole SiF and incubated for 48 h at 60 °C. For purification, the reaction mixture was dialyzed against deionized water with dialyze tubes (MWCO-12-14000 Daltons, Medicell International Ltd.) at 25±1°C twice for two days. Then ChiF was lyophilized at -50±1°C at 0.01 mbar pressure (Lyovac GT2E, Steris, Germany) and after lyophilization, ChiF was stored at +4 °C. The characterization of ChiF was carried out using Cary 630 FTIR spectrometer (Agilent; USA). At the same time, the gel permeation chromatography-size exclusion chromatography (GPC-SEC) system (Tosoh Bioscience; Japan) was used to determine the M_w and $PDIM_w$ of ChiF with using TSK-gel GMPWXL column. The refractive index increment (dn/dc) was 0.142 mL/g and the flow rate was 1 mL/min. The mini-DAWN multi-angle light scattering (MALS) detector and the differential refractive index (dRI) detector (Wyatt, USA) were used to calculate the molar mass distribution and specific dn/dc , respectively. The ASTRA software was used to collect and analyze all of the data. The ChiF : acetic acid solution (2 mg/mL) was diluted to two times with sodium acetate (0.2 mol/L). Then this solution was filtered through 0.22 µm membrane and transferred to vials [14].

2.2. Preparation of nChiF

As seen in Table 1, the 150 mg of ChiF was dissolved in the 50 mL of 1% acetic acid solution. At the same time, the aqueous solution of TPP (0.1% m/v) was added dropwise at 250 rpm for one h onto the ChiF solution which was diluted with deionized water for preparing in different concentrations (final total volume: 5 mL). The resulting nanoparticles were stored at +4 °C for using in future analysis and were determined their size (nm), zeta potential (mV) and PDI_n values, at 25 °C (Zetasizer Nano Series Malvern instrument; England).

Table 1. The amounts for preparation of the nChiF.

Nanoparticle	ChiF (%)	ChiF Solution (mL)	ChiF:TPP	Amount of TPP (mL)
nChiF ₁	0.05	0.833	3:1	0.833
nChiF ₂			4:1	0.625
nChiF ₃			5:1	0.500
nChiF ₄			6:1	0.417
nChiF ₅			7:1	0.357
nChiF ₆			8:1	0.313

2.3. Gel electrophoresis assay

The ability to bind green fluorescent protein circular plasmid DNA (pEGFN1) to different amounts (w/w) of nanoparticle was investigated by gel electrophoresis (Cleaver Scientific Ltd., England). Briefly, Agarose gel (1%, w/v) containing 0.5 µg/mL ethidium bromide (EtBr) was prepared in Tris-acetate-EDTA (TAE) buffer (pH 8.0). Then the mixture of pEGFN1-ChiF complexes (gnChiF) with loading dye was loaded onto the agarose gel and subjected to electrophoresis for one hour at 100 V. The images were visualized by UV transilluminator (UVITEC; Cleaver Scientific; England).

2.4. Cytotoxicity assay

The cytotoxicity study of ChiF was carried out via MTT colorimetric assay. Briefly HEK293 cells were seeded at 1×10^4 cells/well in 96-well plates. Then they were cultured in 100 µL of DMEM at 5% CO₂, 37 °C in an incubator for one day. After incubation, the medium was drained, and different ChiF concentrations from 50 to 500 µg/mL in 100 µL of FCS free DMEM were added in triplicate wells and incubated for four h. The supernatant was discarded, and 100 µL of MTT solution (1 mg/mL in FCS free DMEM) were added to each well and allowed to react for four h at 37 °C. After the reaction time, the supernatant solution on cells was discarded, and these cells were washed twice each with phosphate buffered saline (PBS). Finally, the formed formazan crystals were dissolved with 100 µL of DMSO. The microplate reader (ELx800, Biotek Instruments, USA) was used to record the optical densities (OD) of the wells at 550 nm [15, 16]. The following equation was used to calculate the cell viability;

$$\text{Cell viability (\%)} = \frac{C_{\text{ChiF}}}{C_{\text{DMEM}}} \times 100 \quad (1)$$

where C_{ChiF} and C_{DMEM} are the average absorbance value of wells incubated with ChiF and FCS free DMEM, respectively.

2.5. In vitro transfection efficiency

The transfection efficiency of gnChiF was determined in the HEK293 cell line. Briefly, the cells were seeded

at 3.5×10^4 cells/well in 24-well plates. Then they were cultured in 100 µL of DMEM at 5% CO₂, 37 °C in an incubator for one day. After one day, the microscope (Olympus, Japan) was used to control the proliferation of the cells. Then, DMEM on cells was removed, and the various gnChiF concentrations with Opti-MEM cell culture medium (Gibco-BRL, Rockville, Maryland) were added. After four h incubation, the supernatant was discarded and DMEM was added again. The cells were incubated for three days in 5% CO₂ at 37°C. The inverted fluorescence microscope (Olympus IX-71, Japan) under 460-480 nm fluorescence light was used to visualize the cell confluency and EGFP-expressing cells.

The percentage of EGFP-expressing cells were calculated by flow cytometer (Guava-easyCyte; Merck Millipore-France, InCyte software) (n = 3). For this purpose, the medium on cells was drained again. After washing with PBS, the cells were incubated with Trypsin-EDTA 0.25% (250 µL) for 2 min at 37 °C. To stop the trypsin activation and to prevent cell lysis, the cells were washed using 500 µL of DMEM. Then the cells were centrifuged at 1000 rpm for 5 min. The supernatant was removed, the cells were diluted with 300 µL PBS and loaded to 96-well plates.

3. Results and Discussion

3.1. Synthesis and characterization of ChiF

ChiF synthesis was molecularly take placed via the reaction mechanism between methylol groups on the Chi molecule and the ethoxy groups on the SiF molecule (Figure 1).

The formation of ChiF was verified by FTIR spectral analysis. As seen in Figure 2, although the small broad band which was related to the bending vibrations of the free methylol groups were observed at about 1450–1250 cm⁻¹ region (max. at 1426, 1380 and 1320 cm⁻¹) in FTIR spectra of Chi, as seen in FTIR spectra of ChiF, the intensity of this band was decreased at max 1381 cm⁻¹. In addition, new sharp absorption peaks that appeared at 1147 cm⁻¹ and 1240 cm⁻¹ were contributed to the vibrations of CF₂ and CF₃ groups of SiF. Moreover, the small shoulders which were related to the stretching vibrations of the Si-O groups and which were related to the C-H stretching of the CH₂ groups could be observed at about 700-800 cm⁻¹ region (at max. 708 cm⁻¹) and at max. 2925 cm⁻¹, respectively. On the other hand, due to the increased degrees of deacetylation of Chi, the intensity of the broad shoulder which was related to the bending vibrations of the primary NH₂ groups (at max 1596 cm⁻¹) was increased in FTIR spectra of ChiF (at max 1580 cm⁻¹) [17, 18]. At the same time, FTIR technique was used to calculate the N-deacetylation degrees of Chi and ChiF (88.7% of ChiF and 81% of Chi) [19].

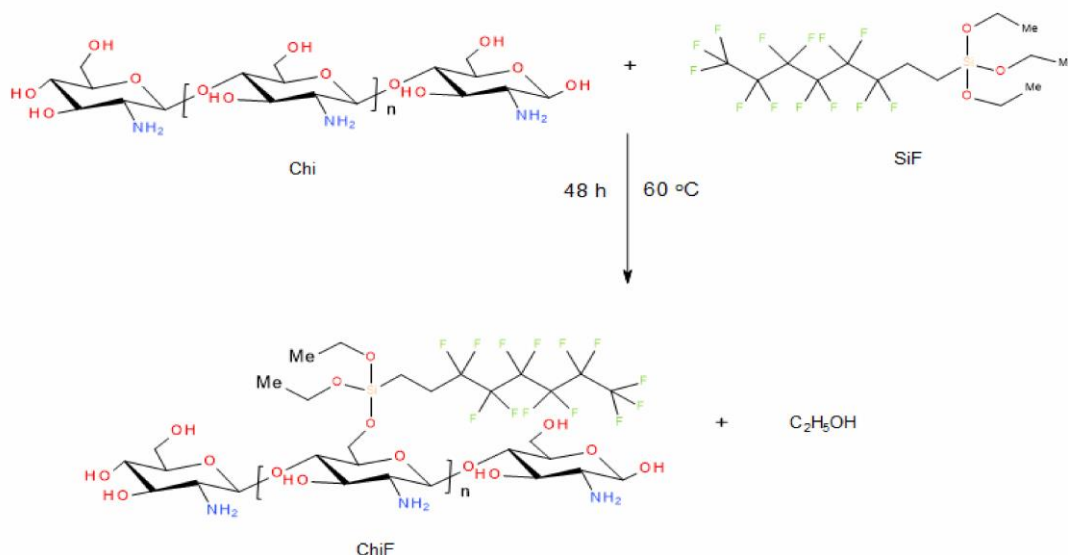


Figure 1. The reaction mechanism of the fluorination reaction

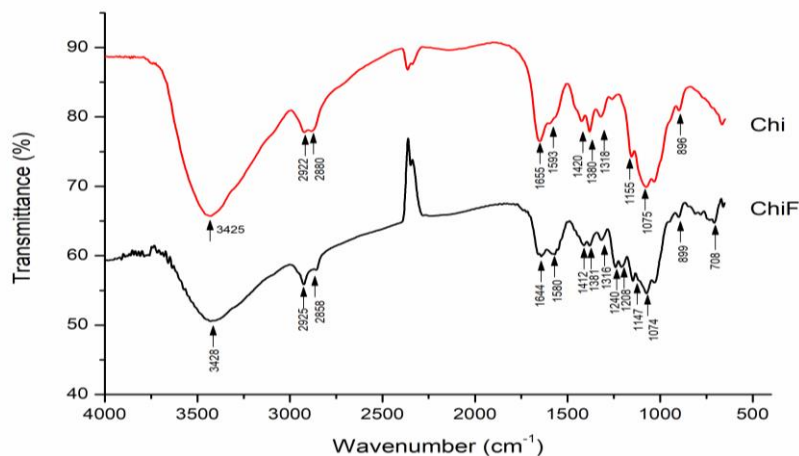


Figure 2. FTIR Spectra of Chi and ChiF

In addition, the M_w and PDI_{M_w} for ChiF were determined to be 29 ± 0.343 kDa and 1.378 ± 0.03 by using GPC-SEC system, respectively. In the ChiF synthesis, the partial degradation of Chi was due to the temperature (60°C) and NaOH effect and when compared to Chi results in my previous study, a monodisperse ChiF structure is obtained from the polydisperse Chi structure [20].

3.2. Characterization of nChiF

Nanoparticles for gene delivery studies mean that nanocore or nanocapsules containing therapeutic genes. The size of the nanoparticles obtained from the materials prepared by various polymerization methods can generally vary from 5-10 nm to 1000 nm, in particular it must be bigger than 10 nm and smaller than 200 nm for gene therapy studies. Moreover, the zeta potential values of these nanoparticulate systems should be more than +30 mV for expressing the stability of the particles [21-22]. As seen in Table 2, z-average particle size, PDI_{nano} and zeta potential results of the nanoparticles, which

were obtained with ionic gelation method, are available. According to the results of $n\text{ChiF}_2$, $n\text{ChiF}_3$, and $n\text{ChiF}_4$, both of them can be used in gene transfer studies. In particular, $n\text{ChiF}_2$ has the most suitable properties with 98.1 nm of particle size, 0.329 of PDI_{nano} and 34.7 ± 6.5 mV of zeta potential values, so it was used in the following experiments.

Table 2. Z-average particle size, PDI_{nano} and Zeta Potential values of the nChiF

Nano Particle*	Particle Size (nm)	PDI_{nano}	Zeta Potential (mV)
nChiF ₁	146.5±4.7	0.531±0.08	25.7±4.1
nChiF ₂	98.1±2.2	0.329±0.04	34.7±6.5
nChiF ₃	100.5±1.8	0.431±0.04	38.6±5.4
nChiF ₄	147.6±5.2	0.397±0.05	43.8±5.2
nChiF ₅	149.6±3.8	0.516±0.06	41.7±8.3
nChiF ₆	152.7±5.6	0.501±0.05	45.2±5.4

* Due to the wide range of molecular weight distribution of commercially available Chi, the PDI_{nano} values of nChiF are quite high

3.3. Preparation of gene-nChiF complex (gnChiF) and gel electrophoresis assay

The effect of the presence of fluorine and silica groups on the Chi molecule after fluorination modification was investigated on the degree of binding between nChiF₂ and pEGFN1 (gnChiF₂) at different weight ratios (w/w). As seen in Figure 3, the complexation ratio of nChiF₂ with all pEGFN1 is 2:1 (w/w) when the complexation ratio of nChi with all pEGFN1 is 4:1 (w/w). According to these results, the reason for the increase of the binding capacity compared to nChi is the increase in the presence of protonable primary amino groups by increasing the degree of deacetylation of Chi due to the temperature and NaOH effect present in the fluorination modification medium [23].

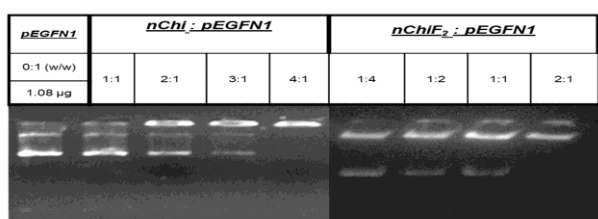


Figure 3. Gel Electrophoresis Analysis of the nChiF (w/w)

3.4. Cytotoxicity of nChiF

In order to understand the interactions between cell and nanoparticles that cause toxic effects, it is necessary to determine the percentage of cell viability. In particular, the structural differences which are molecular weight, cationic charge density, the degree of branching, etc. increase the toxic effect [24].

The toxicity level of nChiF was determined in the HEK293 cells by MTT colorimetric assay, and FCE free DMEM was used as a cell development control. The cell viability values which were calculated with Eq (1), are 84.08%, 72.36% and 71.97% at the nChiF concentration of 50 µg/mL, 125 µg/mL and 250 µg/mL, respectively. As seen in Figure 4, there is no toxic effect at all concentrations, except for 500 µg/mL which is used for determining the toxic level

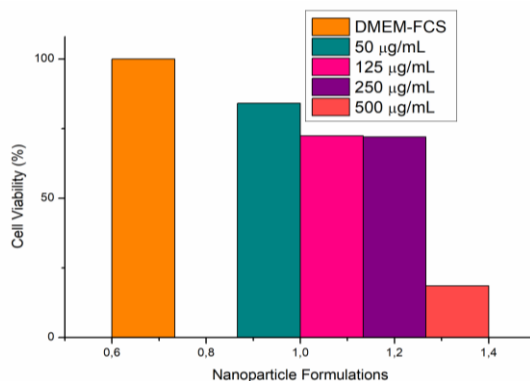


Figure 4. The cytotoxicity of ChiF on the HEK293 cells

of nChiF (18.55% cell viability). According to these results, the applied doses of nChiF for transfection studies show good biocompatibility with the HEK293 cell line.

3.5. Transfection results and cell confluency of gnChiF

The transfection efficiency and cell confluency results of gnChiF₂ using HEK 293 cell line for the amount of plasmid of 1 µg are given in Figure 5A-B. Chi was used as a control group. As seen in Figure 5A, the gene-nChiF₂ complex which nChiF₂:pEGFN1 ratio is 40:1 (w/w), show the highest transfection efficiency results (%21.14±2.14). However, the complex with a ratio of 35:1 nChiF₂:pEGFN1 shows almost the same highest transfection efficiency result as the complex with a ratio of 40:1 nChiF₂:pEGFN1 (%20.88±1.56). On the other hand, as expected, increasing the amount of the complex decrease the cell confluency and hence the complex with a ratio of 40:1 nChiF₂:pEGFN1 shows the lowest cell confluency result (%58.33±2.89). However, for stable transfection, all of the cell confluency results after transfection were obtained in accordance with the literature [25].

Although transfection efficiency was lower than other studies in the literature, it should be known that the main purpose of the study was not to increase the cationic charge density of Chi, and it was to evaluate the transfection efficiency *in vitro* after fluorination modification on Chi. Wang et al. reported that dendrimers containing fluorine groups were achieved a higher transfection efficiency than commercial products such as Lipofectamine 2000, SuperFect [26]. Similarly, Gong et al. reported that nanoparticles obtained from poly (beta aminoester) containing fluorine groups have high transfection efficiency and low toxicity in HEK-293 and HeLa cells [9]. In this study, As a result of the fluorination reaction to Chi, transfection efficiency was increased compared to Chi. The most important reason for this can be explained by the increased cell membrane interaction with hydrophobic and lipophobic groups after fluorine modification of Chi [27].

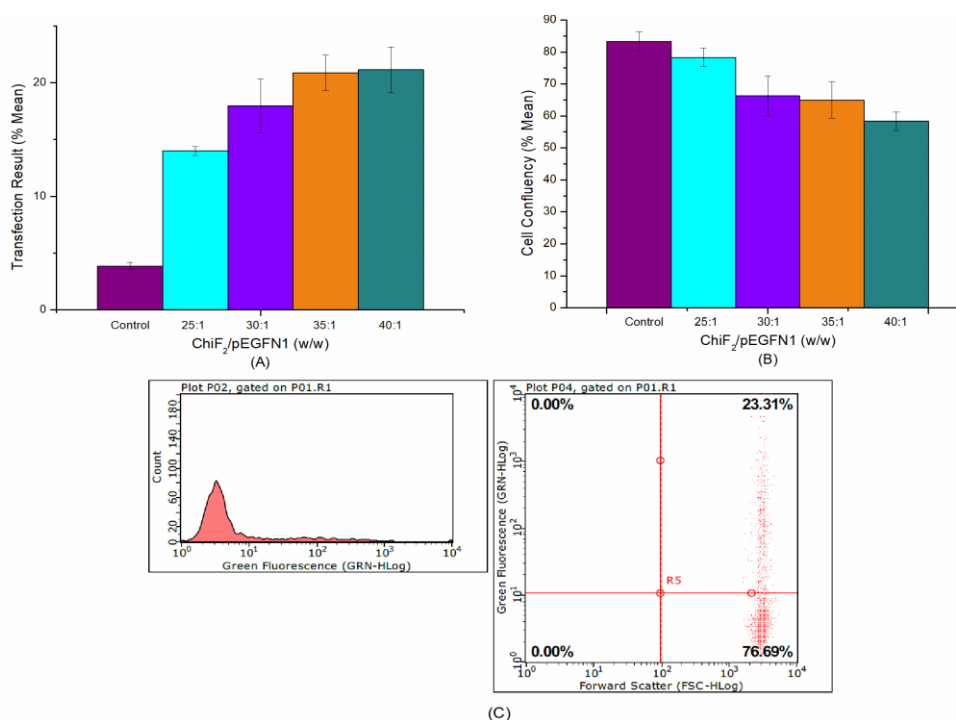


Figure 5. The transfection efficiency and cell confluency results of gnChiF₂ on the HEK293 cell line; A-) Transfection results (% mean) of nChiF₂:gene ratio from 25:1 to 40:1 (w/w), B-) Cell confluency results (% mean) of nChi-F₂:gene ratio from 25:1 to 40:1 (w/w) C-) One of the FACS transfection efficiency results of nChiF₂:gene ratio 40:1 (w/w)

4. Conclusion

In this study, the fluorinated Chi (ChiF) was synthesized, characterized and the nChiF nanoparticles from ChiF were prepared for use in transfection studies. According to the data of this study, the complexing ability with pEGFN1 increased only by the increase in the degree of deacetylation without depending on the fluorination modification. ChiF has low toxicity at the appropriate concentrations. Similar to many other studies in the literature, gnChiF₂ showed lower transfection efficiency compared to studies in the literature, as modifications were not made to increase the cationic charge density on chitosan. However, due to fluorination modification, gnChiF₂ showed about 6 times more transfection efficiency than gnChi.

Acknowledgment

I am grateful to Prof.Dr.Serhat PABUCCUOĞLU and Assoc.Prof.Dr. Kamber DEMİR for letting me to implement the transfection studies in IVF-ET laboratory at the Department of Reproduction and Artificial Insemination, Faculty of Veterinary Medicine, Istanbul University-Cerrahpasa.

References

[1] Luo, T.Y., Zhang, H.J., Chen, P., Liu, Y.H., Wang H.J., Yu, X.Q. 2018. Photoluminescent F-doped carbon dots prepared by ring-opening reaction for gene delivery and cell imaging. *RSC Advances*, 8, 6053-6062.

- [2] Cai, X., Jin, R., Wang, J., Yue, D., Jiang, Q., Wu, Y., Gu, Z. 2016. Bioreducible fluorinated peptide dendrimers capable of circumventing various physiological barriers for highly efficient and safe gene delivery. *Applied Materials & Interfaces*, 8, 5821-5832.
- [3] Özgümüş, S., Gök, M.K., Pabuccuoğlu, S. 2015. Chitosan: Gene Delivery. ss 1735-1749. Mishra, M., ed. 2015. *Encyclopedia of Biomedical Polymers and Polymeric Biomaterials*, CRC Press, Taylor & Francis, USA, 10444 s.
- [4] Mintzer, M.A., Simanek, E.E. 2008. Nonviral vectors for gene delivery. *Chemical Reviews*, 109(2), 259-302.
- [5] Thomas, C.E., Ehrhardt, A., Kay, M.A. 2003. Progress and problems with the use of viral vectors for gene therapy. *Nature Reviews Genetics*, 4(5), 346-358.
- [6] Saranya, N., Moorthi, A., Saravanan, S., Devi, M.P., Selvamurugan, N. 2011. Chitosan and its derivatives for gene delivery. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48(2), 234-238.
- [7] Thomas, M., Klibanov, A. 2003. Non-viral gene therapy: polycation-mediated DNA delivery. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 62(1), 27-34.
- [8] Opanasopit, P., Sajomsang, W., Ruktanonchai, U., Mayen, V., Rojanarata, T., Ngawhirunpat, T. 2008. Methylated N-(4-pyridinylmethyl) chitosan as a novel effective safe gene carrier.

- International Journal of Pharmaceutics, 364(1), 127-134.
- [9] Gong, J.H., Wang, Y., Xing, L., Cui P.F., Qiao, J.B., He, Y.J., Jiang, H.L. 2018. Biocompatible fluorinated poly(β -amino ester)s for safe and efficient gene therapy. *International Journal of Pharmaceutics*, 535, 180-193.
- [10] Chen G., Wang, K., Hu, Q., Ding, L., Yu, F., Zhou, Z., Zhou, Y., Li, J., Sun, M., Oupicky, D. 2017. Combining fluorination and bioreducibility for improved siRNA polyplex delivery. *Applied Materials & Interfaces*, 9, 4457-4466.
- [11] Zuo, G., Xie, A., Pan, X., Su, T., Li, J., Dong, W. 2018. Fluorine-Doped cationic carbon dots for efficient gene delivery. *Applied Nano Materials*, 1, 2376-2385.
- [12] Wu, T., Wang, L., Ding, S., You, Y. 2017. Fluorinated PEG-polypeptide polyplex micelles have good serum-resistance and low cytotoxicity for gene delivery. *Macromolecular Bioscience*, 17, 1-8.
- [13] Belabassi, Y., Moreau, J., Gheran, V., Henoumont, C., Robert A., Callewaert, M., Rigaux, G., Cadiou, C., Elst, L.V., Laurent, S., Muller, R.N., Dinischiotu, A., Voicu, S.N., Chuburu, F. 2017. Synthesis and characterization of PEGylated and fluorinated chitosans: Application to the synthesis of targeted nanoparticles for drug delivery. *Biomacromolecules*, 18, 2756-2766.
- [14] ASTM, ASTM F2602-08, Standard Test Method for Determining the Molar Mass of Chitosan and Chitosan Salts by Size Exclusion Chromatography with Multi angle Light Scattering Detection (SEC-MALS), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008.
- [15] Duran, H., Alkan, F.Ü., Ulkay, M.B., Karakuş, S., Aktaş, A., Şişmanoğlu, T. 2019. Investigation of the in vitro cytotoxic effects and wound healing activity of ternary composite substance (hollow silica sphere/gum arabic/methylene blue). *International Journal of Biological Macromolecules*, 121, 1194-1202.
- [16] Sharma, D., Singh, J. 2017. Synthesis and characterization of fatty acid grafted chitosan polymer and their nanomicelles for nonviral gene delivery applications. *Bioconjugate Chemistry*, 28(11), 2772-2783.
- [17] Shahabadi, S.M.S., Rabiee, H., Seyedi, S.M., Mokhtare, A., Brant, J.A. 2017. Superhydrophobic dual layer functionalized titanium dioxide/polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (TiO₂/PH) nanofibrous membrane for high flux membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 537, 140-150.
- [18] Zhang, K., Wu, J., Chu, P., Ge, Y., Zhao, R., Li, X. 2015. A novel CVD method for rapid fabrication of superhydrophobic surface on aluminium alloy coated nanostructured cerium-oxide and its corrosion resistance. *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 6257-6272.
- [19] Sabnis, S., Block, L.H. 1997. Improved infrared spectroscopic method for the analysis of degree of N-deacetylation of chitosan. *Polymer Bulletin*, 39(1), 67-71.
- [20] Gök, M.K. 2019. In vitro evaluation of synergistic effect of primary and tertiary amino groups in chitosan used as non-viral gene carrier system. *European Polymer Journal*, 115, 375-383.
- [21] Cho, K., Wang, X., Nie, S., Chen, Z., Shin, D.M. 2008. Therapeutic nanoparticles for drug delivery in cancer. *Clinical Cancer Research*, 14(5), 1310-1316.
- [22] Lavertu, M., Methot, S., Tran-Khanh, N., Buschmann, M.D. 2006. High efficiency gene transfer using chitosan/DNA nanoparticles with specific combinations of molecular weight and degree of deacetylation. *Biomaterials*, 27(27), 4815-4824.
- [23] Li, Z.T., Guo, J., Zhang, J.S., Zhao, Y.P., Lv, L., Ding, C., Zhang, X.Z. 2010. Chitosan-graft-polyethylenimine with improved properties as a potential gene vector. *Carbohydrate Polymers*, 80(1), 254-259.
- [24] Wong, S.Y., Pelet, J.M., Putnam, D. 2007. Polymer systems for gene delivery-past, present, and future. *Progress in Polymer Science*, 32(8-9), 799-837.
- [25] Felgner, P.L., Gadek, T.R., Holm, M., Roman, R., Chan, H.W., Wenz, M., Northrop, J.P., Ringold, G.M., Danielsen, M. 1987. Lipofection: a highly efficient, lipid-mediated DNA-transfection procedure. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 84(21), 7413-7417.
- [26] Wang, M., Liu H., Li, L., Cheng, Y. 2014. A fluorinated dendrimer achieves excellent gene transfection efficacy at extremely low nitrogen to phosphorus ratios. *Nature Communications*, 5(3053), 1-8.
- [27] Kim, T.H., Jiang, H.L., Jere, D., Park, I.K., Cho, M.H., Nah, J.W., Choi, Y.J., Akaike, T., Cho, C.S. 2007. Chemical modification of chitosan as a gene carrier in vitro and in vivo. *Progress in Polymer Science*, 32(7), 726-753.

Fatty Acid and Amino Acid Profiles in Some Dune Vegetation Species from Istanbul

Samet TAÇ^{*1} , Tamer ÖZCAN¹ 

¹Istanbul University, Faculty of Science, Department of Biology, Division of Botany, 34460, Istanbul, Turkey

(Alınış / Received: 18.04.2019, Kabul / Accepted: 25.09.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Keywords

Istanbul,
Dune,
Seed,
Halophyte,
Fatty acid,
Amino acid

Abstract: Dunes are one of the most dynamic ecosystems in the nature and they are considered as a special habitat type hosting valuable genetic resources. Dunes located in Turkey are very rich in terms of plant diversity. Istanbul has special place for the richness of endemic and rare species in its dune vegetations. Biochemical characteristics of some plant species growing in Istanbul dunes, which are under immense threat during the recent years have been examined in the present study. Seed samples and aerial parts of the plants have been analysed for fatty acid and amino acid compositions. The higher concentrations of α -linolenic acid were quantified in *Euphorbia paralias* (48.24%) and *Diploaxis tenuifolia* (24.47%). Linoleic acid concentrations were detected at the higher levels in *Xanthium strumarium* (68.51%) and *Otanthus maritimus* (66.62%). *Eryngium campestre* (44.97%), *Cyperus capitatus* (44.27%) and *Eryngium maritimum* (41.88%) were found to have high oleic acid concentrations. 20,32% punicic acid was detected in *Ecballium elaterium*. The higher concentrations of some essential amino acids were observed in the seeds. Proline is the dominant amino acid in the aerial parts of all taxa examined. Significant correlations between amino acid concentrations were calculated. The data obtained in the present study reveal that regarding plants as novel crops can be efficient for utilization in biochemical and biotechnological applications in many fields such as human nutrition, health and other industrial purposes.

İstanbul'daki Bazı Kumul Bitkilerinde Yağ Asidi ve Amino Asit Profilleri

Anahtar Kelimeler

İstanbul,
Kumul,
Tohum,
Halofit,
Yağ asidi,
Amino asit

Özet: Kumullar, doğadaki en dinamik ekosistemlerden biridir ve değerli genetik kaynakları barındıran özel bir yaşam alanı türü olarak kabul edilirler. Türkiye'de bulunan kumul alanlar bitki çeşitliliği açısından oldukça zengindir. İstanbul kumul bitkileri de endemik ve nadir türlerin zenginliği açısından özel bir yere sahiptir. Bu çalışmada, İstanbul kumullarında yetişen ve son yıllarda büyük tehdit altında olan bazı bitki türlerinin biyokimyasal özellikleri incelenmiştir. Tohum örneklerinde ve bitkilerin toprak üstü sürgün kısımlarında yağ asidi ve amino asit bileşimleri analiz edilmiştir. *Euphorbia paralias* (%48.24) ve *Diploaxis tenuifolia* (%24.47) türlerinde yüksek α -linolenik asit konsantrasyonları ölçülmüştür. *Xanthium strumarium* (%68.51) ve *Otanthus maritimus* (%66.62) 'da yüksek linoleik asit düzeyleri tespit edilmiştir. *Eryngium campestre* (%44.97), *Cyperus capitatus* (%44.27) ve *Eryngium maritimum* (%41.88) yüksek oleik asit içeriklerine sahiptir. *Ecballium elaterium*'da %20,32 oranında punicik asit saptanmıştır. Taksonların tohumlarında bazı esansiyel amino asitlere yüksek düzeylerde rastlanmıştır. Prolin, incelenen tüm taksonların toprak üstü sürgünlerinde baskın olan amino asittir. Amino asit konsantrasyonları arasında anlamlı korelasyonlar gözlemlenmiştir ($p < 0.05$). Elde edilen veriler, söz konusu taksonların yeni ürünler olarak beslenme, sağlık ve diğer endüstriyel alanlardaki biyokimyasal ve biyoteknolojik uygulamalarda kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

* Corresponding author: tacsamet@gmail.com

1. Introduction

Coast ecosystems containing dune areas are important centers of genetic resources because of including unique species adapted extreme abiotic stress conditions. These areas under the anthropogenic pressure highly are getting less day by day and regarding conditions affects the biological diversity negatively. About 2500-3000 halophytic plant taxa live on earth from different phylogenetic origins [1]. This rate equals to 2% of terrestrial plants totally [4]. The plants living in dunes deal with various biotic and abiotic factors that risk their survivals for the adaptation to the extreme edaphic conditions in their habitats. On the other hand, there are various ethnobotanical usage of halophytic plants [2].

They are also used for forage plants, extraction of various medical and industrial products [3]. High diversity of halophytic plants have widespread distribution in Middle East and Anatolia. Approximately 300 halophyte from 150 genera and 40 families including dominantly Poaceae, Chenopodiaceae, Asteraceae, and Fabaceae are contribute the richness of floristic structure of Turkey. *Salsola* L., *Plantago* L., *Limonium* Mill., *Juncus* L. and *Trifolium* L. have the highest number of taxa among halophytes [4,5]. Turkey includes relatively much more dune areas compared to European countries. 845 km of the coast equaling about 10% of the total cost line (8333 km) are dune areas. The total range of 110 different sand dune regions in Turkey is 290.000 decares [6]. There are 75 coastal dune areas in Turkey and 9 of them are within the borders of Istanbul [7]. In general, Istanbul flora has very rich diversity [8,9]. Totally 2512 plant taxa has been identified in Istanbul at the levels of species, subspecies and variety. Total number of the diversity is approximately 2198 at species level [10]. Considering its limited surface area, the plant richness of Istanbul can be explained with its geographical location including Euro-Siberian and Mediterranean phytogeographical regions, geological structure, climatic and topographic conditions and having various habitat types. Dune plants in Istanbul distribute naturally in Terkos-Kasatura coasts, Ağaçlı dunes, Kilyos dunes, Sahilköy-Şile coasts that were accepted as important plant area in the previous projects [11]. Approximately 11.7% of endangered species in Turkey distribute in north dunes [12]. *Isatis arenaria* Azn., *Centaurea kilaea* Boiss., *Silene sangaria* Coode&Cullen, *Verbascum degenii* Halacsy., *Asperula littoralis* Sm. etc. are some endemic species in the north dunes of Turkey [11]. Regarding areas as special biological reserves have also great potential for allele minings and exploitations of some bioactive substances. Because, production of stress related secoder metabolites, hormones and some macromolecules such as reserve oils and proteins and their compositional patterns are effected in abiotic stress conditions such as salinity. In a limited

number of studies recently, relation of fatty acid and amino acid compositions with saline conditions were discussed [3,13]. Besides, many studies have revealed that oil profiles in the seeds are useful chemotaxonomic marker for explaining taxonomic and filogenetic relations [14,15,16]. Biochemical data obtained by the compositions of fatty acids stored in the seeds are valuable tool for the definition of taxa hierarchically [17,18,19]. On the other hand, total protein content and amino acid compositions as valuable chemometric data have also been revealed for taxonomical delineations [20,21]. For example, leucine and alanine levels in kernels are reported to be lower in festucoids than other grass, while the levels of lysine and glycine are high [13,22]. Fatty acid and amino acid profiles in halophytes as alternative crop plants can provide some opportunity in terms of nutritional and industrial usage. A few number of studies have been carried out for the biochemical composition of halophytic plants growing in sand dune habitats of Turkey [3,13]. Considering the soil salinity in the agricultural fields, halophytes has great potential for the solution in sustainable agriculture as alternative crop plants and genitors containing valuable genes in biotechnological applications. In the present study, it was aimed to observe accumulation and correlation patterns of some fatty and amino acids in dune vegetation species growing in high salinity conditions, their industrial and medicinal product potential and some chemotaxonomical relations.

2. Material and Method

Seed samples and aerial parts of *Pancratium maritimum* L., *Otanthus maritimus* (L.) Hoffmanns. & Link, *Ecballium elaterium* (L.) A. Rich., *Eryngium maritimum* L., *Cyperus capitatus* Vand., *Xanthium strumarium* L., *Diploaxis tenuifolia* (L.) DC., *Eryngium campestre* L., *Leymus racemosus* (Lam.) Tzelev subsp. *sabulosus* (Bieb). Tzelev, *Jurinea kilaea* Azn., *Centaurea kilaea* Azn., *Silene sangaria* Coode&Cullen, *Euphorbia paralias* L., *Carduus pyncocephalus* L. were collected from dune areas in Istanbul including Kilyos, Terkos, Şile and Yeşilköy. Plant specimens have been pressed appropriately and dried. The identification of taxa were carried out properly using keys in the relevant volumes of the "Flora of Turkey and East Aegean Islands" [23,24]. Dried plant specimens and seeds have been kept at about -25 °C for at least one week to be purified from their biological contaminants. Seed samples and aerial parts of the specimens have been kept in a dry place away from light and moisture for amino acid and fatty acid analyzes.

2.1. Determination of oil content and fatty acids

Total oil content was determined using a Tecator Soxtec System HT (Foss Tecator AB, Horanas Sweden, Sweden). Powdered material (3 g) taken from the bulk of each sample, representing

individual populations, was added to an oil cartridge (W1), and 25–50 mL of diethyl ether was placed in a weighed extraction pot (W2). Extraction was carried out for 15 min with rinsing for 30–45 min. The extracted nutlet meal was thoroughly air dried to remove traces of solvent and dried at 105°C. The pots were placed in desiccators, cooled, and then weighed (W3). The percentage of oil (by weight) was calculated using the equation: $\%Oil = [(W3 - W2)/W1] \times 100$. The oil was then transferred to sealed amber glass bottles, which were capped and stored at -18 °C until analysis. Fatty acids methyl esters were prepared according to IUPAC standard method [25]. Briefly, 0.1 g of seed oil was screwed into the test tube with a cap and was vortexed by adding 0.5 mL of 2.0 N KOH and 5 mL of heptane. Then, anhydrous sodium sulfate was added to the drying process. After 1 minute, the soaking solution was used directly for gas chromatography (GC, Perkin Elmer, Autosystem GLX, Shelton, USA). Chromatographic separation was carried out using a Supelco SPTM-2380 (30 m 0.25 mm inner diameter, 0.25 mm film thickness) column with a flame ionization detector (FID). The current conditions in the studies are as follows: carrier gas, helium; the flow rate was 0.5 mL / min; injector temperature, 280 °C; detector temperature, 260 °C; The oven temperature program, the first temperature was 120 °C for 2 minutes, increased at 58 °C / min, and kept at 220 °C for 10 minutes. Identification and quantification of FAME by FID response integration were accomplished by comparing the relative retention times of sample peaks with those of authentic standards (Sigma Code No. 189–19, Sigma-Aldrich Co.).

2.2. Determination of total protein and amino acids

Kjeldahl method (AOAC 1990) was used to determine total protein content. The total amount of nitrogen was determined by Kjeldahl analysis and the percentage of nitrogen was multiplied by 6.25 and converted to crude protein. UFLC-UV (Shimadzu) system equipped with a shim-pack XR-ODS (75 mmL. x 3 mm i.d.) was used to determine the amount of amino acids. Samples were hydrolyzed for 24 hours with 6N HCl at 110±1°C for 24 hours and the amino acids were derivatized to PTC (phenylthiocarbonyl) with a PITC (phenylisothiocyanate) reagent and detected with a UV detector at 254 nm. Seventeen components of PTC derivatized amino acid (100 µmol/L each) were analyzed and separated. The temperature was fixed at 40°C. Phosphate buffer/Acetonitrile gradient elution was used as mobile phase at a flow rate of 1.2 mL/min. [13].

2.3. Statistical analyses

Correlation analyses (Pearson) and statistical significance of amino acid and fatty acid data obtained from 10 taxa have been carried out with

using SPSS 21 programme. Each value in the tables is the average of duplicate determinations.

3. Results

3.1. Total oil and fatty acid compositions in seeds

In the seeds of taxa examined, total fat (g/100g) amounts, saturated fatty acid, mono-unsaturated fatty acid, poly-unsaturated fatty acid levels (%) are given in the tables. Total amounts of fat are between 1.67 and 38.01%. The highest total fat contents among taxa was detected in *Xanthium strumarium* and *Diploptaxis tenuifolia*. The lowest level was observed in *Leymus racemosus* subsp. *sabulosus*. In general, palmitic acid (C16:0) and stearic acid (C18:0) values were quantified at high levels in all taxa. Myristic acid (C14:0) concentration was detected at the highest level in *Leymus racemosus* subsp. *sabulosus*. Other saturated fatty acid concentrations determined at the low levels generally. It has been observed that the highest concentration of lauric acid (C12:0) (0.96%) in *Silene sangaria*; myristic acid in *Leymus racemosus* subsp. *sabulosus* (4.40%); palmitic acid in *Pancratium maritimum* (16.31%); heptadecanoic (C17:0) in *Leymus racemosus* subsp. *sabulosus* (7.01%); arachidic acid (C20:0) in *Diploptaxis tenuifolia* (1.35%); behenic acid (C22:0) in *Leymus racemosus* subsp. *sabulosus* (1.0%) and lignoceric acid (C24:0) in *Diploptaxis tenuifolia* (0.53%). The concentration values of saturated fatty acids in the seeds of taxa was documented in Table 1.

Among mono-unsaturated fatty acids, oleic acid (C18:1n9c) concentrations were detected at high levels generally in all taxa. The highest quantities of eicosanoic acid (C20:1n9) and erucic acid (C22:1n9) were examined in *Diploptaxis tenuifolia*. It has been observed that other mono-unsaturated fatty acids are at the low levels. The highest concentration of palmitoleic acid (C16:1) in the species *Leymus racemosus* subsp. *sabulosus* (0.64%); oleic acid in *Eryngium campestre* (44.97%); eicosanoic acid (C20:1n9) (6.67%), erucic acid (18.71%) and nervonic acid (C24:1n9) in *Diploptaxis tenuifolia* (0.59%). This species has a considerable potential for mono-unsaturated fatty acids. The values of mono-unsaturated fatty acids in examined taxa were given in the Table 2.

On the other hand, linoleic acid (C18:2n6) as poly-unsaturated fatty acid exhibit the highest concentrations generally in all taxa between 11.40% (in *Leymus racemosus* subsp. *sabulosus*) and 68.51% (in *Xanthium strumarium*). It has been observed that the concentrations of alpha-linolenic acid (C18:3n3) was high in *Convolvulus persicus*, *Diploptaxis tenuifolia*, *Jurinea kilaea*, *Silene sangaria*, *Euphorbia paralias*. *Ecballium elaterium* contain the highest punicic acid (C18:3n5) level (20.32%). The other fatty acids were quantified at lower levels generally. Poly-unsaturated fatty acid contents in the seeds of taxa used was documented in Table 3.

Table 1. Saturated fatty acid levels (%)

Taxa	C12:0	C14:0	C16:0	C17:0	C18:0	C20:0	C22:0	C24:0
<i>Pancreatium maritimum</i>	0.01	0.23	16.31	0.08	3.08	0.34	0.12	0.08
<i>Convolvulus persicus</i>	0.22	0.81	14.18	0.09	3.32	0.64	0.34	0.18
<i>Otanthus maritimus</i>	0.01	-	12.19	0.08	2.23	0.46	0.16	0.11
<i>Ecballium elaterium</i>	0.01	0.15	6.93	0.05	4.70	0.14	0.02	0.03
<i>Eryngium maritimum</i>	0.06	0.08	5.26	0.03	1.65	0.18	0.06	0.04
<i>Cyperus capitatus</i>	0.02	-	5.55	0.04	3.20	0.35	0.51	0.13
<i>Xanthium strumarium</i>	0.01	0.06	5.39	0.04	1.90	0.09	0.47	0.15
<i>Diplotaxis tenuifolia</i>	0.01	0.07	5.16	0.04	2.25	1.35	0.84	0.53
<i>Eryngium campestre</i>	0.02	-	5.25	0.05	0.87	0.08	0.07	0.05
<i>Leymus racemosus</i> subsp. <i>sabulosus</i>	0.35	4.40	23.5	0.93	7.01	0.85	1.00	0.38
<i>Jurinea kilaea</i>	0.41	0.29	5.35	0.03	2.24	0.55	0.23	0.24
<i>Centaurea kilaea</i>	-	-	4.91	0.04	2.37	0.28	0.13	0.14
<i>Silene sangaria</i>	0.96	0.61	9.29	0.08	1.97	0.27	0.14	0.10
<i>Euphorbia paralias</i>	0.13	0.13	7.04	0.10	1.63	0.07	0.02	0.01
<i>Carduus pycnocephalus</i>	0.04	0.21	8.52	0.20	4.40	0.66	0.30	0.29

Table 2. Mono-unsaturated fatty acid levels (%)

Taxa	C16:1	C18:1n9c	C20:1n9	C22:1n9	C24:1n9
<i>Pancreatium maritimum</i>	0.11	30.25	-	0.02	0.02
<i>Convolvulus persicus</i>	0.15	27.68	0.17	-	-
<i>Otanthus maritimus</i>	0.32	14.46	0.14	-	0.01
<i>Ecballium elaterium</i>	0.02	11.92	0.16	-	0.03
<i>Eryngium maritimum</i>	0.40	41.88	0.11	0.01	0.01
<i>Cyperus capitatus</i>	0.05	44.27	0.45	0.01	0.02
<i>Xanthium strumarium</i>	0.09	21.86	0.15	-	0.02
<i>Diplotaxis tenuifolia</i>	0.34	13.25	6.67	18.71	0.59
<i>Eryngium campestre</i>	0.33	44.97	0.08	0.11	0.02
<i>Leymus racemosus</i> subsp. <i>sabulosus</i>	0.64	10.85	0.18	0.13	0.10
<i>Jurinea kilaea</i>	0.31	36.02	0.34	-	0.07
<i>Centaurea kilaea</i>	0.10	17.17	0.15	-	0.01
<i>Silene sangaria</i>	0.21	21.04	0.32	0.03	-
<i>Euphorbia paralias</i>	0.14	22.82	0.55	0.04	0.05
<i>Carduus pycnocephalus</i>	0.13	17.8	0.12	-	-

Table 3. Poly-unsaturated fatty acid levels (%)

Taxa	C18:2n6	C18:3n6	C18:3n3	C18:3n5	C20:2	C20:3n3
<i>Pancreatium maritimum</i>	47.64	-	0.22	-	-	-
<i>Convolvulus persicus</i>	46.93	0.32	1.34	-	0.03	0.01
<i>Otanthus maritimus</i>	66.62	-	0.11	-	0.03	-
<i>Ecballium elaterium</i>	52.11	-	0.10	20.32	0.03	-
<i>Eryngium maritimum</i>	28.69	0.06	0.28	-	-	-
<i>Cyperus capitatus</i>	43.42	-	0.18	-	0.12	-
<i>Xanthium strumarium</i>	68.51	-	0.12	-	0.01	-
<i>Diplotaxis tenuifolia</i>	18.68	0.11	24.47	-	0.84	0.38
<i>Eryngium campestre</i>	18.63	0.03	0.43	-	-	-
<i>Leymus racemosus</i> subsp. <i>sabulosus</i>	11.40	-	0.67	-	0.15	-
<i>Jurinea kilaea</i>	29.75	0.03	4.73	-	0.01	-
<i>Centaurea kilaea</i>	58.24	0.01	0.24	-	0.01	-
<i>Silene sangaria</i>	56.67	0.05	0.94	-	0.10	-
<i>Euphorbia paralias</i>	14.64	0.20	48.24	-	0.03	0.01
<i>Carduus pycnocephalus</i>	64.61	-	0.17	-	0.01	0.03

The amount of total fatty acid (g/100g) in the seeds of taxa is the range from 1.67 to 38.01. Considering the saturated and unsaturated fatty acid ratios in the species analyzed, it has been observed that saturated fatty acids in total range from 6.51 to 40.22 (%); the ratios of total mono-unsaturated fatty acid is in the range 11.98 to 45.11(%); total poly-unsaturated fatty acids 12.35 to 72.56(%) and total unsaturated fatty acid ratio range from 24.33 to 90.78(%). In terms of the amount of total oil, the highest level was detected in seeds of *Xanthium strumarium*. Total saturated in

Leymus racemosus subsp. *sabulosus*, mono-unsaturated in *Eryngium campestre*, poly-unsaturated in *Ecballium elaterium* and total unsaturated in *Xanthium strumarium* were observed at the highest levels. The amounts of total fat and saturation ratios of fatty acids are documented in Table 4.

While generally higher concentrations of palmitic, stearic, linoleic and oleic acid are common for all the species, some fatty acids are at higher levels for some species.

Table 4. Total oils and total amounts of fatty acids (%) in the seeds of the examined taxa

Taxa	Total oil	Saturated	Mono-unsaturated	Poly-unsaturated	Unsaturated in total
<i>Pancreatium maritimum</i>	16.71	20.25	30.50	47.86	78.36
<i>Convolvulus persicus</i>	10.65	20.73	28.00	48.63	76.63
<i>Otanthus maritimus</i>	8.93	15.29	14.93	66.76	81.69
<i>Ecballium elaterium</i>	28.72	12.03	12.13	72.56	84.69
<i>Eryngium maritimum</i>	19.46	7.40	42.48	29.31	71.79
<i>Cyperus capitatus</i>	8.20	10.20	44.80	43.72	88.52
<i>Xanthium strumarium</i>	38.01	8.17	22.14	68.64	90.78
<i>Diploaxis tenuifolia</i>	38.01	10.27	39.56	44.79	84.35
<i>Eryngium campestre</i>	10.09	6.51	45.51	19.09	64.60
<i>Leymus racemosus</i> subsp. <i>sabulosus</i>	1.67	40.22	11.98	12.35	24.33
<i>Jurinea kilaea</i>	9.67	10.04	36.74	34.52	71.26
<i>Centaurea kilaea</i>	13.47	7.93	17.44	58.53	75.97
<i>Silene sangaria</i>	4.76	13.98	21.60	57.76	79.36
<i>Euphorbia paralias</i>	25.79	9.18	23.60	63.12	86.72
<i>Carduus pycnocephalus</i>	10.61	14.72	18.05	64.82	82.87

The concentration of α -linolenic acid was examined quite high in the species *Euphorbia paralias* and *Diploaxis tenuifolia*. Besides, *Ecballium elaterium* contains remarkable level of punicic acid.

Similarly, erucic acid exhibits high concentration in *Diploaxis tenuifolia*. Investigated taxa from different phylogenetic origins exhibit characteristic fatty acid profiles in the same edaphic conditions.

3.2. Total protein and amino acid compositions in seeds and aerial parts

Total protein contents (g/100g) and amino acid concentrations (mg/100g) were analysed in the seeds and aerial parts of taxa. The amount of total proteins were observed between 5.98 to 36.62% in the seeds. While the lowest total protein amount was in the seeds of *Cyperus capitatus*, the highest content was examined in *Xanthium strumarium*. *Diploaxis tenuifolia* has also higher total protein with 24.16 ratio. Similar amounts of total proteins between 13.97 and 16.40 were detected in the seeds of *Pancreatium maritimum*, *Ecballium elaterium*, *Eryngium maritimum*. On the other hand, total protein amounts range from 2.18 to 6.63 in the aerial parts of regarding taxa. The lowest total protein content in the aerial parts of *Leymus racemosus* subsp. *sabulosus* and the highest amount in *Carduus pycnocephalus* were found. *Centaurea kilaea*, *Cyperus capitatus*, *Silene sangaria*, *Euphorbia paralias* and *Carduus pycnocephalus* show the lower levels of total protein in their aerial parts between 5.15 and 6.63 (Table 5). On the other hand, considerable differences in the seeds of examined amino acid concentrations among taxa were detected (Table 6.). While the concentrations (mg/100g) of aspartic acid are higher in *Pancreatium maritimum*, *Ecballium elaterium*, *Xanthium strumarium* and *Diploaxis tenuifolia*, it has been detected as low levels in the species *Otanthus maritimus*, *Jurinea kilaea*, *Cyperus capitatus*. The ratio of glutamic acid has been quantified at high levels generally. Similar values of glutamic acid were observed in *Ecballium elaterium* and *Eryngium*

maritimum, but, remarkable high concentration of this amino acid was detected in *Xanthium strumarium* (8836). Serine amino acid has also been detected at high level in *Xanthium strumarium* and *Diploaxis tenuifolia*.

Table 5. Total protein amounts of the examined taxa

Taxa	Total protein amounts(g/100g)
<i>Pancreatium maritimum</i>	16.40
<i>Convolvulus persicus</i>	10.93
<i>Otanthus maritimus</i>	7.98
<i>Ecballium elaterium</i>	15.18
<i>Eryngium maritimum</i>	13.97
<i>Cyperus capitatus</i>	5.98
<i>Xanthium strumarium</i>	36.62
<i>Diploaxis tenuifolia</i>	24.16
<i>Eryngium campestre</i>	10.77
<i>Leymus racemosus</i> subsp. <i>sabulosus</i> *	2.18
<i>Jurinea kilaea</i>	8.17
<i>Centaurea kilaea</i> *	5.16
<i>Silene sangaria</i> *	6.02
<i>Euphorbia paralias</i> *	6.29
<i>Carduus pycnocephalus</i> *	6.63

*Analyzes of samples obtained from aerial parts.

Glycine has been detected at a high level in *Pancreatium maritimum*, *Ecballium elaterium*, *Eryngium maritimum*, *Xanthium strumarium* and *Diploaxis tenuifolia*.

Histidine, one of the essential amino acid was observed at high concentration (1388) in *Xanthium strumarium*. The highest quantities of arginine in *Pancreatium maritimum* (1674) and the lowest one in *Otanthus maritimus* (322) show broad range of this amino acid. Alanine and proline have been observed at higher levels in *Pancreatium maritimum*, *Diploaxis tenuifolia* and *Xanthium strumarium*. While threonine as one of the essential amino acid was examined at lowest level (232) in *Eryngium campestre*, the highest quantities (1279) observed in *Xanthium strumarium*. Similar values of tyrosine has been detected in *Otanthus maritimus* and *Cyperus capitatus*. Valine and phenylalanine were found at the higher levels in.

Table 6. Amino acid concentrations (mg/100g dry wt.) for the examined taxa and comparison of the values with FAO/WHO/UNU (1985) estimates of amino acid requirements in children and adults. Each value for total protein and amino acid concentrations is the average of double determinations

Taxa	Asp	Glu	Ser	Gly	His*	Arg	Thr*	Ala	Pro	Tyr	Val*	Met*	Ile*	Leu*	Phe*	Lys*
<i>P. maritimum</i>	182	1043	701	1459	250	1674	592	1527	1204	626	1342	42	851	1818	1174	1139
<i>C. persicus</i>	774	1822	499	655	277	543	362	544	467	377	594	89	451	839	662	1210
<i>O. maritimum</i>	150	999	339	578	152	322	245	475	535	270	502	102	373	723	519	696
<i>E. elaterium</i>	1555	2665	572	1016	428	1579	355	635	640	450	648	35	638	1159	848	1748
<i>E. maritimum</i>	463	2725	507	1311	388	726	382	700	804	507	750	73	689	1051	784	1198
<i>C. capitatus</i>	110	621	196	444	74	499	292	427	659	260	350	50	163	666	552	89
<i>X. strumarium</i>	2444	8836	2051	2059	1388	1381	1279	1475	2204	1138	1801	624	1462	2360	2202	1570
<i>D. tenuifolia</i>	1457	4711	1127	1780	792	1076	932	1108	1908	873	1429	328	1004	1764	1173	2223
<i>E. campestre</i>	298	1439	381	815	132	383	232	581	624	390	454	36	350	788	570	891
<i>J. kilaea</i>	151	666	303	661	162	431	372	563	739	284	572	64	428	919	634	690
**2-5 years	-	-	-	-	-	-	340	-	-	630	350 ^b	250 ^a	280	660	630 ^b	580
**10-12 years	-	-	-	-	-	-	280	-	-	220	250 ^b	220 ^a	280	440	220 ^b	440
**Adult(+18)	-	-	-	-	-	-	90	-	-	190	130 ^b	170 ^a	130	190	190 ^b	160

* Essential amino acids

** FAO/WHO/UNU (1985) estimates of amino acid requirements in children and adults

^aTotal amount of methionine and cysteine^bTotal amount of tyrosine and phenylalanine.

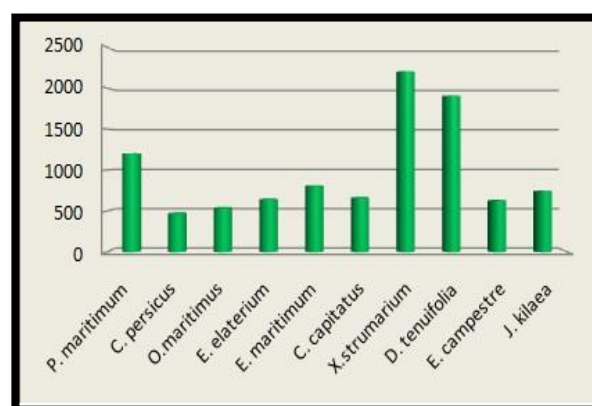
Pancratium maritimum, *Diplotaxis tenuifolia*, *Xanthium strumarium*. In *Pancratium maritimum*, *Ecballium elaterium* and *Eryngium maritimum*, the level of leucine and lysine amino acid has been observed at the higher concentrations. Methionine, as one of the essential amino acid exhibits low levels generally in all taxa, but *Xanthium strumarium* contains this amino acid considerably high concentrations in its seeds (624). *Otanthus maritimum* which generally contains other amino acid at low levels comes in the third line after the species *Xanthium strumarium*, *Diplotaxis tenuifolia* in terms of methionine content. In general, *Xanthium strumarium*, *Diplotaxis tenuifolia*, *Ecballium elaterium* and *Pancratium maritimum* have higher concentrations of all amino acid examined parallel with their total protein contents in the seeds.

Considering the aerial parts of taxa, amino acid compositions were quantified at lower levels compared to the results obtained from the seed samples (Table 7.). Similar amino acid concentrations have been detected in *Centaurea kilaea*, *Silene sangaria*, *Euphorbia paralias* and *Carduus pycnocephalus*, lower levels observed in *Leymus racemosus* subsp. *sabulosus*. Aerial parts of *Silene sangaria* have the richest concentrations of amino acid compared to the regarding species examined. Higher concentrations of aspartic acid and glutamic acid have been detected in the aerial parts of *Silene sangaria* and *Carduus pycnocephalus*. Close values of serine, glycine and arginine were determined in the aerial parts of taxa except for *Leymus racemosus* subsp. *sabulosus*. Generally lower levels of histidine, as an essential amino acid were quantified in the aerial parts of examined taxa, except for *Silene sangaria* containing higher amount relatively. Aspartic acid, glutamic acid, histidine, threonine, proline and isoleucine were found remarkably higher concentrations in *Silene sangaria* compare to the aerial parts of other taxa examined. Tyrosine, valine,

phenylalanine, leucine and lysine have been detected in the *Carduus pycnocephalus* at the highest concentrations among the species whose aerial parts have been examined. The concentration of methionine, as one of the essential amino acid has been observed at generally low levels, but it has been measured in *Euphorbia paralias* at the highest level. Close values range from 185 to 236 (mg /100g) of isoleucine were tested in *Centaurea kilaea*, *Euphorbia paralias*, *Carduus pycnocephalus* and *Silene sangaria*. As essential amino acids, valine, leucine, phenylalanine and lysine were detected at the highest concentrations in *Carduus pycnocephalus*.

Proline is the most abundant amino acid in the aerial parts of regarding taxa (Figure 1), contrary histidine, methionine and aspartic acid showed lower levels.

Leymus racemosus subsp. *sabulosus* has the lowest concentrations of all amino acid generally parallel with its total protein contents. *Eryngium maritimum* and *Eryngium campestre* showed generally parallel amino acid profiles (Figure 2), but glutamic acid, glycine and arginine has been found considerably higher levels (Figure 2).

**Figure 1.** Concentrations of proline in the seeds of examined taxa

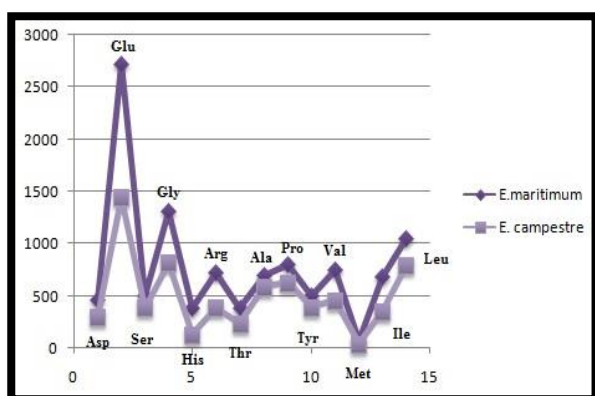


Figure 2. Comparison of amino acid contents of *Eryngium maritimum* and *Eryngium campestre* species

Significantly positive correlations among investigated taxa based on amino acid concentrations were calculated. Similarly, there is a positive correlations in terms of amino acid contents between *Eryngium maritimum* and *Otanthus maritimus* ($p < 0.05$) (Figure 3). A significant positive correlation was also calculated between leucine and valine in the seeds of all taxa examined ($p < 0.05$) (Figure 4). In general, characteristic compositions of amino acids were determined in taxa from different phylogenetic origins.

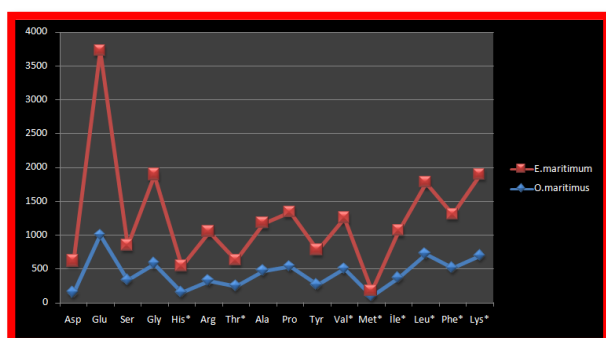


Figure 3. Comparison of amino acid contents of *Eryngium maritimum* and *Otanthus maritimus* species

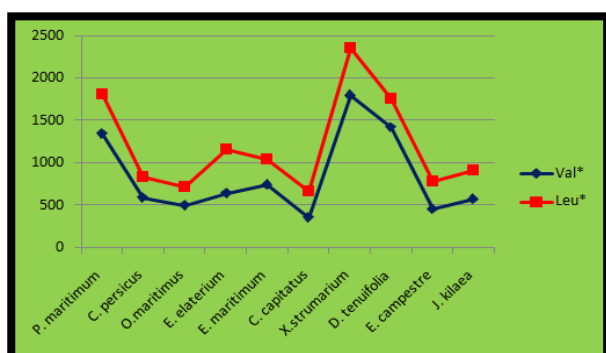


Figure 4. Concentrations of leucine and valine in seeds of examined taxa

4. Discussion

4.1. Evaluation of the results on fatty acids

Plant genetic resources occurring in extreme habitat conditions with biotic and abiotic stress factors have

special importance in terms of containing valuable genes and products for maintaining agricultural production in changing environmental conditions effected with global warming, antropogenic effects, new pathogens, ever increasing soil salinity in agricultural fields etc. Halophytic vegetations have great potential in finding some useful solutions for the sustainability of crop plants in cultivation areas. Determining diversity and application of conservation strategies, characterisation of genetic resources and understanding adaptation mechanisms by genomic, proteomic and metabolic approaches will provide valuable input and opportunity for improvement of crop plants in the future perspective. In the present study, it was aimed to determine fatty and amino acid patterns as chemometric parameters in order to observe chemotaxonomic relation and chemical convergence of some halophytes in the similar abiotic stress conditions, in addition to their alternative product potential as novel crops in soil effected soils. Total fat content and fatty acid profiles of seed plants are widely used in chemotaxonomy of various plant groups as intelligible patterns. But, some variations in total content of fat and their fatty acid compositions in the seeds were reported to be related with environmental conditions, spatial distribution, features of growing period, maturation stage of the seeds, intraspecific and taxonomic differentiations effected with genetical characteristics [26]. For example, total amount of fat was found as 10.70 (g/100g) in studies on *Convolvulus tricolor* L. [27]. In the present study, the total fat content of *Convolvulus persicus* L. was detected at the level of 10.65. Similarly, total amount of fat (g/100g) in *Cyperus capitatus* Vand. seeds was determined as 8.20. This ratio was 6.60 in its close relatives *Cyperus rotundus* L. distributing in dune regions [28]. In the current study, total fat (g/100g) in the seeds of *Leymus racemosus* subsp. *sabulosus* was determined as 1.67, parallel with the results on Gramineae, such as *Triticum vulgare* L. with 2.08, *Hordeum vulgare* L. with 1.37 and *Avena sativa* L. with 5.12 total oil as considerably higher level [29,30,31]. These data show that total fat contents of the species at generic level are tend to be similar and suggest that the oil contents may be useful and additional tool at the generic level in taxonomical delineations. On the other hand, high level of unsaturated fatty acid contents of some dune species were reported in a previous studies [13], that may be related with high germination ratio of the seeds in salinity conditions. In our study, generally higher concentrations of unsaturated fatty acid contents were observed. For example, up to 90% saturated fatty acid ratio with high level of poly-unsaturated fatty acid of 68% was detected in *Xanthium strumarium*. Linoleic, oleic and palmitic acid are the most abundant fatty acids individually in all taxa studied from different phylogenetic origins, implying the similar reaction to the same habitat conditions, as may be defined as chemical convergence. The concentrations of linoleic

acid of the seeds analyzed have been observed at high rates. Linoleic acid is known as a fatty acid as strengthening immune system. Conjugate linoleic acid consisting of linoleic acid's isomers coming together causes to show anti-carcinogenic effect along with decreasing insulin resistance in diabetes [32]. Linoleic acid concentration was determined as 68.51% in *Xanthium strumarium* species and 66.62% in *Otanthus maritimus* species. *Euphorbia paralias* (48.24%) and *Diplotaxis tenuifolia* (24.47%) have considerable amounts of omega-3 alpha linolenic acid having great importance in various metabolic activities and cardiovascular health [33]. The plants growing in the lands contain ω -6 essential fatty acids at the most abundant generally, but they have limited content in terms of ω -3 fatty acids [34]. In our observations, concentrations of omega-6 fatty acids are also tend to be higher in the seeds of dune plants generally, parallel with the other studies [35]. Accumulation of higher quantities of linoleic acid in land plants including halophytes may be related with the down regulation of delta-15 desaturase activity responsible for the transformation of linoleic acid to omega-3 alpha linolenic acid. Considering the mono-unsaturated fatty acid contents in the seeds of examined taxa, oleic acids as ω -9 fatty acid was found at the higher concentrations up to 45% in *Eryngium campestre*. Oleic acid as remarkable component of sand dune species within this study was reported to prevent the possible arteriosclerosis and decrease the available arteriosclerosis by joining in the structure of HDL (high density lipoprotein) [36]. Besides, it has been revealed that oleic acid decreases the risk of having breast and prostate cancer [37]. It has been found that oleic acid plays a role in the prevention of cardiovascular diseases [38]. Dune species can be evaluated as alternative oleic acid resources and adaptation of oleic acid rich crop plants to the salt effected soils by means of breeding and biotechnological crop improving programs. Besides, punicic acid as an unusual omega-5 fatty acid has been detected at the considerable level up to 20.32% in the seeds of *Ecballium elaterium* having broad tolerance to various edaphic conditions, corresponding with the previous result at about 22% percent in the seeds [39,40]. Punicic acid, a special conjugate form of linoleic acid is found in the stone of pomegranate at high ratio (64-83%). With oil burning feature, punicic acid has a potential to be used against obesity [41]. It was also reported that punicic acid has an important role in preventing breast cancer [42]. *Ecballium elaterium* may be evaluated as the raw material for punicic acid extraction in order to fight with obesity, some cancers and for diet practices as functional ingredient. On the other hand, the concentration of erucic acid has been observed in the seeds of *Diplotaxis tenuifolia* at 18.71 percent. Our observation is highly compatible with the previous studies conducted on *Diplotaxis tenuifolia* [43]. One of the specific plants of dunes, *Cakile maritima* Scop. from the same families (Brassicaceae) was reported

to have relatively higher level of erucic acid with 23.20% [44]. This fatty acid found abundantly in Brassicaceae can be extracted from the members of halophytic vegetations productively for industrial purposes. Considering the compositions of saturated fatty acids, palmitic and stearic acid were quantified at the higher concentrations in the seeds of all studied taxa compare to the other saturated fatty acids generally. Palmitic acid is used commonly in cosmetic sector [45]. Stearic acid is the valuable ingredient in making water-proof fabric, the production of candle and soap and the cosmetic industry. Palmitic and stearic acids are also found in the structure of organ oil which is used in cosmetic industry as anti-aging and anti-wrinkle features. The fact that palmitic acid is found in animal organism at high concentrations reveals its important functions in lipid metabolism. *Panocratium maritimum*, *Convolvulus persicus* and *Otanthus maritimus* for palmitic acid, and *Leymus racemosus* subsp. *sabulosus* and *Ecballium elaterium* for stearic acid have raw material potential for exploitation of these fatty acids.

4.2. Evaluation of results on amino acids

Different amino acid compositions are effective in developing of proteins with specific characteristics. Composition of amino acids in any protein determined by genomic features is related with its specific structure and functions. Amino acid content and composition as the components of proteomic data are also useful tool in dividing plant groups into different taxonomical level [13]. For example, leucine and alanine concentrations in the grains are reported to be at a lower, but lysine and glycine are at higher levels [46,47]. Taxonomical delimitations of Turkish *Quercus* taxa were also suggested based on amino acid compositions at infrageneric level [21]. On the other hand, accumulation of some amino acids is related with edaphic conditions. For instance, the higher concentrations of proline in the halophytic plants have been reported as a strategy for struggling with salt stress. Proline is an amino acid which protects cell membranes and proteins by stabilizing them. In the plants, proline can be synthesized in two ways as glutamate and ornithine. Under osmotic stress, the way of glutamate is main source for producing protein [48]. The fact that proline accumulates in cytosol depending on the salt and drought stress in plants has been detected by the previous studies [49]. It has also been detected that proline amino acid accumulates in cytosol at high concentrations as a respond to drought and salt stress in plants. Effects of water stress induced by sodium chloride and mannitol were reported on proline accumulation, photosynthetic abilities and growth characters of eucalyptus [50]. It has been observed that proline concentration increases in the leaves of rice plants which are exposed to drought stress [51]. In many studies, halophytes include proline amino acid at high concentrations. In a study conducted during autumn, proline amino acid has

been found in earthy surfaces of *Pancratium maritimum* by 6.118 mg/100g and in *Cakile maritima* by 4989 mg/100g [52]. Proline constitutes more than 70% of amino acid pool in *Triglochin maritima* L. and *Puccinellia maritime* Parl. [53]. It has also been indicated that accumulation of proline at high concentrations under salty conditions has an importance for providing an osmotic balance. It was also reported that increasing concentrations of proline was detected in the corn with salt application [54].

All these data correspond to the results obtained in the present study and show that level of proline increases under the salt stress.

Xanthium strumarium (2204 mg/100g), *Diploctaxis tenuifolia* (1908) and *Pancratium maritimum* (1204) are the species accumulating the highest levels of proline. Besides, lysine, glycine, arginine were reported to be detected at the high concentrations in the xeric species [55], parallel with our observations generally. Significantly positive correlations in investigated amino acid concentrations were calculated in taxonomically related species (Figure 5).

Concentrations of proline, alanine, leucine and valine exhibit parallel accumulation patterns in examined taxa, that may be evaluated as marker amino acids produced by the induced pathways in saline soils.

When we have examined the correlations among 16 amino acids within the scope of statistical data analyses, it is possible to say that almost all the amino acids have shown the increases in parallel with one another. As a result of statistical analyses conducted on amino acids such as glutamic acid, lysine, proline, glycine that are observed at high concentrations in the seeds of the species have been determined to have a positive correlation with each others. A significantly positive correlation between glutamic acid and histidine, leucine and valine has been also detected. A negative correlation between methionine, phenylalanine and arginine have been calculated (Figure 5). When the statistical data are examined in general, it has been revealed that there is an important connection among amino acid contents of the species from different taxonomic origins but sharing the same habitats. Regarding correlations and similarities observed in the species may be evaluated as biochemical convergence reflecting induced pathways for the adaptation to saline conditions. Sodium salt in different chemical structures cause accumulation of different materials within halophytic plants. The *Prosopis strombulifera* (Lam). Benth. grown at high concentrations of NaCl has been detected to have proline amino acid in its cytoplasm at a higher concentrations compared to the plants in Na₂SO₄ [56]. All these data correspond with the findings in the present study generally.

		Asp	Glu	Ser	Gly	His	Arg	Thr	Ala	Pro	Tyr	Val	Met	Ile	Leu	Phe	Lys
Asp	PearsonCorrelation	1	.923	.872	.729	.923	.589	.801	.510	.721	.819	.695	.817	.811	.726	.810	.755
	Sig. (2-tailed)		.000	.001	.017	.000	.073	.005	.132	.019	.004	.026	.004	.018	.004	.018	.004
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Glu	PearsonCorrelation	.923	1	.965	.837	.992	.476	.908	.624	.854	.922	.806	.948	.897	.807	.909	.645
	Sig. (2-tailed)	.000		.000	.003	.000	.164	.000	.054	.002	.000	.005	.000	.000	.005	.000	.044
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Ser	PearsonCorrelation	.872	.965	1	.886	.980	.577	.967	.785	.919	.967	.913	.951	.952	.915	.976	.629
	Sig. (2-tailed)	.001	.000		.001	.000	.081	.000	.007	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.051
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Gly	PearsonCorrelation	.729	.837	.886	1	.867	.709	.900	.883	.917	.966	.952	.763	.966	.947	.889	.756
	Sig. (2-tailed)	.017	.003	.001		.001	.022	.000	.001	.000	.000	.000	.010	.000	.001	.011	
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
His	PearsonCorrelation	.923	.992	.980	.867	1	.538	.945	.684	.892	.944	.858	.952	.932	.859	.936	.675
	Sig. (2-tailed)	.000	.000	.000	.001		.108	.000	.029	.001	.000	.001	.000	.001	.000	.003	
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
Arg	PearsonCorrelation	.589	.476	.577	.709	.538	1	.576	.776	.559	.646	.709	.335	.710	.780	.672	.631
	Sig. (2-tailed)	.073	.164	.081	.022	.108		.081	.008	.093	.044	.022	.344	.021	.008	.033	
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
Thr	PearsonCorrelation	.801	.908	.967	.900	.945	.576	1	.824	.977	.969	.951	.935	.942	.938	.953	.619
	Sig. (2-tailed)	.005	.000	.000	.000	.000	.081		.003	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.006	
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
Ala	PearsonCorrelation	.510	.624	.785	.883	.684	.776	.824	1	.836	.856	.947	.621	.875	.954	.858	.532
	Sig. (2-tailed)	.132	.054	.007	.001	.029	.008	.003		.003	.002	.000	.055	.001	.000	.113	
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
Pro	PearsonCorrelation	.721	.854	.919	.917	.892	.559	.977	.836	1	.959	.946	.890	.913	.929	.906	.609
	Sig. (2-tailed)	.019	.002	.000	.000	.001	.093	.000	.003		.000	.000	.001	.000	.000	.062	
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
Tyr	PearsonCorrelation	.819	.922	.967	.966	.944	.646	.969	.856	.959	1	.960	.886	.972	.953	.950	.712
	Sig. (2-tailed)	.004	.000	.000	.000	.000	.044	.000	.002	.000		.000	.001	.000	.000	.021	
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
Val	PearsonCorrelation	.695	.806	.913	.952	.858	.709	.951	.947	.946	.960	1	.809	.965	.988	.932	.665
	Sig. (2-tailed)	.026	.005	.000	.000	.001	.022	.000	.000	.000	.000		.005	.000	.000	.036	
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
Met	PearsonCorrelation	.817	.948	.951	.763	.952	.335	.935	.621	.890	.886	.809	1	.845	.787	.892	.495
	Sig. (2-tailed)	.004	.000	.000	.010	.000	.344	.000	.055	.001	.001	.005		.002	.007	.001	
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
Ile	PearsonCorrelation	.811	.897	.952	.966	.932	.710	.942	.875	.913	.972	.965	.845	1	.967	.956	.730
	Sig. (2-tailed)	.004	.000	.000	.000	.000	.021	.000	.001	.000	.000	.000	.002		.000	.001	
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
Leu	PearsonCorrelation	.726	.807	.915	.947	.859	.780	.938	.954	.929	.953	.988	.787	.967	1	.952	.656
	Sig. (2-tailed)	.018	.005	.000	.000	.001	.008	.000	.000	.000	.000	.000	.007	.000		.000	
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
Phe	PearsonCorrelation	.810	.909	.976	.889	.936	.672	.953	.858	.906	.950	.932	.892	.956	.952	1	.550
	Sig. (2-tailed)	.004	.000	.000	.001	.000	.033	.000	.001	.000	.000	.000	.001	.000	.000		
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
Lys	PearsonCorrelation	.755	.645	.629	.756	.675	.631	.619	.532	.609	.712	.665	.495	.730	.656	.550	1
	Sig. (2-tailed)	.012	.044	.051	.011	.032	.050	.056	.113	.062	.021	.036	.145	.017	.039	.099	
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Figure 5. Correlations between 16 amino acids in seeds of examined taxa

The level of methionine has been reported at the concentration of 23.2 (mg/100g) in *Suaeda asparagoides* Miq. which is one of the halophytic plants [57]. In the present study, methionine as an essential amino acid was generally found at lower concentrations compare to other amino acids. But considerably higher concentrations of this amino acid than above species were quantified both in the seed and aerial parts except for *Leymus racemosus* subsp. *sabulosus*. Methionine has been observed in this study at higher levels in *Xanthium strumarium* (624), *Diploaxis tenuifolia* (328), *Euphorbia paralias* (161) and *Otanthus maritimus* (102).

Considering the salt stress induced accumulation of some amino acids, diversity of halophytic vegetations may be evaluated for exploitations of some nutritionally valuable bioactive substances. It has been detected that the seeds of *Xanthium strumarium*, *Diploaxis tenuifolia* and *Panocratium maritimum* are very rich in terms of amino acid compositions. For example, glutamic acid (8836 mg/100g) in *Xanthium strumarium*, aspartic acid (1555) in *Ecballium elaterium*, serine (1780) in *Diploaxis tenuifolia*, valine (1342) in *Panocratium maritimum* and lysine (1210) in *Convolvulus persicus* have valuable product potential as alternative sources of plant based proteins. On the other hand, richness of essential amino acids in a protein is also important in terms of nutritional value. Considering the FAO reference values for amino acids [58], investigated taxa as the members of halophytic vegetation have great potential for human nutrition as alternative plant sources in order to extraction of active amino acid ingredients for the production of functional foods.

Analysing the biochemical compositions of halophytes will provide valuable data for adaptation strategy of the species from the metabolomic point of view. Characteristic accumulation patterns of bioactive substances are also useful parameters for taxonomical delineations. In the present study, investigated taxa adapted to abiotic stress conditions have great potential as alternative agricultural plants. They are also used as genitor through selection and transferring of the appropriate genes for the purpose of adaptation of crop plants to the changing farming ecosystems. Salt resistant plants provide opportunity for preventing drought and salinity and brackishness, maintaining agricultural cultivation in agroecosystems and farming lands being salted, enabling the adaptation of crop plants to abiotic stress conditions and increasing the yield. It will be useful to create biochemical and genetic databases of halophytes and the other species growing saline soils and various extreme habitat conditions to contribute to sustainable environment and sustainable agriculture vision.

Acknowledgment

This study was funded by Scientific Research Projects Coordination Unit of Istanbul University. Project number:29131.

References

- [1] Khan, M. A., & Duke, N. C., 2001. Halophytes–A resource for the future. *Wetlands Ecology and Management*, 9(6), 455-456.
- [2] Güvensen, A., 1995. General characteristics of halophytes and psammophytes in the Aegean region. Ege University, Institute of Sciences, Master's Thesis, 98 p, İzmir.
- [3] Özcan, T., 2014. Fatty acid composition of seed oils in some sand dune vegetation species from Turkey. *Chemistry of natural compounds*, 50(5), 804-809.
- [4] Güvensen, A., Görk, G., & Öztürk, M., 2006. An overview of the halophytes in Turkey. pp 9-30. In *Sabkha ecosystems*. Springer, Dordrecht, 263 p.
- [5] Khan, M. A., Böer, B., Kust, G. S., & Barth, H. J. (Eds.). 2008. *Sabkha Ecosystems: Volume II: West and Central Asia (Vol. 42)*. Springer Science & Business Media, 263 p.
- [6] Uslu, T., 1989. Geographical informations on Turkish coastal dunes. *European Union for Dune Conservation and Coastal Management*.
- [7] Erinç, S., 2010. *Jeomorfoloji II*. Der Yayınevi, İstanbul, 496 p.
- [8] Yaltırık, F., 1963. Belgrad Orman vejetasyonunun floristik analizi ve ana meşçere tiplerinin kompozisyonu üzerine araştırmalar. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi A*, 13(1).
- [9] Baytop, T., 2002. *İstanbul Florası Araştırmaları*, Eren Yayıncılık, İstanbul, 126 p.
- [10] Akkemik, Ü., 2016. *İstanbul'un Doğal Bitkileri*. Çekül Vakfı Yayınları, İstanbul, 1152 p.
- [11] Özhatay, N., Byfield, A., Atay, S., 2008. Pp 49-68. Türkiye'nin 122 önemli bitki alanı. WWF Türkiye (Doğal Hayatı Koruma Vakfı), İstanbul, 476 p.
- [12] Byfield, A., & Özhatay, N., 1993. Türkiye'nin Kuzey Kumullarının Korunmasına Yönelik Rapor. Doğal Hayatı Koruma Derneği (DHKD) ve Fauna and Flora International (FFI).
- [13] Özcan, T., 2016. Amino Acid Patterns in the Aerial Parts of *Echium L.* and *Anchusa L.* Growing in the Sand Dunes of Turkey. *International Journal of Plant & Soil Science*, 1-9.

- [14] Hohn, M. E., & Meinschein, W. G., 1976. Seed oil fatty acids: evolutionary significance in the Nyssaceae and Cornaceae. *Biochemical Systematics and Ecology*, 4(3), 193-199.
- [15] Aitzetmüller, K., Tsevegsüren, N., & Werner, G., 1999. Seed oil fatty acid patterns of the *Aconitum-Delphinium-Helleborus* complex (Ranunculaceae). *Plant systematics and evolution*, 215(1-4), 37-47.
- [16] Velasco, L., & Goffman, F.D., 1999. Chemotaxonomic significance of fatty acids and tocopherols in Boraginaceae. *Phytochemistry*, 52(3), 423-426.
- [17] Watson, L., & Creaser, E. H., 1975. Non-random variation of protein amino-acid profiles in grass seeds and dicot leaves. *Phytochemistry*, 14(5-6), 1211-1217.
- [18] Yeoh, H. H., Wee, Y. C., & Watson, L., 1986. Taxonomic variation in total leaf protein amino acid compositions of monocotyledonous plants. *Biochemical systematics and ecology*, 14(1), 91-96.
- [19] Özcan T., 2008. Fatty acid profiles of the seed oils in two groups of *Anchusa officinalis* L. *IUFS J Biol* 67(1):65-71
- [20] Hawkes, J. G., 1968. *Chemataxonomy and Serotaxonomy*. Academic Press; New York; San Francisco; London
- [21] Özcan, T., 2006. Total protein and amino acid compositions in the acorns of Turkish *Quercus* L. taxa. *Genetic Resources and Crop Evolution*, 53(2), 419-429.
- [22] Christensen, J. H., Skou, H. A., Fog, L., Hansen, V. E., Vesterlund, T., Dyerberg, J., & Schmidt, E. B., 2001. Marine n-3 fatty acids, wine intake, and heart rate variability in patients referred for coronary angiography. *Circulation*, 103(5), 651-657.
- [23] Davis, P. H., Mill, R. R., & Tan, K., 1965. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. Vol. 1-9. Edinburgh: Edinburgh University Press, 1985.
- [24] Davis, P.H., Miller, R.R., Tan, K., 1988. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. Vol. 10, Edinburgh Univ. Press., Edinburgh.
- [25] Paquot, C., & Hautfenne, A., 1979. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives, IUPAC. App. Chern. Div., Commission on Oils Fats and Derivatives.
- [26] Özcan, T., 2007. Characterization of Turkish *Quercus* L. taxa based on fatty acid compositions of the acorns. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(7), 653-662.
- [27] Tookey, H. L., & Jones, Q., 1965. New sources of water-soluble seed gums. *Economic Botany*, 19(2), 165-174.
- [28] Ahmad, F., Ahmad, M. U., Ahmad, I. A., Ansari, A. A., & Osman, S. M., 1978. Studies on herbaceous seed oils II. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 80(5), 190-192.
- [29] Lotti, G., & Galoppini, C., 1965. La natura dei lipidi presenti negli organi germinativi e nei tessuti di riserva dei semi. *Volume*, 42, 289-297.
- [30] Saastamoinen, M., Kumpulainen, J., & Nummela, S., 1989. Genetic and environmental variation in oil content and fatty acid composition of oats. *Cereal Chem*, 66(4), 296-300.
- [31] Osman, R. O., El-Gelil, F. A., El-Noamany, H. M., & Dawood, M. G., 2000. Oil content and fatty acid composition of some varieties of barley and sorghum grains. *Grasas y aceites*, 51(3), 157-162.
- [32] Kurban, S., & Mehmetoğlu, İ., 2006. Konjuge linoleik asit metabolizması ve fizyolojik etkileri. *Türk Klinik Biyokimya Dergisi*, 4(2), 89-100.
- [33] Nettleton, J. A., 2000. *Seafood Nutrition in The 1990's Issues for The Consumer*. *Seafood Science and Technology*, Chepter, 4, 32-39.
- [34] Kaya, Y., Duyar, H. A., Erdem, M. E., 2004. Balık yağ asitlerinin insan sağlığı için önemi. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 21(3), 365-370.
- [35] Weber, D. J., Ansari, R., Gul, B., & Khan, M. A., 2007. Potential of halophytes as source of edible oil. *Journal of Arid Environments*, 68(2), 315-321.
- [36] Morlok, K. M., 2010. *Food scientist's guide to fats and oils for margarine and spreads development*. *Kansas State University Food Science*, Manhattan, Kansas, USA, 82 p.
- [37] Duru, S., & Konuşkan, D. B., 2014. Bitkisel Yağlarda Oleik Asit Miktarının Artırılması ve Yağ Kalitesi Üzerine Etkileri. *Gıda/The Journal Of Food*, 39(6), 379-385.
- [38] Lopez-Huertas, E., 2010. Health effects of oleic acid and long chain omega-3 fatty acids (EPA and DHA) enriched milks. A review of intervention studies. *Pharmacological research*, 61(3), 200-207
- [39] Chisholm, M. J., & Hopkins, C. Y., 1964. Fatty acid composition of some Cucurbitaceae seed oils. *Canadian Journal of Chemistry*, 42(3), 560-564.
- [40] Touihri, I., Kallech-Ziri, O., Boulila, A., Fatnassi, S., Marrakchi, N., Luis, J., & Hanchi, B., 2015. *Ecballium elaterium* (L.) A. Rich. seed oil: Chemical composition and antiproliferative effect on human colonic adenocarcinoma and fibrosarcoma cancer cell lines. *Arabian Journal of Chemistry*.

- [41] Vroegrijk, I. O., van Diepen, J. A., van den Berg, S., Westbroek, I., Keizer, H., Gambelli, L., & Havekes, L. M., 2011. Pomegranate seed oil, a rich source of punicic acid, prevents diet-induced obesity and insulin resistance in mice. *Food and Chemical Toxicology*, 49(6), 1426-1430.
- [42] Grossmann, M. E., Mizuno, N. K., Schuster, T., & Cleary, M. P., 2010. Punicic acid is an ω -5 fatty acid capable of inhibiting breast cancer proliferation. *International journal of oncology*, 36(2), 421-426.
- [43] Erik, S., 2012. Çok yönlü ruderal bir tür: *Diploaxis tenuifolia* (L) DC. *AÜ Çevr. Derg*, 4, 27-35.
- [44] Appelqvist, L. A., 1971. Lipids in Cruciferae: VIII. The fatty acid composition of seeds of some wild or partially domesticated species. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 48(11), 740-744.
- [45] Mutlu, V. N., & Yilmaz, S. 2016. Esterification of cetyl alcohol with palmitic acid over WO₃/Zr-SBA-15 and Zr-SBA-15 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 522, 194-200.
- [46] Pedo, I., Sgarbieri, V. C., & Gutkoski, L. C., 1999. Protein evaluation of four oat (*Avena sativa* L.) cultivars adapted for cultivation in the south of Brazil. *Plant Foods for Human Nutrition*, 53(4), 297-304.
- [47] Asensio, M. L., Valdés, E., & Cabello, F., 2002. Characterisation of some Spanish white grapevine cultivars by morphology and amino acid analysis. *Scientia Horticulturae*, 93(3-4), 289-299.
- [48] Çelik, Ö., & Atak, Ç., 2012. The effect of salt stress on antioxidative enzymes and proline content of two Turkish tobacco varieties. *Turkish Journal of Biology*, 36(3), 339-356
- [49] Ashraf, M. F. M. R., & Foolad, M., 2007. Roles of glycine betaine and proline in improving plant abiotic stress resistance. *Environmental and experimental botany*, 59(2), 206-216.
- [50] Cha-um, S., & Kirdmanee, C., 2010. Effects of water stress induced by sodium chloride and mannitol on proline accumulation, photosynthetic abilities and growth characters of eucalyptus (*Eucalyptus camaldulensis* Dehnh.). *New forests*, 40(3), 349-360.
- [51] Hsu, S. Y., Hsu, Y. T., & Kao, C. H., 2003. The effect of polyethylene glycol on proline accumulation in rice leaves. *Biologia Plantarum*, 46(1), 73-78.
- [52] Öztürk, M., Türkyilmaz, B., Gücel, S., Güvensen, A., 2011. Proline accumulation in some coastal zone plants of the Aegean region of Turkey. *American Journal of Botany*, 66(3), 307-312
- [53] Stewart, G. R., & Lee, J. A., 1974. The role of proline accumulation in halophytes. *Planta*, 120(3), 279-289.
- [54] Yakıt, S., & Tuna, A. L., 2006. Tuz stresi altındaki mısır bitkisinde (*Zea mays* L.) stres parametreleri üzerine Ca, Mg ve K'nın etkileri. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 19(1), 59-67.
- [55] Amer, W. M., & Sheded, M., 1998. Relationships within genus *Senna* in Egypt, based on variations in protein, free amino acid and rapid markers. *Journal of Union Arab of Biologists*, 6, 47-62.
- [56] Llanes, A., Bertazza, G., Palacio, G., & Luna, V., 2013. Different sodium salts cause different solute accumulation in the halophyte *Prosopis strombulifera*. *Plant Biology*, 15, 118-125.
- [57] Lee, Y. K., Lee, Y. S., & Jung, E. K., 2010. A Study of the Chemical Components of the Halophyte *Suaeda asparagoides* M₁₀. *Journal of the East Asian Society of Dietary Life*, 20(3), 452-457.
- [58] Joint, F. A. O., & World Health Organization. 1985. Energy and protein requirements: report of a Joint FAO/WHO/UNU Expert Consultation [held in Rome from 5 to 17 October 1981].

Optimization of the Immobilization Conditions of Horseradish Peroxidase on TiO₂-COOH nanoparticles by Box-Behnken Design

Selmihan Sahin 

Suleyman Demirel University, Arts and Science Faculty, Department of Chemistry, 32260, Isparta, Turkey

(Alınış / Received: 22.04.2019, Kabul / Accepted: 14.10.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Keywords

Immobilization,
Horseradish peroxidase,
TiO₂ nanoparticles,
EDC/NHS coupling,
Carboxyl group functionalization

Abstract: In this study, TiO₂ nanoparticles were prepared and -COOH functionalized with 3-(3,4-dihydroxyphenyl) propionic acid. The characterization of nanoparticles was performed by FTIR, TEM, EDS and XRD. HRP was immobilized on those nanoparticles by EDC/NHS coupling reaction. The immobilization conditions of HRP including A: enzyme concentration (0.5-1.5 mg/mL), B: immobilization pH (4.0-8.0), C: immobilization temperature (4-50°C), D: immobilization time (1-20 h) were optimized by response surface methodology and Box-Behnken design. The optimized immobilization conditions were identified as 0.5 mg/mL HRP, at pH 5.5, 40 °C for 8 h for activity of immobilized HRP, 1.5 mg/mL HRP, at pH 4 and 18°C for 20 h for protein binding yield (%). At these optimum conditions, the experimental value for the activity of immobilized HRP was 80.39 U ± 1.06; protein binding yield was 94.25 ± 3.58%. Moreover, the optimum temperature and pH of free and immobilized enzyme were determined as 50°C and 4.0; 50°C and 3.5, respectively. The activity of the immobilized HRP sustained 52% of its initial activity after 10 days storage at 4°C. Furthermore, the immobilized HRP sustained 48% of its initial activity after 6 consecutive reactions.

Horseradish Peroksidaz Enziminin TiO₂-COOH Nanopartiküller Üzerine İmmobilizasyon Koşullarının Box-Behnken Metodu ile Optimize Edilmesi

Anahtar Kelimeler

İmmobilizasyon,
Horseradish peroksidaz,
TiO₂ nanopartiküller,
EDC/NHS bağlama,
Karboksil grubu foksionelleştirilmesi

Özet: Bu çalışmada, TiO₂ nanopartiküller hazırlandı ve 3-(3,4-dihidroksifenil) propiyonik asit ile -COOH fonksiyonelleştirildi. FTIR, TEM, EDS ve XRD ile nanopartiküllerin karakterizasyonu gerçekleştirildi. HRP elde edilen nanopartiküllerin üzerine EDC/NHS bağlama yolu ile immobilize edildi. A: enzim konsantrasyonu (0.5-1.5 mg/mL), B: immobilizasyon pH'sı (4.0-8.0), C: immobilizasyon sıcaklığı (4-50°C), D: immobilizasyon süresi (1-20 h)'ni içeren HRP'nin immobilizasyon koşulları yanıt yüzey yöntemi ve Box-Behnken dizayn kullanılarak optimize edildi. Optimize edilen immobilizasyon koşulları, immobilize HRP aktivitesi için 0.5 mg/mL HRP, pH 5.5, 40 °C ve 8 saat, protein bağlama verimi (%) için 1.5 mg/mL HRP, pH 4, 18°C ve 20 saat olarak belirlendi. Bu immobilizasyon koşullarında immobilize HRP için elde edilen deneysel değer 80.39 U ± 1.06 iken, protein bağlama verimi 94.25 ± 3.58%'dir. Bunun dışında serbest ve immobilize enzimin optimum sıcaklık ve pH değeri sırasıyla 50°C ve 4.0; 50°C ve 3.5 olarak belirlendi. 4°C'de 10 gün saklama sonunda immobilize HRP'nin başlangıç aktivitesinin %52'si kalmıştır. Ayrıca immobilize HRP 6 kez arka arakaya kullanım sonucunda başlangıç aktivitesinin %48'ini sürdürmüştür.

1. Introduction

Horseradish peroxidase (HRP) is an oxidoreductase (EC 1.11.1.7), which utilizes hydrogen peroxide to

catalyze the oxidation of variety of organic and inorganic compounds [1]. It is one of the most studied enzymes, which has several applications in biotechnology [2] such as removal of phenols from

wastewater, organic synthesis and some biological applications (i.e. DNA sensors) [3-5]. Using soluble form of enzymes has some limitation for huge volume applications. However, immobilization of enzymes on solid support has several advantages such as enhanced stability, protection enzymes against denaturation and proteolysis, easy product recovery, reusability and contamination [6].

Natural polymers (alginate, agarose, chitin, chitosan etc.), synthetic polymers (polyvinyl alcohol, polyethylene glycol etc.) and inorganic materials (zeolites, celites, silica etc.) can be used as solid support materials for immobilization of enzymes [7]. Among these, inorganic support materials usually have high mechanical advantages, thermal stability and resistant to microbial action and organic solvents. Inorganic materials such as Au, SiO₂, Fe₃O₄ and TiO₂ have been used as a support for covalent immobilization of enzymes, so far. [8-10]. Among them, TiO₂ is quite special as a support because of its excellent resistance to pH and corrosion, superior mechanical strength, and outstanding antimicrobial performance [10,11]. Previously, HRP has been immobilized on colloidal Au modified ITO glass support [12], colloid/cysteamine-modified gold electrode [13], on Fe₃O₄/nanotubes composites by APTES [5], cubic mesoporous silicate (SBA-16) [14], modified acrylonitrile copolymer membrane [15], kaolin [16], mesoporous activated carbon [17], wool [18], chitosan crosslinked with cyanuric chloride [6], acrylic polymer activated by cyanuric chloride [19], bacterial cellulose [20], magnetic composite microsphere containing polyethylene glycol [21], multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) buckypaper/polyvinyl alcohol composite membrane[22].

To the best of our knowledge, however, there are no reports on the use of TiO₂ nanoparticles (TiNPs) as support material for HRP immobilization. However, the low amount of biomaterials is immobilized on the TiNPs because of their insufficient functional groups and inorganic structure. Surface modification is an effective mechanism to improve the biocompatibility of TiO₂, thus the amount of biomaterials immobilized on its surface can be increased [23]. Besides, it is generally needed to surface functionalization for covalent immobilization of enzymes on inorganic support materials [10]. For this reason, 3-(3,4-dihydroxyphenyl) propionic acid (3-DHPPA) was used for functionalization of TiNPs with -COOH group and then, HRP was immobilized on these nanoparticles through 1-ethyl-3-[3-dimethylaminopropyl] carbodiimide hydrochloride/N-hydroxysuccinimide (EDC/NHS) coupling reaction. Immobilization was verified by FTIR analysis and TEM, EDS and XRD analyses were used for characterization of TiNPs. RSM was used for evaluating the effects of various parameters (enzyme concentration, immobilization pH, temperature and

time) and their interactions on immobilization of HRP through a small number of experiments. Furthermore, optimum pH and temperature, reusability and storage stability of immobilized HRP were determined.

2. Materials and methods

Peroxidase from horseradish lyophilized powder (~150 U/mg), EDC and NHS were purchased from Sigma-Aldrich. All other chemicals used were of analytical reagent grade.

2.1. Preparation of TiNPs

TiNPs were synthesized by using sol-gel method according to Wu et al., 2013 [10] with a minor modification, such as increasing of tetrabutoxytitanium (TBT) concentration with aim to obtain high amount of TiNPs. Briefly, 0.035 mole TBT (12 ml) was added into a three neck round bottom flask containing 100 mL of ethylene glycol and then, magnetically stirred for 20 h at 30°C under nitrogen atmosphere. After this, the obtained solution was transferred into acetone solution (final concentration: 0.077 M) containing ~0.3 wt.% of water under vigorous stirring for 30 min. The white precipitate occurred with aging about 1 h was collected by centrifugation and washed with water and ethanol to remove the residual ethylene glycol. TiNPs were dried at 80 °C for 24 h.

2.2. Carboxylation surface of TiNPs

The surface modification of the TiNPs was performed by using 3-DHPPA [10]. Firstly, 0.5 g the TiNPs were added into 3-DHPPA aqueous solution in pH 2.5 HCl (4 mg/mL) and then, vigorously stirred for 30 min. The modified nanoparticles were collected and washed with water and then dried at 50°C for 24 h. Carboxylated TiNPs were named as TiNPs-COOH.

2.3. Immobilization of HRP on TiNPs-COOH

HRP was immobilized on TiNPs-COOH by EDC/NHS coupling reaction. For EDC/NHS activation, 50 mg of TiNPs-COOH was dispersed in KH₂PO₄ buffer (50 mM, pH 6.0) by ultrasonication for 15 min. Then, 0.005 mol of EDC and NHS was added into the suspension and stirred at 130 rpm for 3 h. The activated TiNPs-COOH were washed with KH₂PO₄ buffer (50 mM, pH 6.0) and dried at 50 °C for 24 h.

HRP solution was prepared in proper buffer and then added onto 10 mg of the activated TiNPs-COOH. The covalent immobilization of HRP was performed at different time and temperature stirring at 110 rpm. The immobilized HRP (IHRP) were washed with proper buffer three times. In order to determine the protein binding yield, the residual enzyme amount in

the supernatant and initial enzyme amount were measured with Bradford method.

2.4. Characterization of support

2.4.1. FT-IR analyses

FT-IR spectra of TiO₂, TiNPs-COOH, EDC/NHS activated TiNPs-COOH nanoparticles and IHRP were recorded by FT-IR spectrometer.

2.4.2. TEM and EDS analyses

The morphology of TiNPs, TiNPs-COOH and EDC/NHS activated TiNPs-COOH nanoparticles was analyzed by TEM analysis. EDS was used to examine the elemental composition of the TiNPs and TiNPs-COOH.

2.4.3. XRD analyses

XRD analyses for TiNPs, TiNPs-COOH and EDC/NHS activated TiNPs-COOH were performed.

2.4.4. Activity assay

The activities of the free enzyme and IHRP were spectrophotometrically determined at 460 nm [15]. 0.1 mL of free enzyme or 10 mg of IHRP were added to the reaction mixture. The change of absorbance was determined at 460 nm for 1 min.

2.5. Influence of pH and temperature on free and immobilized enzyme

The influence of pH on the activities of free enzyme and IHRP was studied in different buffer with pH value from 3.0 to 9.0 (sodium acetate buffer 50 mM, pH 3.0–6.0; KH₂PO₄ buffer 50 mM, pH 6.0–8.0; Tris-HCl buffer 50 mM, pH 8.0–9.0) at room temperature.

The influence of temperature on the activities of free enzyme and IHRP were determined at different temperatures (30–70°C). The relative activity of the enzyme was calculated.

2.6. Reusability and storage stability

The reusability of the IHRP was determined by using it several times. After each activity assay, the IHRP were removed from reaction mixture and washed with acetate buffer (50 mM, pH 3.5). The next experiment was performed with fresh reaction mixture.

For determination of the storage stability of free enzyme and IHRP, they were kept at 4°C, and acetate buffer (50 mM, pH 3.5) and then, the activity of free enzyme and IHRP were determined under optimum conditions. After each assay the IHRP was removed from the reaction mixture and then, washed with

same buffer and kept at 4°C until next activity measurement.

The first measured activity was taken as control (100%) and the residual percentage of activity after each use was determined.

2.7. Experimental set up and statistical analysis

'Design Expert' software (V7 trial version, Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA) was used for experimental design and analysis. Four independent variables were designed using Box-Behnken design (BBD) to determine optimum conditions for immobilization of HRP onto the EDC/NHS activated TiNPs-COOH. The used values for the optimization of immobilization conditions were decided with performing some preliminary experiments (data not shown). The influences of independent variables on the activity of the IHRP and protein binding yield (dependent variables) was investigated at three levels (+1, 0, and -1) by BBD (Table 1).

Table 1. Values of coded levels tested in BBD

Independent variables	Code units	Actual levels of coded factors		
		-1	0	1
Enzyme concentration	A	0.5	1	1.5
Immobilization pH	B	4.0	6.0	8.0
Immobilization temperature	C	4	27	50
Reaction time	D	1	10.5	20

A total of 29 experimental runs were designed and the center point was repeated five times to test the reproducibility of the test results.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of support

3.1.1. FTIR analyses

FTIR spectra of bare TiNPs (a), TiNPs-COOH (b), EDC/NHS activated TiNPs-COOH (c), IHRP (d), HRP (e) are shown in Figure 1.

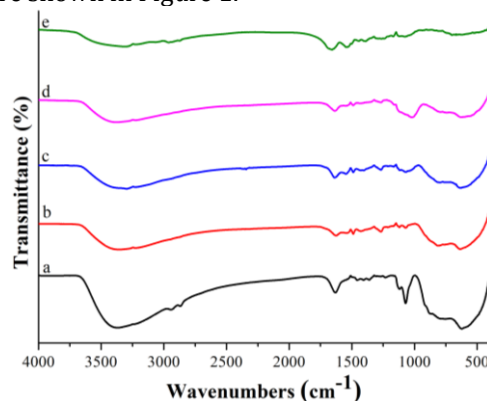


Figure 1. FTIR spectra of TiO₂ (a), TiNPs-COOH (b), EDC/NHS activated TiO₂-COOH (c), IHRP (d), HRP (e).

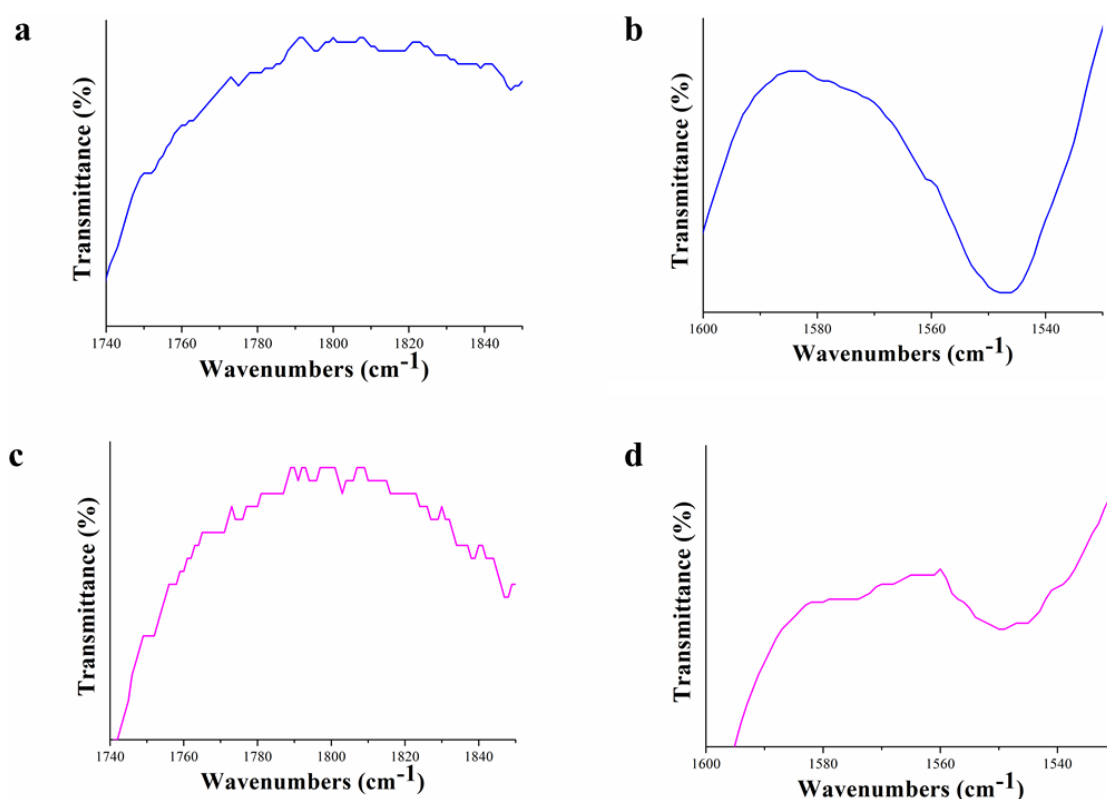


Figure 2. FTIR spectra of EDC/NHS activated TiNP-COOH (a, b) and IHRP (c, d).

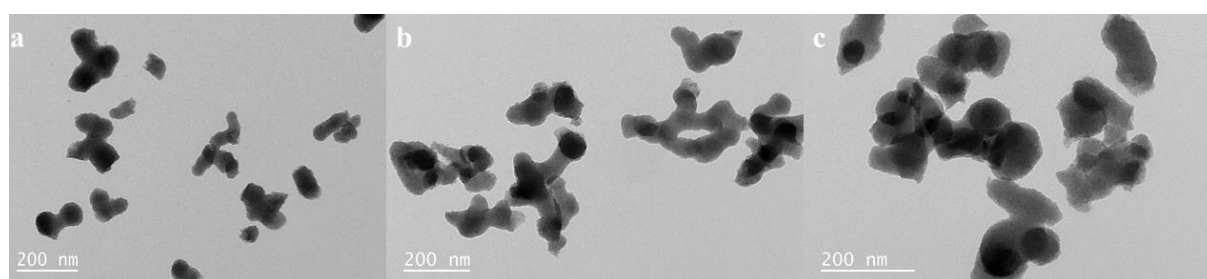


Figure 3. TEM image of TiNPs (a), TiNPs-COOH (b) and IHRP (c).

The spectra of a, b, c, d display a broad band in the range 600-700 cm⁻¹ which is due to the vibration of Ti-O-Ti bond. In the spectrum of bare TiO₂ (a), the peak at 3370 cm⁻¹ corresponds to -OH groups of weakly chemisorbed and physisorbed water [24]. Also, the absorption bands at 1073, 1223, 2864, 2930 cm⁻¹ could be related with C-C-O- asymmetric stretch and symmetric and asymmetric -CH₂ stretching vibration of ethylene glycol, respectively. All these peaks vanished after -COOH functionalization [10]. For the -COOH functionalized TiNPs in Figure 5b, two new vibrational bands appear at 1486 cm⁻¹ and at 1545 cm⁻¹ assigned to the asymmetric stretching vibration of dissociated COO⁻ groups, and carbonyl stretching vibration of the of -COOH groups (-C=O), respectively [10,25].

After EDC/NHS activation, appeared new peaks at 1770 and 1790 cm⁻¹ were attributed to the carbonyl stretching vibration and NHS-ester, respectively (Figure 1c, 2a and 2c) [25].

As seen from Figure 1d and Appendix A, amide II band at 1574 cm⁻¹ confirms the presence of enzyme on the support [10].

The FTIR analysis indicated that the synthesis of TiNPs, -COOH functionalization, activation with EDC/NHS reaction and immobilization of HRP on support were successfully performed.

3.1.2. TEM and EDS analyses

The size and morphology of TiNPs depend on the synthesis conditions. [26]. The size and shape of the obtained TiO₂ nanoparticles, TiO₂-COOH nanoparticles and immobilized HRP were studied by TEM (Figure 3). As a result of TEM analysis, it was obtained that all samples were dispersed and there was no any aggregation. The average particle size of them were measured in the range of 100-130 nm.

Synthesis of TiNPs and -COOH functionalization verified by EDS analyses (Figure 4).

The results are presented in Table 2. The 'Ti' and 'O' elements were obviously found in both EDS spectra. All results indicated that TiNPs were successfully prepared without any contamination. Also, increased atomic weight of 'O' showed that carboxylation of TiNPs (-COOH) was successfully performed.

Table 2. The element compositions of TiNPs and TiNPs-COOH from EDS analysis (atomic wt.%).

	Ti	O	C
TiNPs	40.2	25.7	34.1
TiNPs-COOH	25.9	42.8	31.3

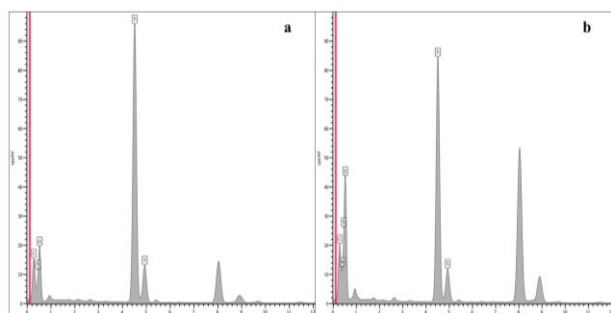


Figure 4. EDS analyses of TiNPs (a) and TiNPs-COOH.

3.1.3. XRD analyses

Figure 5 shows the XRD patterns for TiNPs and TiNPs-COOH. Both samples don't have any diffraction peak. It can be suggested that the obtained nanoparticles have amorphous structure. The obtained results are in accordance with previous reports by Pal et al.[26].

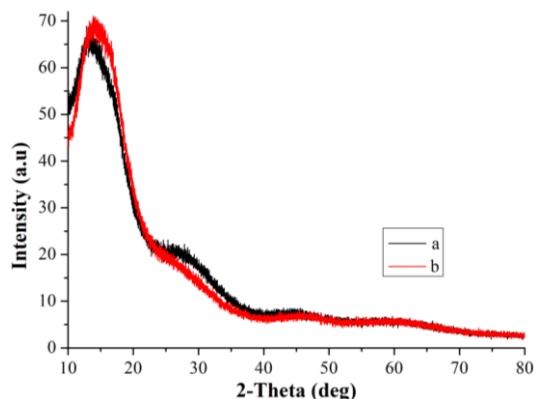


Figure 5. XRD patterns of TiNPs (a) and TiNPs-COOH (b).

3.2. Immobilization of HRP on TiNPs-COOH

The optimization of each immobilization parameters one by one needs intensive working and extensive time. But, the effects of various parameters on response can be evaluated with RSM by reducing the number of experiments [27]. For this reason, RSM was used to investigate the influence of parameters (A, B, C, D) on the activity of IHRP and protein binding yield onto the EDC/NHS activated TiNPs-COOH and results were presented in Table 3.

To find the suitable model for the formation of regression equation of the experimental data, different statistical models such as linear, 2F1, quadratic and cubic were analyzed (CV%=15.74). Regression equation provides the level of the activity of IHRP and protein binding yield as a function of different variables by means of ANOVA.

Following equations include all the terms:

$$IHRP_{activity} = \left\{ \begin{array}{l} +74.37 - 0.59A - 5.22B \\ +2.03C - 6.96D + 3.38AB \\ -16.58AC + 2.73AD - 6.87BC \\ -4.89BD - 2.28CD - 1.33A^2 \\ -22.46B^2 - 18.40C^2 - 18.33D^2 \end{array} \right\} \quad (1)$$

$$Protein_{binding} = \left\{ \begin{array}{l} +37.54 + 3.31A - 20.56B \\ +13.83C + 23.40D - 0.92AB \\ +2.98AC + 12.12AD - 8.98BC \\ -18.42BD + 8.35CD - 2.80A^2 \\ -10.61B^2 - 1.00C^2 + 8.49D^2 \end{array} \right\} \quad (2)$$

As seen in Table 4, $p > F < 0.0500$ indicated that quadratic regression surface model was statistically significant to represent of the activity of IHRP (F-value of 21.65 and p -value of < 0.0001) and protein binding yield (F-value of 1297.85 and p -value of < 0.0001).

This model was suitable model owing to high F-values evaluated by using sequential sum of squares and ANOVA. The coefficient of variance [28] values (10.64 for the activity of IHRP, 16.55 for the protein binding yield) indicated the precision and reliability [29].

The lack of fit was not significant for the activity of IHRP and protein binding yield. Thus, the model has ability to predict the activity of IHRP and protein binding yield within a range of variable values. If the coefficient of value (R^2) is the closer is to 1.00, it can be obtained better results to predict the response with the model [27]. The R^2 values were evaluated as 0.9558 for the activity of the IHRP, 0.9747 for the protein binding yield with fitted model; those were in reasonably close with the R_{adj}^2 of 0.9117 and 0.9493, respectively. The difference between R^2 and R_{adj}^2 is < 0.2 suggesting that sample range is adequately large [29,30].

Additionally, the results indicated that B and D were the single parameters affecting the activity of IHRP, whereas B, C and D parameters had significant effect on the protein binding yield (Table 4).

Contour plots of the activity of IHRP are presented in Figure 6. The influences of enzyme concentration and immobilization pH on the activity of IHRP at the immobilization temperature (27°C) and immobilization time (10.5 h) are illustrated in Figure 6a. It was found that the immobilization pH had a more important effect on the activity of IHRP than the enzyme concentration. Also, the interaction between enzyme concentration and

immobilization pH was not statistically significant ($p>0.05$).

Table 3. Experimental design based on BBD and experimental results of the HRP immobilization on TiNPs-COOH by EDC/NHS activation.

Run	Variable level				Activity of IHRP ^a		Protein binding yield (%)	
	A	B	C	D	Determined	Predicted	Determined	Predicted
1	0.50	4.00	27.00	10.50	60.97	59.78	45.16	40.47
2	1.50	4.00	27.00	10.50	53.45	51.83	48.90	48.92
3	0.50	8.00	27.00	10.50	42.03	42.57	3.8	1.18
4	1.50	8.00	27.00	10.50	48.05	48.17	3.87	5.97
5	1.00	6.00	4.00	1.00	44.69	40.29	12.29	16.15
6	1.00	6.00	50.00	1.00	53.84	48.91	30.59	27.12
7	1.00	6.00	4.00	20.00	27.07	30.93	45.37	46.24
8	1.00	6.00	50.00	20.00	27.11	30.44	97.08	90.61
9	0.50	6.00	27.00	1.00	59.06	64.98	25.71	28.65
10	1.50	6.00	27.00	1.00	52.40	58.36	12.62	11.02
11	0.50	6.00	27.00	20.00	45.48	45.62	49.26	51.19
12	1.50	6.00	27.00	20.00	49.73	49.90	84.66	82.06
13	1.00	4.00	4.00	10.50	27.09	29.82	25.11	23.68
14	1.00	8.00	4.00	10.50	31.06	33.14	4.47	0.52
15	1.00	4.00	50.00	10.50	43.62	47.64	65.03	69.31
16	1.00	8.00	50.00	10.50	20.09	23.46	8.47	10.23
17	0.50	6.00	4.00	10.50	38.93	36.62	19.16	19.58
18	1.50	6.00	4.00	10.50	70.53	68.60	19.99	20.23
19	0.50	6.00	50.00	10.50	76.92	73.84	39.22	41.28
20	1.50	6.00	50.00	10.50	42.20	39.51	52	53.87
21	1.00	4.00	27.00	1.00	41.59	40.87	15.24	14.16
22	1.00	8.00	27.00	1.00	42.03	40.22	10.52	9.89
23	1.00	4.00	27.00	20.00	39.92	36.74	94.88	97.81
24	1.00	8.00	27.00	20.00	20.80	16.52	16.47	19.83
25	1.00	6.00	27.00	10.50	75.84	74.37	46.49	37.54
26	1.00	6.00	27.00	10.50	73.53	74.37	42.27	37.54
27	1.00	6.00	27.00	10.50	65.05	74.37	37.83	37.54
28	1.00	6.00	27.00	10.50	75.84	74.37	24.26	37.54
29	1.00	6.00	27.00	10.50	81.59	74.37	36.86	37.54

^aU/g support

Table 4. The variance analysis of response factor based on the activity of IHRP and protein binding yield

	Activity of IHRP			Protein binding yield		
	Degree of freedom	F value	$p>F$	Degree of freedom	F value	$p>F$
Model	14	21.65	<0.0001*	14	38.47	<0.0001*
A-Enzyme Concentration	1	0.15	0.7047	1	3.90	0.0684
B-Immobilization pH	1	11.84	0.0040*	1	150.38	<0.0001*
C-Immobilization Temperature	1	1.80	0.2009	1	68.07	<0.0001*
D-Immobilization Time	1	21.07	0.0004*	1	194.70	<0.0001*
AB	1	1.66	0.2181	1	0.100	0.7571
AC	1	39.89	<0.0001*	1	1.06	0.3216
AD	1	1.08	0.3167	1	17.43	0.0009*
BC	1	6.86	0.0202*	1	9.56	0.0079*
BD	1	3.47	0.0835	1	40.25	<0.0001*
CD	1	0.75	0.3999	1	8.27	0.0122*
A ²	1	0.41	0.5299	1	1.51	0.2392
B ²	1	118.71	<0.0001*	1	21.63	0.0004*
C ²	1	79.71	<0.0001*	1	0.19	0.6676
D ²	1	79.09	<0.0001*	1	13.85	0.0023*
Residual	14			14		
Lack of Fit	10	0.67	0.7228	10	0.28	0.9550

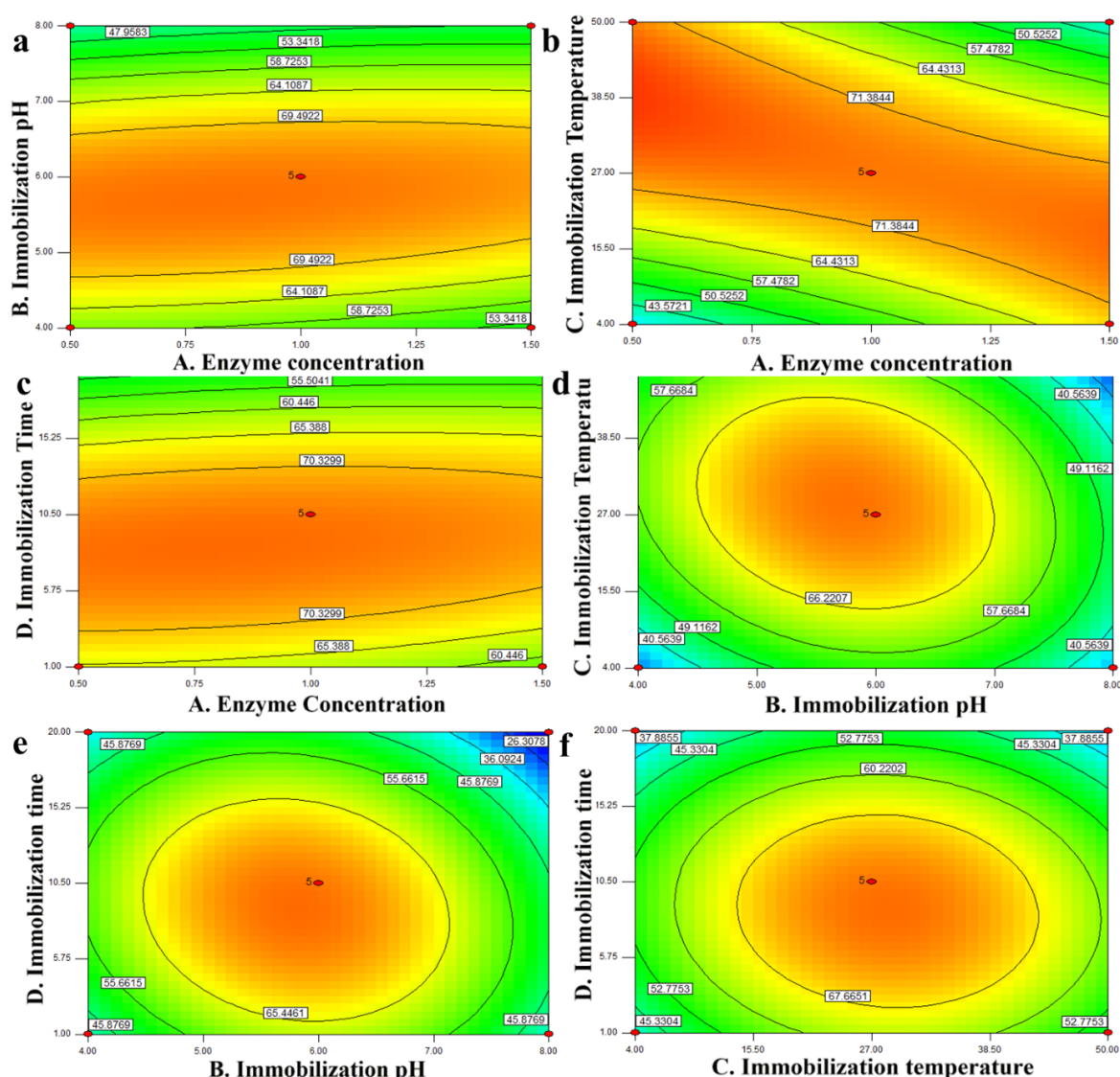


Figure 6. Contour plots display the influence of immobilization conditions on the activity of IHRP on the TiNPs-COOH. Effect of (a) enzyme concentration and immobilization pH, (b) enzyme concentration and immobilization temperature, (c) enzyme concentration and immobilization time, (d) immobilization pH and temperature, (e) immobilization pH and time, (f) immobilization temperature and time.

Figure 6b demonstrates the influence of enzyme concentration and immobilization temperature on the activity of IHRP under the immobilization conditions of pH 6.0 and 10.5 h. Also, interaction between enzyme concentration and immobilization temperature was significant ($p < 0.05$). The IHRP activity increased with the increased concentration of enzyme at low temperature, while it decreased at high temperature.

Figure 6c presents the influence of enzyme concentration and immobilization time on the activity of IHRP at the 27°C and pH 6.0. When the concentration of HRP solution was fixed at a point, the IHRP activity initially increased, then decreased with the time.

Figure 6d demonstrates the influence of immobilization pH and immobilization temperature on the IHRP at the enzyme concentration of 1 mg/mL and immobilization time of 10.5 h with hyperbolic

behavior. The interaction between enzyme concentration and immobilization pH was significant ($p < 0.0202$). A maximum activity of IHRP was obtained at pH 6.0 and 27°C.

The influence of immobilization pH and time on the activity of IHRP at the 27°C and 1 mg/mL of the enzyme concentration are shown in Figure 6e. Although the IHRP activity was maximum at pH 6.0 and 10.5 h, it was increased with time, and then decreased at pH 6.0. Also, the interaction between enzyme concentration and immobilization pH was not significant ($p > 0.0835$).

Figure 6f presents the influence of temperature and time on the activity of IHRP at the pH 6.0 and enzyme concentration of 1 mg/mL. The interaction between temperature and pH wasn't significant ($p > 0.05$).

Figure 7a demonstrates the influence of enzyme concentration and immobilization pH on protein

binding yield. When the enzyme concentration was set at the mid-point (0.1 mg/mL) and immobilization pH was at the +1 point (8.0), the interaction between enzyme concentration and immobilization pH wasn't significant ($p > 0.05$). Protein binding yield was decreased with increased pH, while there is no effect of enzyme concentration on the protein binding yield.

Figure 7b presents the contour plot of enzyme concentration and immobilization temperature at the 0, +1 points. Immobilization temperature has a stronger effect on the protein binding yield than the enzyme concentration. When the enzyme concentration was maximum, the protein binding yield was increased with immobilization temperature higher than 27°C.

In Figure 7c presents the influence of enzyme concentration and immobilization time on the protein binding yield at 27°C and pH 6.0. The interaction between enzyme concentration and immobilization time was significant ($p < 0.05$). As enzyme concentration was increased, protein binding yield became maximum with increased immobilization time.

Looking at Figure 7d, enzyme concentration and immobilization time were kept at the center points of 1 mg/mL and 10.5 h (0, 0). At immobilization pH lower than 6.0, protein binding yield increased with the increased immobilization temperature.

Figure 7e shows the influence of the immobilization pH and time on the protein binding yield under the 27°C of immobilization conditions and 1 mg/mL of enzyme concentration. The interaction between the immobilization pH and time was significant ($p < 0.05$). Protein binding yield was optimum at pH 4.0-5.0 and with increased immobilization time.

Figure 7f illustrates the influence of immobilization temperature and time on the protein binding yield values at the enzyme concentration of 1 mg/mL and pH 6.0. The interaction between the immobilization pH and time was significant ($p < 0.05$). The protein binding yield was increased with increased immobilization temperature and time.

Sulfo-NHS has very low pKa value thus, surface of EDC/NHS activated TiNPs-COOH can be negatively charged broad pH range [31]. Besides, HRP has positive net charge below pH 8.0 ($pI \sim 8.9$) [32]. Amine residues are highly deprotonated around pH 7.0 value, which results in increased binding yield of protein. Also, the reactivity of NHS esters towards amine groups is decreased below pH 5.0 [33]. According to the results, protein binding yield was maximum at pH 4.0. It could be attributed that HRP immobilized on the EDC/NHS activated TiNPs-COOH by electrostatic interactions below pH 5.0. However, the IHRP activity was maximum at pH 6.0. The absorption of protein onto the support surfaces causes protein denaturation and

conformational changes result in losses of activity. Also, crowded surface of the support may cause the reduced activity due to diffusional limitations [34]. All these reasons can be explained the decrease of the IHRP activity as the protein binding yield increased.

Kazanwedel et al. [35] similarly obtained that immobilization of HRP on functionalized magnetic nanoparticle by EDC result in optimum protein binding yield at pH 4.0. But, HRP immobilized at pH 5.3 showed the highest activity. Likewise, they also recommended that immobilization at pH 7.0 was not ideal in terms of protein binding and activity of IHRP [35].

Immobilization of HRP onto kaolin provided maximum activity at pH 5.0, while the activity of IHRP at above pH 7.0 was significantly reduced [16]. Temperature is also an important parameter for immobilization. As the temperature increased the higher protein binding yield values were obtained. It can be attributed that increased thermal vibration of enzyme and support with temperature lead to increasing enzyme binding on the support [30],[36]. Otherwise, the activity of IHRP decreased with increased temperature. This could be related with denaturation of enzyme with temperature [22].

It could be seen from the results, the IHRP showed optimum activity after immobilization for 10.5 h and the activity of IHRP was diminished with further immobilization time while protein binding yield increased further prolonged immobilization time. It can be said that HRP can't complete contact with support with short time immobilization. Although enzyme can effectively bind on the support with extended time, it can be partially inactivated with time and excessive immobilization of HRP on the support can cause substrate diffusion limitations or conformational change [30,37].

3.3. Optimization and validation of immobilization conditions

The optimization of parameters for the immobilization of HRP were performed by using the Box-Behnken model according to the highest activity and protein binding yield. From the predicted optimum conditions, the validation of the model was performed with triplicate experiments. The activity of IHRP was predicted as 81.2847 U/g when immobilization was performed with 0.5 mg/mL HRP, at pH 5.5, 40 °C for 8 h. The protein binding yield was predicted as 97.063% when immobilization was performed with 1.5 mg/mL HRP, at pH 4.0 and 18°C for 20 h. The experimental value for activity of IHRP was 80.39 ± 1.06 U/g, protein binding yield was $94.25 \pm 3.58\%$. The results were very close to the predicted value by the model, within 95% confidence level.

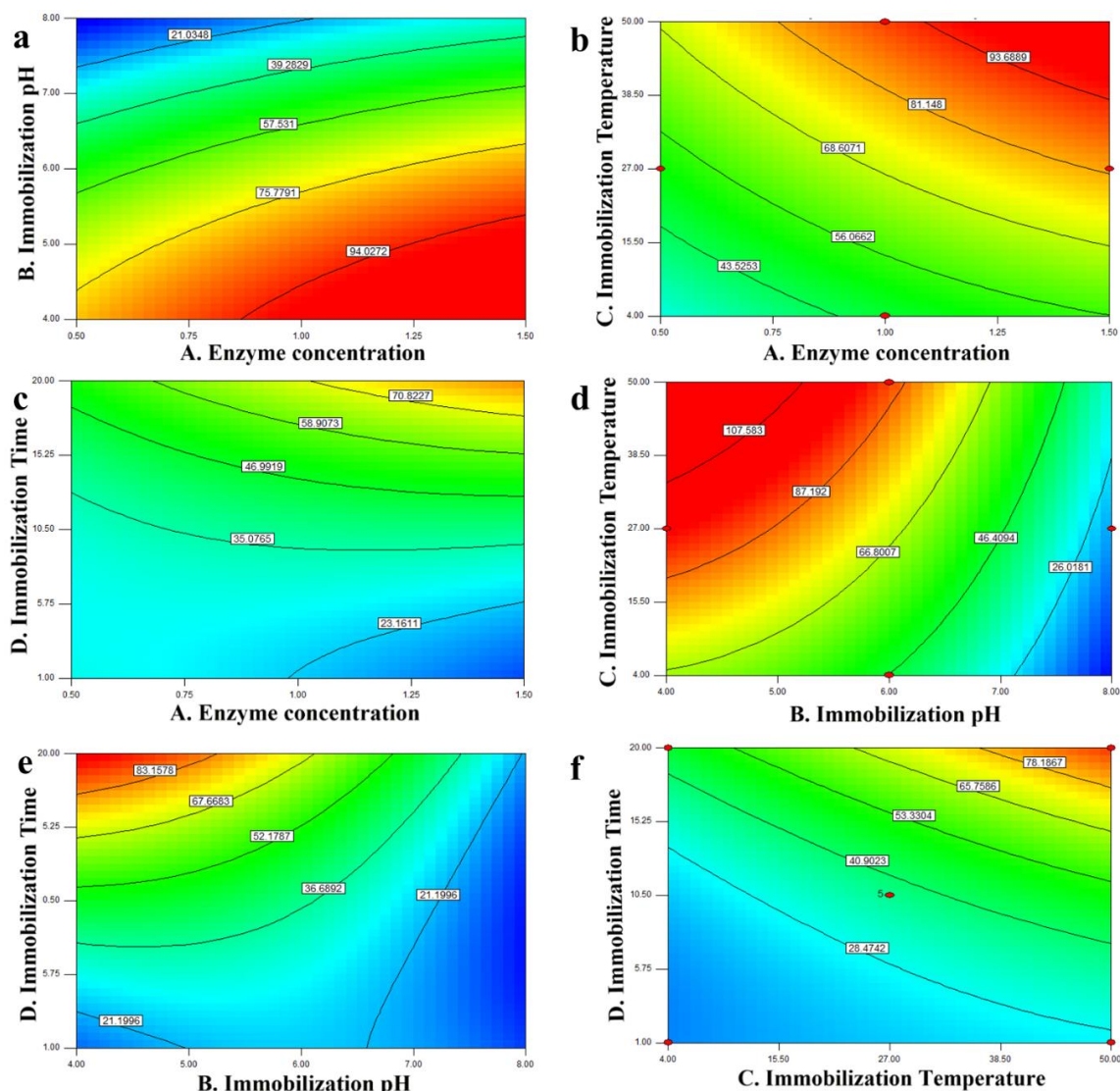


Figure 7. Contour plots display the influence of immobilization conditions on the protein binding yield on the TiNPs-COOH. Effect of (a) enzyme concentration and immobilization pH, (b) enzyme concentration and immobilization temperature, (c) enzyme concentration and immobilization time, (d) immobilization pH and temperature, (e) immobilization pH and time, (f) immobilization temperature and time.

3.4. Optimum pH of free and immobilized enzyme

The influence of pH on the free enzyme and IHRP activity was studied at different pH values (3.0 to 9.0) at 25 °C. The effect of pH on the activity of the free enzyme and IHRP was demonstrated in Figure 8.

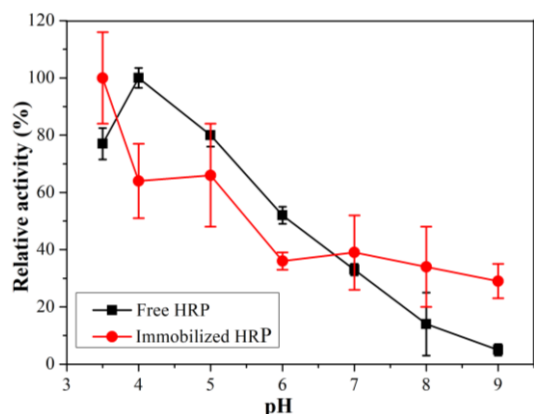


Figure 8. The effect of pH on the free enzyme and IHRP.

The free enzyme and IHRP displayed different behaviors depend on the pH. The optimum pH of the IHRP activity was at pH 3.5 when using acetate buffer (50 mM), whereas free enzyme showed optimum activity at pH 4.0 of acetate buffer (50 mM). After immobilization the optimum pH value of the HRP shifted 0.5 unit to the acidic region when compared with free one. Previously, similar results were reported by Mohamed et al.[6] shifting pH of HRP from 5.5 to 5.0 and by Jamal et al. [38] shifting pH of gourd peroxidase from 5.0 to 4.0 after immobilization. Both ionizable groups of enzymes and the characteristic properties of the support affects the optimum pH of the enzyme. Because of this, it can be said that pH is effective on the interaction between enzyme-support and the ionizable groups of enzyme Sahin and Ozmen [39]. Gao et al. [40] were indicated that HRP showed optimum activity at pH 4.0.

The optimum temperature of free enzyme and IHRP at optimum pH value was studied ranging from 30 °C to 70 °C. The effect of temperature on the activity of free enzyme and IHRP was demonstrated in Figure 9.

Although the optimum temperature for the free enzyme and the IHRP was identical and determined as 50°C, the IHRP showed higher residual activity at above that temperature. Immobilization of HRP on TiNPs-COOH by EDC/NHS activation increased the stability of enzyme and thus, the immobilized enzyme could retain more active than free one at higher temperature. This result is consistent with results of Yu et al.[20], Monier et al.[4], Mohamed et al.[6], El-Nahass et al. [14].

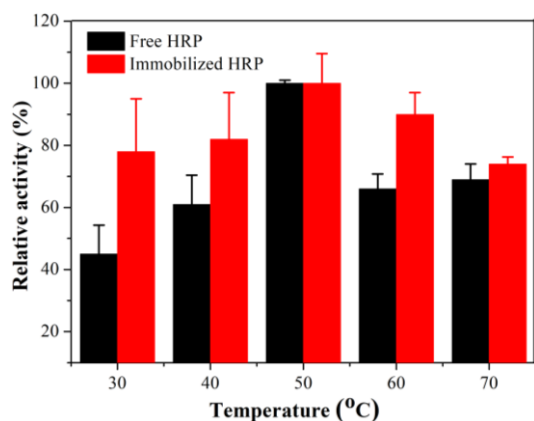


Figure 9. The effect of temperature on the free enzyme and IHRP.

3.5. Reusability

The reusability of immobilized enzyme was explored, and the results were given in Figure 10.

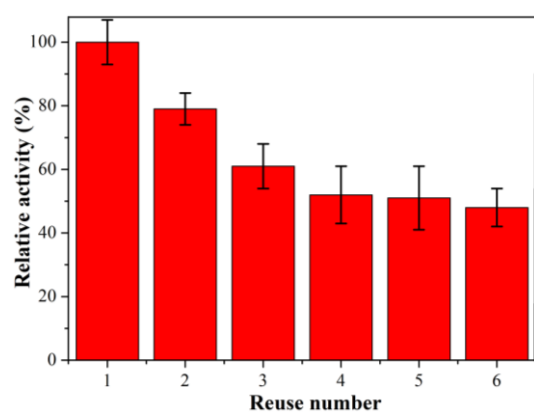


Figure 10. Reusability of the IHRP.

After 6 consecutive reactions, the IHRP sustained 48% of initial activity. Previously, IHRPs on different supports showed above fifty percent of initial enzyme activity after five [41], six [4,5] or ten cycles [14]. The reuse number of immobilized enzymes was related with support material and the substrate of the enzyme. The obtained decrease at the initial activity could be mainly assigned to the increased

concentration of the reaction products along with the reaction [41].

3.6. Storage stability

The storage stability of the free and IHRP (stored in 50 mM acetate buffer, at 4°C) was determined by measuring the activities at regular intervals. The results showed that the storage stability of the HRP was developed with immobilization on TiNPs-COOH (Figure 11).

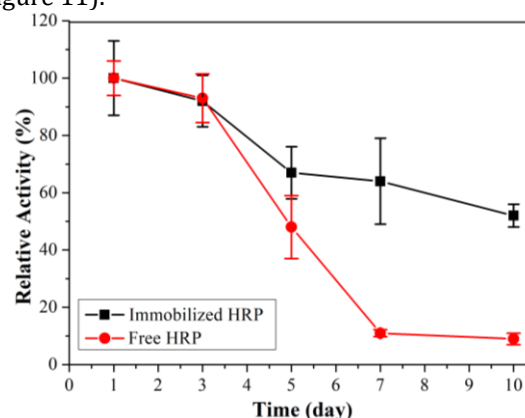


Figure 11. The storage stability of the free enzyme and IHRP.

The IHRP could still sustain 52% of its initial activity, while the free enzyme could sustain 9% of the initial activity after 10 days. According to these results, the immobilization of HRP on TiNPs-COOH by EDS/NHS activation seems to be advantageous in terms of stability. It could be said that, the immobilization protected enzyme against denaturation and thus, improved the storage stability of enzyme.

4. Conclusions

TiNPs were prepared and functionalized with 3-DHPPA successfully and then used for the HRP immobilization on the surface through EDC/NHS activation. FTIR, TEM, EDS and XRD analyses were used for the characterization of the TiNPs and verification of the immobilization. Influence of tested parameters on the response (activity of IHRP and protein binding yield) were determined and immobilization of HRP were statistically optimized to obtain maximum results by BBD. Quadratic model was fitted model for the results of the immobilized enzyme activity (F-value of 21.65 and *p*-value of <0.0001) and protein binding yield (F-value of 1297.85 and *p*-value of <0.0001). CV values (10.64 for the activity of IHRP, 16.55 for the protein binding yield) indicated the precision and reliability. Based on the model, the optimum conditions for immobilization were predicted as 0.5 mg/mL HRP, at pH 5.5, 40°C for 8 h for activity of IHRP, 1.5 mg/mL HRP, at pH 4 and 18°C for 20 h for protein binding yield (%). The experimental value for activity of IHRP was 80.39 ± 1.06 (predicted: 81.2847 U), protein

binding yield was $94.25 \pm 3.58\%$ (predicted: 97.063%) at the optimum conditions. These results showed that BBD is a very effective tool for optimization of immobilization conditions. After that the optimum temperature and pH of the free and immobilized enzyme were determined. The optimum temperature of free enzyme and the IHRP was identical and at 50°C. The optimum pH for free enzyme was 4.0 that was higher than that of the IHRP (pH 3.5). The IHRP could still sustain 52% of its initial activity, whilst the free one could sustain 9% of the initial activity after 10 days. Furthermore, the IHRP showed 48% of its initial activity after 6 consecutive reactions. These results showed that the TiNPs-COOH could be promising support material for HRP. IHRP on TiNPs-COOH could have potential in various biotechnological, environmental and large scale industrial applications such as wastewater treatments, especially removing of phenol, drug delivery systems, biofuel cells and biosensors. .

References

- [1] Shivakumar, A., Bg, J., Mr, D., 2017. Role of Peroxidase in Clinical Assays: A Short Review. *Journal of Clinical Nutrition & Dietetics*, 03.
- [2] Lopes, G. R., Pinto, D. C. G. A., Silva, A. M. S., 2014. Horseradish peroxidase (HRP) as a tool in green chemistry. *RSC Advances*, 4. 37244-37265.
- [3] Mohammed, L., Gomaa, H. G., Ragab, D., Zhu, J., 2017. Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review. *Particuology*, 30. 1-14.
- [4] Monier, M., Ayad, D. M., Wei, Y., Sarhan, A. A., 2010. Immobilization of horseradish peroxidase on modified chitosan beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 46. 324-330.
- [5] Zhang, C., Cai, X., 2018. Immobilization of horseradish peroxidase on Fe₃O₄/nanotubes composites for Biocatalysis-degradation of phenol. *Composite Interfaces*, 26. 379-396.
- [6] Mohamed, S. A., Al-Malki, A. L., Kumosani, T. A., El-Shishtawy, R. M., 2013. Horseradish peroxidase and chitosan: activation, immobilization and comparative results. *International Journal of Biological Macromolecules*, 60. 295-300.
- [7] Datta, S., Christena, L. R., Rajaram, Y. R., 2013. Enzyme immobilization: an overview on techniques and support materials. *3 Biotech*, 3. 1-9.
- [8] Aslani, E., Abri, A., Pazhang, M., 2018. Immobilization of trypsin onto Fe₃O₄@SiO₂ -NH₂ and study of its activity and stability. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 170. 553-562.
- [9] Libertino, S., Scandurra, A., Aiello, V., Giannazzo, F., Sinatra, F., Renis, M., Fichera, M., 2007. Layer uniformity in glucose oxidase immobilization on SiO₂ surfaces. *Applied Surface Science*, 253. 9116-9123.
- [10] Wu, H., Liang, Y., Shi, J., Wang, X., Yang, D., Jiang, Z., 2013. Enhanced stability of catalase covalently immobilized on functionalized titania submicrospheres. *Materials Science and Engineering C*, 33. 1438-1445.
- [11] Carp, O., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32. 33-177.
- [12] Wang, L., 2004. A novel hydrogen peroxide sensor based on horseradish peroxidase immobilized on colloidal Au modified ITO electrode. *Electrochemistry Communications*, 6. 225-229.
- [13] Yi, X., Huang-Xian, J., Hong-Yuan, C., 2000. Direct electrochemistry of horseradish peroxidase immobilized on a colloid/cysteamine-modified gold electrode. *Analytical Biochemistry*, 278. 22-28.
- [14] El-Nahass, M. N., El-Keiy, M. M., Ali, E. M. M., 2018. Immobilization of horseradish peroxidase into cubic mesoporous silicate, SBA-16 with high activity and enhanced stability. *Int J Biol Macromol*, 116. 1304-1309.
- [15] Vasileva, N., Godjevargova, T., Ivanova, D., Gabrovska, K., 2009. Application of immobilized horseradish peroxidase onto modified acrylonitrile copolymer membrane in removing of phenol from water. *International Journal of Biological Macromolecules*, 44. 190-194.
- [16] Sekuljica, N. Z., Prlainovic, N. Z., Jovanovic, J. R., Stefanovic, A. B., Djokic, V. R., Mijin, D. Z., Knezevic-Jugovic, Z. D., 2016. Immobilization of horseradish peroxidase onto kaolin. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 39. 461-472.
- [17] Jain, A., Ong, V., Jayaraman, S., Balasubramanian, R., Srinivasan, M. P., 2016. Supercritical fluid immobilization of horseradish peroxidase on high surface area mesoporous activated carbon. *The Journal of Supercritical Fluids*, 107. 513-518.
- [18] Mohamed, S. A., Darwish, A. A., El-Shishtawy, R. M., 2013. Immobilization of horseradish peroxidase on activated wool. *Process Biochemistry*, 48. 649-655.
- [19] Mohamed, S. A., Al-Ghamdi, S. S., El-Shishtawy, R. M., 2016. Immobilization of horseradish peroxidase on amidoximated acrylic polymer activated by cyanuric chloride. *International Journal of Biological Macromolecules*, 91. 663-670.

- [20] Yu, B., Cheng, H., Zhuang, W., Zhu, C., Wu, J., Niu, H., Liu, D., Chen, Y., Ying, H., 2019. Stability and repeatability improvement of horseradish peroxidase by immobilization on amino-functionalized bacterial cellulose. *Process biochemistry*, 79, 40-48.
- [21] Xie, X., Luo, P., Han, J., Chen, T., Wang, Y., Cai, Y., Liu, Q., 2019. Horseradish peroxidase immobilized on the magnetic composite microspheres for high catalytic ability and operational stability. *Enzyme Microb Technol*, 122, 26-35.
- [22] Jun, L. Y., Mubarak, N. M., Yon, L. S., Bing, C. H., Khalid, M., Jagadish, P., Abdullah, E. C., 2019. Immobilization of Peroxidase on Functionalized MWCNTs-Buckypaper/Polyvinyl alcohol Nanocomposite Membrane. *Scientific Reports*, 9, 2215.
- [23] Wu, L., Wu, S., Xu, Z., Qiu, Y., Li, S., Xu, H., 2016. Modified nanoporous titanium dioxide as a novel carrier for enzyme immobilization. *Biosensors and Bioelectronic*, 80, 59-66.
- [24] Kumar, P. M., Badrinarayanan, S., Sastry, M., 2000. Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states. *Thin Solid Films*, 358, 122-130.
- [25] Psarra, E., König, U., Müller, M., Bittrich, E., Eichhorn, K.J., Welzel, P.B., Stamm, M., Uhlmann, P., 2017. In situ monitoring of linear RGD-peptide bioconjugation with nanoscale polymer brushes. *ACS Omega*, 2(3), 946-958.
- [26] Pal, M., Serrano, J. G., Santiago, P., U, P., 2007. Size-Controlled Synthesis of Spherical TiO₂ Nanoparticles: Morphology, Crystallization, and Phase Transition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111, 96-102.
- [27] Hill, A., Karboune, S., Mateo, C., 2017. Investigating and optimizing the immobilization of levansucrase for increased transfructosylation activity and thermal stability. *Process Biochemistry*, 61, 63-72.
- [28] Katz, E., MacVittie, K., 2013. Implanted biofuel cells operating in vivo – methods, applications and perspectives – feature article. *Energy & Environmental Science*, 6, 2791.
- [29] Kamble, P. P., Kore, M. V., Patil, S. A., Jadhav, J. P., Attar, Y. C., 2018. Statistical optimization of process parameters for inulinase production from *Tithonia* weed by *Arthrobacter mysorens* strain no.1. *Journal of Microbiological Methods*, 149, 55-66.
- [30] Dai, X. Y., Kong, L. M., Wang, X. L., Zhu, Q., Chen, K., Zhou, T., 2018. Preparation, characterization and catalytic behavior of pectinase covalently immobilized onto sodium alginate/graphene oxide composite beads. *Food Chemistry*, 253, 185-193.
- [31] Pei, Z., Anderson, H., Myrskog, A., Duner, G., Ingemarsson, B., Aastrup, T., 2010. Optimizing immobilization on two-dimensional carboxyl surface: pH dependence of antibody orientation and antigen binding capacity. *Analytical Biochemistry*, 398, 161-168.
- [32] Chouyyok, W., Panpranot, J., Thanachayanant, C., Prichanont, S., 2009. Effects of pH and pore characters of mesoporous silicas on horseradish peroxidase immobilization. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 56, 246-252.
- [33] Risse, F., Gedig, E. T., Gutmann, J. S., 2018. Carbodiimide-mediated immobilization of acidic biomolecules on reversed-charge zwitterionic sensor chip surfaces. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410, 4109-4122.
- [34] Homaei, A. A., Sariri, R., Vianello, F., Stevanato, R., 2013. Enzyme immobilization: an update. *Journal of Chemical Biology*, 6, 185-205.
- [35] Kazenwadel, F., Wagner, H., Rapp, B. E., Franzreb, M., 2015. Optimization of enzyme immobilization on magnetic microparticles using 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC) as a crosslinking agent. *Analytical Methods*, 7, 10291-10298.
- [36] Fernández-Lorente, G., Lopez-Gallego, F., Bolivar, J., Rocha-Martin, J., Moreno-Perez, S., Guisan, J., 2015. Immobilization of Proteins on Highly Activated Glyoxyl Supports: Dramatic Increase of the Enzyme Stability Multipoint Immobilization on Pre-existing Carriers. *Current Organic Chemistry*, 19, 1719-1731.
- [37] Al-Dhrub, A. H. A., Sahin, S., Ozmen, I., Tunca, E., Bulbul, M., 2017. Immobilization and characterization of human carbonic anhydrase I on amine functionalized magnetic nanoparticles. *Process Biochemistry*, 57, 95-104.
- [38] Jamal, F., Qidwai, T., Singh, D., Pandey, P. K., 2012. Biocatalytic activity of immobilized pointed gourd (*Trichosanthes dioica*) peroxidase-concanavalin A complex on calcium alginate pectin gel. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 74, 125-131.
- [39] Sahin, S., Ozmen, I., 2016. Determination of optimum conditions for glucose-6-phosphate dehydrogenase immobilization on chitosan-coated magnetic nanoparticles and its characterization. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 133, S25-S33.
- [40] Gao, L., Zhuang, J., Nie, L., Zhang, J., Zhang, Y., Gu, N., Wang, T., Feng, J., Yang, D., Perrett, S., Yan, X., 2007. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles. *Nature nanotechnology*, 2(9), 577.

- [41] Zhai, R., Zhang, B., Wan, Y., Li, C., Wang, J., Liu, J., 2013. Chitosan-halloysite hybrid-nanotubes: Horseradish peroxidase immobilization and applications in phenol removal. *Chemical Engineering Journal*, 214. 304-309.

Diyarbakır'da Pamuk Alanlarından Toplanan *Tetranychus urticae* (Koch) (Acari: Tetranychidae) Popülasyonlarında Abamectin Duyarlılık Düzeyleri ile Esteraz ve GST Enzim İlişkileri

Sibel YORULMAZ SALMAN* , Emine BAYRAM ÖZATA 

Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Tarım Bilimleri ve Teknolojileri Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 30.04.2019, Kabul / Accepted: 03.09.2019, Online Yayınlanma/ Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler
Tetranychus urticae,
Abamectin,
Direnc,
Diyarbakır,
Esteraz

Özet: *Tetranychs urticae* pamuk alanlarında önemli zararlara neden olan bir akar türüdür. Çalışmada ülkemizde önemli pamuk üretim alanlarından birisi olan Diyarbakır ili ve ilçelerinden toplanan 15 adet *Tetranychus urticae* popülasyonunda abamectin duyarlılık düzeyleri ile esteraz ve GST enzim ilişkileri çalışılmıştır. Çalışma sonucunda abamectin için Bismil 1, Bismil 2, Bismil 3, Çınar 1, Çınar 2, Çınar 3, Kayapınar 1, Kayapınar 2, Ergani, Eğil, Sur 1, Sur 2, Yenişehir 1, Yenişehir 2 ve Yenişehir 3 popülasyonları için direnc oranları sırasıyla 289, 267, 342, 190, 269, 206, 132, 97, 116, 57, 204, 75, 204, 164 ve 135 kat olarak belirlenmiştir. Ayrıca aynı popülasyonlar için esteraz enzim ektiviteleri sırasıyla; 2.66, 2.54, 2.82, 2.43, 2.70, 2.33, 2.12, 1.91, 2.12, 1.70, 2.01, 2.01, 2.65, 2.63, 2.33 kat ; GST enzim aktiviteleleri ise 1.96, 2.29, 2.50, 1.98, 2.29, 2.71, 2.33, 1.33, 1.68, 1.78, 2.34, 1.53, 2.10, 1.75, 1.72 kat olarak belirlenmiştir. Hassas popülasyonda ise esteraz ve GST enzim aktiviteleleri sırasıyla 9.48 ve 3.11 mOD min⁻¹ mg⁻¹ olarak bulunmuştur.

Abamectin Susceptibility Levels and Esterase and GST Enzyme Relationships in *Tetranychus urticae* (Koch) (Acari: Tetranychidae) Populations Collected from Cotton Fields in Diyarbakır

Keywords
Tetranychus urticae,
Abamectin,
Resistance,
Diyarbakır,
Esterase

Abstract: *Tetranychus urticae* is a type of mite that causes significant damage in cotton fields. In this study, abamectin susceptibility levels, esteraz and GST enzyme relationships were studied in 15 *Tetranychus urticae* populations collected from Diyarbakır province and districts, one of the important cotton production areas in Turkey. The resistance ratios for Bismil 1, Bismil 2, Bismil 3, Cinar 1, Cinar 2, Cinar 3, Kayapınar 1, Kayapınar 2, Ergani, Egil, Sur 1, Sur 2, Yenisehir 1, Yenisehir 2 ve Yenisehir 3 was found to be 289, 267, 342, 190, 269, 206, 132, 97, 116, 57, 204, 75, 204, 164 and 135- fold, respectively. Also esteraz and GST enzyme activities for the same populations was found to be 2.66, 2.54, 2.82, 2.43, 2.70, 2.33, 2.12, 1.91, 2.12, 1.70, 2.01, 2.01, 2.65, 2.63, 2.33 and 1.96, 2.29, 2.50, 1.98, 2.29, 2.71, 2.33, 1.33, 1.68, 1.78, 2.34, 1.53, 2.10, 1.75, 1.72 fold respectively. The esteraz and GST enzyme activities of the susceptible population was found to be 9.48 ve 3.11 mOD min⁻¹ mg⁻¹, respectively.

1. Giriş

Pamuk; lifi, tohumu ve küspesi ile çeşitli alanlarda kullanılabilen yetiştiricilik açısından önemli bir endüstriyel bitkidir [1]. Türkiye dünyada pamuk üretimi açısından incelendiğinde 462 bin hektar üretim alanı ile dokuzuncu sırada yer almaktadır [2]. Ülkemizde ise en fazla pamuk ekim alanı ve üretimi Güneydoğu Anadolu Bölgesinde yer almaktadır. Güneydoğu Anadolu Bölgesindeki pamuk üretiminin

büyük bir kısmı ise toprak ve iklim şartlarının uygun olması nedeniyle Diyarbakır ilinde yapılmaktadır. Üreticiler pamuk üretim sezonu boyunca birçok zararlı ile mücadele etmek zorunda kalmaktadır. Bu zararlılar içerisinde pamukta önemli derecede ekonomik kayba neden olan *Tetranychus urticae* Koch (Acari: Tetranychidae) ilk sıralarda yer almaktadır. *Tetranychus urticae*'nin pamuk bitkisindeki zararı stomaların iletkenliğini ve transpirasyonunu büyük ölçüde düşürerek fotosentezin azalmasına neden olmaktadır [3]. Pamuk üreticileri çoğunlukla iki

noktalı kırmızı örümcek ile mücadele insektisit ve akarisit uygulamalı yapmaktadır. Ancak zararlının çok fazla sayıda döl vermesi ve hızlı üremesi nedeniyle birkaç uygulamadan sonra kimyasallara karşı direnç gelişimi hızlanmaktadır. Bir süre sonra ise uygulanan kimyasal dozları zararlı üzerinde etki göstermemeye başlamaktadır.

Abamectin (avermectin B1) *Streptomyces avermitilis* kökenli akarisidal etkisi bulunan bir biyofermentasyon ürünüdür [4]. Bu kimyasal ülkemizde 1981 yılında ruhsat almıştır. Ruhsat aldığı tarihten itibaren günümüze kadar içerisinde pamuk da bulunan birçok bitkide zarar yapan *T. urticae*'nin mücadelesinde geniş alanlarda kullanılmaktadır.

Bu çalışmada Diyarbakır ili pamuk üretim alanlarında zarar yapan *T. urticae* popülasyonlarında abamectin direncinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca biyokimyasal testlerle direncin esteraz ve GST enzimleriyle olan ilişkisi de ortaya koyulmuştur.

2. Materyal ve Metot

2.1. *Tetranychus urticae* popülasyonlarının toplanması

Tetranychus urticae popülasyonları 2017 yılı pamuk üretim sezonunda Diyarbakır ilinde pamuk üretimi yapılan ilçelerden toplanmıştır. Ekim alanı ve üretim miktarları dikkate alınarak Bismil, Çınar ve Yenişehir ilçelerinden 3'er popülasyon, Sur ve Kayapınar ilçelerinden 2'ser popülasyon, Eğil ve Ergani ilçelerinden 1'er popülasyon olmak üzere toplam 15 popülasyon toplanmıştır. Survey çalışmalarında üzerinde kırmızı örümcek bulunan yapraklar toplanarak poşet içerisine konularak etiketlenmiştir. Toplanan örnekler buz kutusu içerisinde ISUBU, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü ISUBU, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü Akaroloji Laboratuvarına getirilmiştir.

2.2. *Tetranychus urticae* popülasyonlarının yetiştirilmesi

Laboratuvara getirilen örnekler temiz barbunya bitkileri üzerine aktarılmıştır. Popülasyonların birbirleri ile karışmasını engellemek amacıyla barbunya bitkileri içi su dolu küvetlere yerleştirilmiştir. Karşılaştırma popülasyonu olarak 2001 yılında İngiltere'den getirilerek halen laboratuvarında yetiştirilmekte olan hassas popülasyon (GSS) kullanılmıştır. Tüm popülasyonlar 25 °C sıcaklıkta, % 55 orantılı nem 16:8 saat fotoperiyod koşullarında üretilmiştir.

2.3. Akarisit

Çalışmada abamectin etkili maddeye sahip bir akarisit kullanılmıştır (Algamek 1,8 EC, Agrobrest Türkiye). Bu etken maddeye sahip bir akarisit seçilmesinin nedeni Diyarbakır ili pamuk üretiminde

kırmızı örümcek mücadelesinde en yaygın kullanılan etken maddelerden biri olmasıdır.

2.4. Farklı *Tetranychus urticae* Popülasyonlarında LC₅₀ değerlerinin belirlenmesi

Kırmızı örümcek popülasyonlarının LC₅₀ değerlerinin belirlenmesinde Rauch ve Nauen[5] yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada her tarla popülasyonu için ön denemeler yapılarak %95 civarı ölüm sağlayan dozlar ilk doz olarak kullanılmıştır. Belirlenen abamectin dozları saf su içinde hazırlanmıştır. İlk dozdan itibaren kullanılacak son doza kadar çözeltilere % 50 oranında saf su eklenilerek dozlar hazırlanmıştır. Tabanı nemli olan 9 cm çapındaki petri içerisine yaklaşık 3cm çapındaki barbunya yaprak diskleri yerleştirilmiştir.

Tüm çalışma boyunca abamectin 7 doz ve her dozda 3 tekerrür olacak şekilde kurulmuştur. Kontrol grubu ise abamectin dozu hazırlanırken çözücü olarak kullanılan saf su ile kurulmuştur. Denemelerde her bir petriye 30±2 tane dişi birey aktarılmıştır. Abamectin dozları ilaçlama kulesi kullanılarak 100 kPa basınç altında yaprak yüzeyine 2 mL sıvı düşecek şekilde püskürtülmüştür.

Abamectinin farklı dozları ile ilaçlanan petriler ilaç damlaları kuruyana kadar bekletilmiştir. Dha sonra ise, 25 °C sıcaklık, %50 nem ve 16:8 saat (A/K) fotoperiyot koşullarının sağlandığı iklim odasına alınmıştır. Ölü canlı sayımları 24 saat sonra yapılmıştır. Çalışmada, kontroldeki ölümlerin %10'u geçmesi ve en yüksek dozda %95'ten az ölüm olması durumunda denemeler tekrar kurulmuştur.

Elde edilen verilerden yararlanarak popülasyonların LC₅₀ değerleri POLO probit analizleri programında hesaplanmıştır [6]. Pamuk tarlalarından toplanan kırmızı örümcek popülasyonlarının direnç oranı tarla popülasyonlarının LC₅₀ değerlerinin, hassas popülasyonun (GSS) LC₅₀ değerlerine oranlanmasıyla hesaplanmıştır.

2.5. Esteraz ve Glutatyon S-transferaz (GST) enzimlerinin belirlenmesi

Esteraz aktivitesinin belirlenmesinde, 100 µL sodyum fosfat buffer (0.1M, pH7.5) hazırlanarak içerisine % 1 oranında Triton X-100 eklenmiştir. Çözelti içerisine binoküler altında seçilen 20 adet kırmızı örümcek dişisi eklenerek homojenize edilmiştir. İçerisinde dişi bireylerin ezildiği çözelti daha sonra 10000 g ve +4°C'de 5 dakika santifirij edilmiştir. Su ile on kez seyreltilen supernatant ve fosfat buffer'dan (0.2 M, pH 6) ayrı ayrı olmak üzere 25'er µL mikropilakanın hücrelerine konulmuştur. Çalışmada kinetik okuma 200 mikrolitresubstrat solüsyonunun eklenmesiyle başlatılmıştır. Esteraz enzim aktivitesi kinetik olarak 23°C'de ve 450 nm'de 10 dakika belirlenmiştir.

Çalışmada ikinci enzim aktivitesi olan GST enziminde ise öncelikle 300 µL Tris HCL buffer (0.05M, pH:7.5) hazırlanmıştır. Bu çözelti içerisinde binoküler altında seçilen otuz adet dişi birey eklenmiştir. Dişi bireyler bu çözelti içerisinde homojenize edilmiştir. Karışım 10000g, +4°C'de 5 dakika santrifüj edilmiştir. Mikropilaka hücrelerine 100 µL supernatant, 100 µL 1-kloro-2,4- dinitrobenzen (CDNB) ve 100 µL glutathion (GSH) konulmuştur. GST enzimi kinetik olarak 340 nm, 25 °C'de, 5 dakika belirlenmiştir.

Her enzim seviyesinin belirlenmesinde okumalar dört tekerrürlü yürütülmüştür. Enzim seviyeleri esteraz ve GST enzim aktiviteleri Softmax PRO software bilgisayar programında belirlenmiştir. Enzimlerin toplam protein miktarlarının belirlenmesinde Bradford [7] toplam protein belirleme metodu uygulanmıştır. Popülasyonlar arasındaki esteraz ve GST enzim farklılıklarının belirlenmesinde Duncan çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır.

3. Bulgular

3.1. Farklı *Tetranychus urticae* Popülasyonlarında LC₅₀ sonuçları

Diyarbakır ili pamuk üretim alanlarından toplanan popülasyonların abamectin'e karşı LC₅₀ değerleri ve LC₅₀ değerine göre direnç oranları Tablo 1'de verilmektedir. Diyarbakır ili pamuk üretim alanından toplanan tüm kırmızıörümcek popülasyonlarında

abamectine karşı yüksek oranda direnç belirlenmiştir. Tarla popülasyonlarının LC değerlerinin hassas popülasyonunun LC değerine oranlanması sonucunda, popülasyonlarda 57.32 ile 342.04 kat arasında abamectin direnci bulunmuştur. Pamuk alanlarından toplanan tüm kırmızıörümcek popülasyonlarında abamectinin uzun süredir kullanılması sonucunda yüksek oranda direnç geliştiği düşünülmektedir.

Diyarbakır ili pamuk alanlarından toplanan tüm kırmızıörümcek popülasyonlarının probit analizlerinden elde edilen eğim değerleri >2 olması sebebiyle popülasyonlarının tamamının homojen yapıda olduğu görülmektedir. Üretim sezonu boyunca fazla sayıda insektisit uygulaması sonucu yoğun seleksiyon baskısına maruz kalan kırmızıörümcek popülasyonlarının hassas bireyleri elenerek, popülasyon dirençli bireyler yönünden daha homojen yapı kazanmıştır.

3.2. Esteraz ve Glutasyon S-transferaz (GST) enzim sonuçları

Pamuk tarlalarından toplanan ve hassas *T. urticae* popülasyonlarında biyokimyasal testlerle elde edilen esteraz enzim aktivitesi sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Pamuk alanlarından toplanan tüm kırmızıörümcek popülasyonlarında belirlenen esteraz enzim aktivitesi hassas popülasyona göre daha yüksek bulunmuştur.

Tablo 1. Pamuk alanlarından toplanan *Tetranychus urticae* popülasyonlarında abamectine karşı belirlenen LC₅₀ değerleri ve direnç oranları

Popülasyon	n*	Eğim±SE	LC ₅₀ (mg a.i l ⁻¹) (%95 CL)	R**
Bismil 1	721	3.75±1.45	278.17 238.37-324.81	289.76
Bismil 2	719	3.79±0.65	257.02 223.01-291.69	267.72
Bismil 3	681	4.72±1.06	328.36 287.61-372.65	342.04
Çınar 1	720	2.99±0.36	182.81 95.25-266.27	190.42
Çınar 2	690	4.69±0.89	258.98 211.77-310.38	269.77
Çınar 3	720	4.57±0.75	198.55 119.86-270.13	206.82
Kayapınar 1	715	2.57±0.26	127.42 96.77-159.58	132.72
Kayapınar 2	716	2.63±0.25	93.74 74.49-113.51	97.64
Ergani	713	5.08±0.52	112.31 84.49-140.95	116.98
Eğil	682	2.62±0.17	55.03 40.77-73.58	57.32
Sur 1	710	4.46±0.86	196.08 180.68-211.62	204.25
Sur 2	717	4.36±0.44	72.80 64.01-80.04	75.83
Yenişehir 1	712	3.36±0.34	195.84 153.77-240.64	204.00
Yenişehir 2	720	3.68±0.34	158.13 140.05-176.35	164.71
Yenişehir 3	678	2.85±0.26	130.31 110.11-165.21	135.73
GSS	720	0.25±1.10	0.96 0.84-1.06	-

*: Birey sayısı **: Direnç oranı

Arazi popülasyonları içinde en yüksek esteraz enzim aktivitesi Bismil 3 popülasyonunda 26.78 mOD min⁻¹ mg⁻¹ protein, en düşük esteraz enzim aktivitesi ise Eğil popülasyonunda 16.15 mOD min⁻¹ mg⁻¹ protein olarak tespit edilmiştir. *T. urticae* tarla popülasyonlarında esteraz enzim aktivitesi oranları 2.82- 1.70 kat arasında değişmiştir.

Tablo2. *Tetranychus urticae* popülasyonlarının esteraz enzim aktiviteleri

Popülasyon	n*	Spesifik aktivite mOD min ⁻¹ mg ⁻¹ protein	R/S**
GSS	4	9.48 c	-
Bismil-1	4	25.25a	2.66
Bismil-2	4	24.11a	2.54
Bismil-3	4	26.78a	2.82
Çınar-1	4	23.12a	2.43
Çınar-2	4	25.65a	2.70
Çınar-3	4	22.15a	2.33
Kayapınar-1	4	20.12b	2.12
Kayapınar-2	4	18.18b	1.91
Ergani	4	20.14b	2.12
Eğil	4	16.15b	1.70
Sur-1	4	23.25a	2.01
Sur-2	4	19.14b	2.01
Yenişehir-1	4	25.13a	2.65
Yenişehir-2	4	24.98a	2.63
Yenişehir-3	4	22.16a	2.33

* Tekerrür sayısı / **Pamuk tarla popülasyonu esteraz aktivitesi/hassas popülasyon esteraz aktivitesi / ***Benzer küçük harfler aynı istatistik grubun içinde yer almaktadır (P<0.05)

Tablo3. *Tetranychus urticae* popülasyonlarında GST enzim aktivitesi

Popülasyon	n*	Spesifik aktivite mOD min ⁻¹ mg ⁻¹ protein	R/S**
GSS	4	3.11c	-
Bismil-1	4	6.12a	1.96
Bismil-2	4	7.14a	2.29
Bismil-3	4	7.78a	2.50
Çınar-1	4	6.18a	1.98
Çınar-2	4	7.15a	2.29
Çınar-3	4	8.45a	2.71
Kayapınar-1	4	7.25a	2.33
Kayapınar-2	4	4.15b	1.33
Ergani	4	5.25b	1.68
Eğil	4	5.56b	1.78
Sur-1	4	7.28a	2.34
Sur-2	4	4.78b	1.53
Yenişehir-1	4	6.56a	2.10
Yenişehir-2	4	5.45b	1.75
Yenişehir-3	4	5.35b	1.72

* Tekerrür sayısı / **Pamuk tarla popülasyonu GST aktivitesi/hassas popülasyon GST aktivitesi / ***Benzer küçük harfler aynı istatistik grubun içinde yer almaktadır (P<0.05)

Pamuk tarlalarından toplanan ve hassas *T. urticae* popülasyonlarında biyokimyasal testlerle elde edilen GST enzim aktivitesi sonuçları Tablo 3'de verilmiştir. Arazi popülasyonlarında en yüksek GST enzim aktivitesi Çınar-3 popülasyonunda 8.45 mOD min⁻¹ mg⁻¹ protein, en düşük enzim aktivitesi Kayapınar-2 popülasyonunda 4.15 mOD min⁻¹ mg⁻¹

protein olarak bulunmuştur. Pamuk alanlarından toplanan tüm *T. urticae* popülasyonlarında belirlenen GST enzim aktivitesi hassas popülasyona göre yüksek bulunmuştur.

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışma sonucu Diyarbakır ili pamuk üretim alanlarından toplanan *T. urticae* popülasyonlarında kırmızıörümcek mücadelesinde en fazla kullanılan akarisitlerden birisi olan abamectin'e karşı yüksek oranda direnç geliştiğini ortaya koymuştur.

Bioassay testleri sonuçlarına göre Diyarbakır ili pamuk alanlarından toplanan kırmızıörümcek popülasyonlarında hassas popülasyona oranla 55.03-328.36 kat arasında değişen yüksek oranlarda abamectin direnci tespit edilmiştir. Arazi popülasyonlarının esteraz enzim aktiviteleri hassas popülasyona oranla 1.70-2.82 kat arasında, GST enzim aktiviteleri ise 1.33-2.71 kat arasında değişen oranlarda bulunmuştur. Pamuk üretim alanlarından toplanılan *T. urticae* popülasyonlarının tamamında hem esteraz hem de GST enzim aktivitesi hassas popülasyona göre yüksek bulunmuştur. Bu sonuçlara göre Diyarbakır ili pamuk üretim alanlarından toplanan *T. urticae* popülasyonlarında esteraz ve GST enzim aktivitelerinin abamectin direnci ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Direnç gelişimi, zararlılarla mücadelede en fazla kullanılan yöntem olan kimyasal savaşımı zorlaştırdığından istenmeyen bir olgudur. Pestisit direnci kırmızıörümcekler gibi gelişme süreleri kısa ve üreme gücü yüksek olan polifag zararlılarda daha hızlı gelişmektedir. Kırmızıörümceklerin birçok pestisite direnç geliştirdiği bildirilmektedir [8]. Ülkemizde ve dünyada kırmızıörümceklerin abamectine direnç geliştirdiğine dair yapılan çalışmaların sayısı her geçen gün artmaktadır.

Stumpf ve Nauen [9], abamectin dirençli *T. urticae* popülasyonunda 1.6 kat esteraz ve 1.6 kat GST enzim aktivitesi belirlemişlerdir. Sato vd. [10], abamectin ile selekte edilmiş *T. urticae* popülasyonunda çapraz direnç gelişimi ve direncin stabilitesini incelemişlerdir. Abamectin'e karşı en yüksek direnç oranı 342 kat olarak bulunmuştur. Vassiliou ve Kitsis [11] Kıbrıs adasında yaptıkları çalışmada *T. urticae*'nin 5 arazi popülasyonunda abamectin, acrinathrin, fenazaquin, pirimiphosmethyl ve bifenazate direncini araştırmışlardır. Abamectin, acrinathrin ve fenazaquin için en yüksek direnç değerleri sırasıyla 3822 kat, 903 kat ve 310 kat olarak bulunmuştur. Pirimiphosmethyl ve bifenazate için ise direnç oranları sırasıyla 13.3-77.4 ve 2.7-24.4 kat arasında değişen oranlarda tespit edilmiştir. Yorulmaz ve Kocaman [12] Isparta ili kesme çiçek seralarından topladıkları *T. urticae* popülasyonlarında abamectine karşı 43.53-246.23

kat direnç belirlemişlerdir. Ayrıca esteraz enzim aktivitesi sonuçlarına göre abamectin direnciyle esteraz enziminin ilişkili olabileceğini bildirmişlerdir. Yalçın vd. [13] yaptıkları çalışmada *T. urticae*'nin ergin denemelerinde abamectin için 2.39–7.86 kat direnç bulmuşlardır. Arazi popülasyonlarının esteraz ve GST enzim aktiviteleri sırayla 7.72–10.69 mOD min⁻¹ mg⁻¹ protein ve 5.92–7.56 mOD min⁻¹ mg⁻¹ protein olarak tespit edilmiştir. Çalışmamızda da literatürle benzer şekilde *T. urticae* popülasyonlarında abamectin direnci ve direnç ile bağlantılı olduğu düşünülen yüksek esteraz ve GST enzim aktiviteleri belirlenmiştir.

Direnç yönetimi stratejilerinin kırmızı örümceklerle mücadelede entegre mücadele programına dahil edilmesi mutlaka gereklidir. Kırmızı örümceklerde doğası gereği direnç gelişimini engellemek mümkün olmayacağından, direnç gelişimini yavaşlatıcı veya var olan direncin geri dönüşümünün sağlanacağı birtakım uygulamalar tavsiye edilmektedir. Bu amaçla yapılan kullanılan pestisitlerin farklı etki mekanizmasına sahip olanlarla rotasyona sokulması, farklı pestisitlerin bir arada kullanılarak rotasyona sinerjistik etki yaratılması ve ekim nöbeti gibi uygulamalarla biyolojik savaşım yöntemlerinin mücadele programına dahi ledilmesi gibi uygulamalar yapılabilmektedir [14]. Ancak bu tez çalışmasında elde edilen veriler ve literatürdeki kırmızı örümcek direnci ile ilgili yapılan çalışmalar göz önüne alındığında bu uygulamaların pratikte kullanımları yetersiz olduğu sonucuna varılmaktadır. Buradan hareketle direnç konusundaki çalışmaların yaygınlaştırılması, çeşitlendirilmesi ve özellikle üreticilerin bu konuda bilinçlendirilmesi gerektiği sonucuna varılmaktadır.

Teşekkür

Çalışmada kırmızı örümceklerin teşhisini yapan Prof. Dr. Sultan ÇOBANOĞLU'na teşekkür ederiz. FYL-2018-6056'lu Proje ile çalışmayı maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederiz. Bu çalışma ikinci yazarın yüksek lisan tezinden oluşmaktadır.

Kaynakça

- [1] Telatar, E., Türkmen, Ş., Teoman, Ö., 2002. Pamuk Borsalarında Oluşan Fiyatların Etkinliği. Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 17(2), 55-74.
- [2] ICAC, 2019. International Cotton Advisory Committee. <https://icac.org/> (Erişim Tarihi: 01.02.2019).
- [3] Bondada, B.R., Oosterhuis, D.M., Tugwell, N.P., Kim, K.S., 1995. Physiological and cytological

studies of two spotted spider mite, *Tetranychus urticae* K., injury in cotton. Southwestern Entomologist, 20(2), 171-180.

- [4] Wang, L., Wu, Y. 2007. Cross-resistance and Biochemical Mechanisms of Abamectin Resistance in the B-type *Bemisia tabaci*. Journal of Applied Entomology, 131, 98-103.
- [5] Rauch, N., Nauen, R. 2002. Spirodiclofen Resistance Risk Assessment in *Tetranychus urticae* (Acari: Tetranychidae): a Biochemical Approach. Pesticide Biochemistry and Physiology, 74(2), 91-101.
- [6] LeOra Software, 1987. POLO-PC: a user's guide to probit or logit analysis.
- [7] Bradford, M. M. 1976. A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-dye Binding. Analytical Biochemistry, 72(1-2), 248-254
- [8] Van Leeuwen, T., Vontas, J., Tsagkarakou, A., Dermauw, W., Tirry, L., 2010. Acaricide resistance mechanisms in the two-spotted spider mite *Tetranychus urticae* and other important Acari: a review. Insect biochemistry and molecular biology, 40(8), 563-572.
- [9] Stumpf, N., Nauen, R. 2002. Biochemical Markers Linked to Abamectin Resistance in *Tetranychus urticae* (Acari: Tetranychidae). Pesticide Biochemistry and Physiology, 72(2), 111-121.
- [10] Sato, M.E., Silva, M.Z.D., Raga, A., Souza Filho, M.F.D., 2005. Abamectin resistance in *Tetranychus urticae* Koch (Acari: Tetranychidae): selection, cross-resistance and stability of resistance. Neotropical Entomology, 34(6), 991-998.
- [11] Vassiliou, V.A., Kitsis, P., 2013. Acaricide resistance in *Tetranychus urticae* (Acari: Tetranychidae) populations from Cyprus. Journal of economic entomology, 106(4), 1848-1854.
- [12] Salman, S. Y., Kocaman, T., 2017. *Tetranychus urticae* Koch (Acari: Tetranychidae)'nin karanfil popülasyonlarında abamectin ve spirodiclofen'e karşı duyarlılık düzeyleri. Türkiye Entomoloji Bülteni, 7(2), 135-142.
- [13] Yalçın, K., Döker, İ., Kazak, C., 2018. Acaricide resistance in *Tetranychus urticae* red form (Acari: Tetranychidae) collected from strawberry in southern Turkey: Bioassay and biochemical studies1. Systematic and Applied Acarology, 23(12), 2279-2288.
- [14] Sparks, T. C., Nauen, R. 2015. IRAC: Mode of Action Classification and Insecticide Resistance Management. Pesticide Biochemistry and Physiology, 121, 122-128.

***Genea lobulata*, A New Hypogeous Ascomycete Record for Turkish Mycobiota**

Osman BERBER¹, Yasin UZUN², Abdullah KAYA^{2*}

¹Karaman Provincial Directorate of Agriculture and Forestry, 70100, Karaman

²Karamanoğlu Mehmetbey University, Kâmil Özdağ Science Faculty, Department of Biology, 70100, Karaman

(Alınış / Received: 13.05.2019, Kabul / Accepted: 11.09.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Keywords

Biodiversity,
Hypogeous fungi,
Macrofungi,
New record,
Taksonomi

Abstract: The hypogeous ascomycete species *Genea lobulata* is given as new record for the mycobiota of Turkey based on the collections from Ulukışla district of Niğde province. General descriptive characteristics of the species is summarized, and macroscopic photographs of fresh specimens and microscopic images obtained from dried specimens were provided.

***Genea lobulata*, Türkiye Mikobiyotası İçin Yeni Bir Toprak Altı Askomiset Kaydı**

Anahtar Kelimeler

Biyocoşkitlilik,
Toprak altı mantarlar,
Makromantarlar,
Yeni kayıt,
Taksonomi

Özet: Toprakaltı askomiset türü olan *Genea lobulata* Niğde'nin Ulukışla ilçesinden toplanan örneklerle dayalı olarak Türkiye için yeni kayıt olarak verilmiştir. Türün genel betimleyici özellikleri özetlenmiş ve taze örneklerin makroskobik fotoğrafları ve kuru örneklerden elde edilen mikroskobik görüntüler verilmiştir.

1. Introduction

Genea Vittad. is a hypogeous ascomycete genus in the family Pyronemataceae [1]. It was first proposed by Carlo Vittadini [2] and considered as the type genus of the family Geneaceae until it was transferred to the Pyronemataceae on the basis of morphological and molecular evidence [3]. The members of the genus are characterized by hypogeous, subglobose to more or less lobed or irregular, apically orificed, hollow, simple or convolutedly chambered ascumata with a brownish to black and usually conspicuously verrucous surface; cylindrical or narrowly clavate, short-stipitate, 8-spored, indehiscent, inamyloid, thin-walled asci; cylindrical, septate and somewhat inflated paraphyses; and ellipsoid to subglobose, hyaline or pale yellowish ascospores with large, rounded or conical to crested warty ornaments [3-6].

Index fungorum (accessed on 5 May 2019) lists 39 conformed species of the genus, but only four of them, *Genea hispidula* Berk. ex Tul. & C. Tul., *G. klotzschii* Berk. & Broome, *G. sphaerica* Tul. & C. Tul. and *G. verrucosa* Vittad., have so far been reported from Turkey [7-9].

Here we present *G. lobulata* (Mor.-Arr., J.Gómez & Calonge) P.Alvarado & Mor.-Arr. as a new member of the genus in Turkey, based on the samples collected from Ulukışla district of Niğde province. According to

the current checklists [10, 11] on Turkish macromycota and the presented contributions about hypogeous taxa, after the publication of these checklists [12-14], *G. lobulata* has not been reported from Turkey before. The study aims to contribute to the mycobiota of Turkey.

2. Material and Method

Fruit bodies of *G. lobulata* were collected from Ulukışla district of Niğde province during field studies performed in 2018. They were photographed at their natural habitats and the observed ecologic and morphologic parameters related to fruit bodies were recorded. The samples were dried and prepared as fungarium materials, after they were transferred to the laboratory. Microscopic investigations are based on dry samples. Micromorphologic data were obtained by using a Nikon eclipse Ci trinocular light microscope and a DS-Fi2 digital camera, and photographed by a Nikon DS-L3 displaying apparatus. The samples were identified by comparing the obtained macro and micromorphologic data with Moreno-Arroyo et al. [15], Alvarado et al., [3, 6], and Kaounas et al., [16] The samples are kept at Karamanoğlu Mehmetbey University, Kâmil Özdağ Science Faculty, Department of Biology.

3. Results

Sytematic of the taxa is in accordance with speciesfungorum.org (accessed on 5 May 2019).

Ascomycota Caval.-Sm.

Pezizomycetes O.E. Erikss. & Winka

Pezizales J. Schröt.

Pyronemataceae Corda

Genea Vittad.

Genea lobulata (Mor.-Arr., J. Gómez & Calonge) P. Alvarado & Mor.-Arr.

Syn: [*Genea sphaerica* f. *lobulata* Mor.-Arr., J. Gómez & Calonge]

Macroscopic and microscopic features: Ascomata 15-35 mm in diameter, hypogeous, subglobose to lobed with an irregular apical opening. Peridium 350-450 μm in thickness and composed of two layers. External layer has a pseudoparenchymatic structure with a thickness of about 250-300 μm , and covered with black, polygonal flat warts, without peridial hairs. Inner pseudoparenchymatic layer of 150-200 μm wide tends to prosenchymatic structure towards the hymenium. Gleba consists of a large number of folds of the wall, with a cerebriform appearance. Hymenial surface brownish to dark-brownish or black, somewhat warty (Figure 1). Asci 195-220 \times 24-27 μm , cylindrical, eight-spored (Figure 2a,b). Paraphyses, cylindrical, septate, up to 8-10 μm , somewhat longer than asci (Figure 2c). Ascospores 24-29 \times 21-25 μm , subglobose to ellipsoid, densely ornamented with spiny warts or thorns of 1-2 μm high (Figure 2d,e).

Ecology: *Genea lobulata* was reported to grow under *Quercus ilex* L. and *Q. faginea* during winter, spring and summer [6, 15, 16].

Specimen examined: Niğde, Ulukışla, Yeniöldüz Village, in soil under *Quercus infectoria* Olivier, 37°27'N-34°23'E, 1600 m, 16.04.2018, O. Ber-167.

4. Discussion and Conclusion

Genea lobulata was added to the Turkish mycobiota as the fifth member of the genus *Genea*. General characteristics of the investigated Turkish collection are in agreement with those presented by Moreno-Arroyo et al. [15] and Kaounas et al. [16]. Both Moreno-Arroyo et al. [15] and Kaounas et al. [16] mentioned collections under *Q. ilex*, but our sample was collected under *Q. infectoria*.

Though Trappe et al. [5] mentions about this species to be a common one, *G. lobulata* was reported from several countries and seems to have a Mediterranean distribution [6, 15]. Until it was raised to species status by Alvarado et al. [6], it was regarded as a forma of *G. sphaerica* Tul. & C. Tul [16].



Figure 1. Ascocarps of *Genea lobulata*

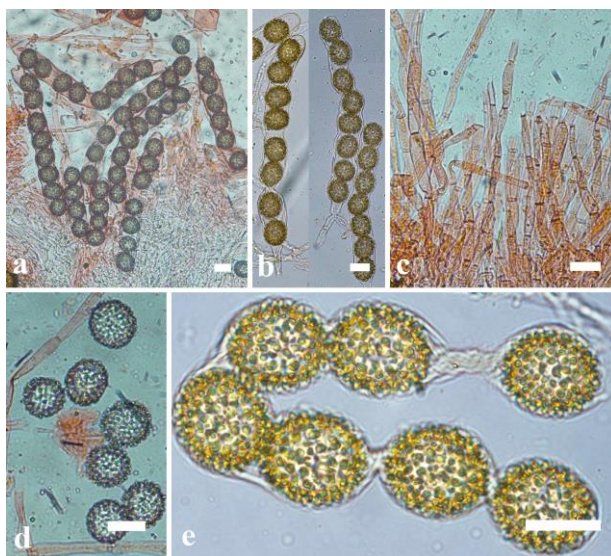


Figure 2. Asci and paraphyses (a), asci (b) paraphyses (c) and ascospores (d,e) of *Genea lobulata* (a,c,d in Congo-Red; b,e in Melzer)

Naturally *G. sphaerica* is the most similar species to *G. lobulata*. But the minutely warty external peridium, bigger, often irregularly lobed and generally not symmetric ascomata, spore ornaments of spiny-tuberculate warts instead of round warts, and growth of it only under *Quercus* L. spp., instead of *Carpinus* L., *Corlylus* L., *Fagus* L. and *Tilia* L., differs it from *G. sphaerica*. *Genea cephalonicae* Kaounas, Agnello & P. Alvarado and *Genea lespiaultii* Corda, also resemble *G. lobulata*. However *G. cephalonicae* differs from *G. lobulata* with spore ornamentation of rounded, truncated and rarely digitate longer warts of 3-5(-6) μm , and *G. lespiaultii* differs with its distinctive flat warty spore ornamentation [6].

References

- [1] Kirk, P.M., Cannon, P.F., Minter, D.W., Stalpers, J.A. 2008. Dictionary of the Fungi, 10th ed. CAB International, Wallingford.
- [2] Vittadini, C. 1831. Monographia Tuberacearum. Milano, Italia.
- [3] Alvarado, P., Cabero, J., Moreno, G., Bratek, Z., Van Vooren, N., Kaounas, V., Konstantinidis, G.,

- Agnello, C., Merenyi, Z., Smith, M.E., Vizzini, A., Trappe, J.M. 2016. Phylogenetic overview of the genus *Genea* (Pezizales, Ascomycota) with an emphasis on European taxa. *Mycologia*, 108(2), 441-456.
- [4] Pegler, D.N., Spooner, B.M., Young, T.W.K. 1993. British truffles, a revision of British hypogeous fungi. Royal Botanic Gardens, Kew, UK.
- [5] Trappe, J.M., Molina, R., Luoma, D.L., Cázares, E., Pilz, D., Smith, J.E., Castellano, M.A., Miller, S.L., Trappe, M.J. 2009. Diversity, Ecology, and Conservation of Truffle Fungi in Forests of the Pacific Northwest, United States Department of Agriculture, Portland, Oregon, USA.
- [6] Alvarado, P., Cabero, J., Moreno, G., Bratek, Z., Van Voren, N., Kaounas, V., Konstantinidis, G., Agnello, C., Merenyi, Z., Smith, M.E. 2014. Species diversity of *Genea* (Ascomycota, Pezizales) in Europe. *Ascomycete.org*, 6(3), 41-51.
- [7] Türkoğlu, A., Castellano, M.A. 2014. New records of some Ascomycete truffle fungi from Turkey. *Turkish Journal of Botany*, 38(2), 406-416.
- [8] Türkoğlu, A., Castellano, M.A., Trappe, J.M., Güngör Yaratankul, M. 2015. Turkish truffles I: 18 new records for Turkey. *Turkish Journal of Botany*, 39(2), 359-376.
- [9] Uzun, Y., Kaya, A., 2019. New Additions to Turkish Pezizales from the Eastern Black Sea Region. *Turkish Journal of Botany*, 43(2), 262-270.
- [10] Sesli, E., Denchev, C.M. 2014. Checklists of the myxomycetes, larger ascomycetes, and larger basidiomycetes in Turkey. 6th edn. Mycotaxon Checklists Online. (<http://www.mycotaxon.com/resources/checklists/sesli-v106-checklist.pdf>), 1-136.
- [11] Solak, M.H., Işıloğlu, M., Kalmış, E., Allı, H. 2015. Macrofungi of Turkey Checklist Volume-II. Üniversiteler Ofset, Bornova-İzmir.
- [12] Alkan, S., Aktaş, S., Kaşık, G. 2018. *Tuber* Species in Turkey and A New Locality for *Tuber aestivum*. Selçuk University Journal of Science Faculty, 44(1), 25-29.
- [13] Kaygusuz, O., Çolak, Ö.F., Matočec, N., Kušan, I. 2018. New data on Turkish hypogeous fungi. *Natura Croatia*, 27(2), 257-269.
- [14] Allı, H., Doğan, H.H., 2019. A new genus (*Balsamia*) addition for Turkish mycota. *The Journal of Fungus*, 10(1), 23-25.
- [15] Moreno-Arroyo, B., Gómez, J. Pulido, E. 2005. Tesoros de nuestro montes. Trufas de Andalucía. Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía, Córdoba.
- [16] Kaounas, V., Agnello, C., Alvarado, P. 2016. *Genea cephalonicae* sp. nov. (Ascomycota, Pezizales), a new hypogeous species from Greece. *Ascomycete.org*, 8(3), 105-110.

Türkiye’de Üniversiteye Yerleşme Başarısının Bootstrap Örnekleme Yöntemi Kullanılarak Yapılan Hiyerarşik Kümeleme Analizi ve İki Yönlü Kümeleme Analiziyle İncelenmesi

Tuğba TUĞ KAROĞLU*¹ , Hayrettin OKUT² 

¹Milli Eğitim Bakanlığı, İpekyolu İMKB Fen Lisesi, 65100, Van, Türkiye

²Kansas University, School of Medicine, Kansas, USA

(Alınış / Received: 26.03.2019, Kabul / Accepted: 11.10.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Bootstrap,
Hiyerarşik kümeleme,
İki yönlü kümeleme

Özet: Bu çalışmada ülkemizde üniversite giriş sınavlarındaki yerleşme başarısının; illerdeki okul sayısı, öğretmen sayısı, öğrenci sayısı, üniversite mezunu sayısı, işsizlik oranı, istihdam oranı gibi değişkenler yönünden incelenerek, R paket programı aracılığıyla hiyerarşik kümeleme analizi ile değerlendirilmesi yapılmıştır. Hiyerarşik kümeleme içerisindeki her küme için çoklu ölçekleme yoluyla bootstrap örnekleme için kullanılan bir *p- değeri* hesaplanmıştır. Bootstrap örnekleme yöntemi kullanılarak yapılan kümeleme analizi sonuçları 5000 bootstrap örneklemeden elde edilmiş olup ortalama değer kullanılmıştır. Çalışmada; 2010-2013 yılları arasında Türkiye’de 81 ilden lise öğrencilerinin üniversite sınavında yerleşme başarısı, TÜİK (Türkiye İstatistik Kurumu) ve ÖSYM (Öğrenci Seçme ve Yerleştirme Merkezi) arşivinden alınan verilere göre değerlendirilmiştir. İller ile değişkenler birlikte hiyerarşik kümelemede konumlanmıştır. İller plaka numaralarına göre kodlanmış, değişkenler de kısaltılarak kodlanarak grafik üzerinde gösterilmiştir. Araştırma sonucunda, ele alınan değişkenlerin üniversite başarısı üzerinde etkili olduğu anlaşılmış, özellikle Doğu Anadolu Bölgesinde yer alan illerin başarı oranları bakımdan kendi arasında, Marmara, Batı Ege ve Batı Akdeniz’de yer alan illerin ise kendi arasında gruplaşmış olduğu görülmüştür.

The Analysis of the Success of University Placement in Turkey with Hierarchical Cluster Analysis and Biclustering Analysis Done by Using Bootstrap Sampling Method

Keywords

Bootstrap,
Hierarchical cluster,
Biclustering

Abstract: In this study, the success in the university entrance exam has been observed in regard to the number of schools in the provinces, the teachers, the graduates, the students, rate of unemployment and employment rate. Evaluation has been made by using R package Programme (pvclust library) with hierarchical clustering analysis by years. A *p- value* used for bootstrap sampling via multiple scaling has been calculated for each cluster in hierarchical clustering. Calculated *p- value* shows how clustering is supported by the available data. The clustering analysis results which were done by using sampling methods have been obtained by 5000 bootstrap samples and the average value has been used. In the study the success of the high school students from 81 cities in the university entrance exam between the years 2010 and 2013 is assessed by using the data taken from TUIK (Turkey Statistical Institute) and OSYM (Student Selection and Placement Center). The provinces are coded according to the license plate numbers and the variables are shown on the graphics by abbreviations. As a result of the research, it is understood that the included variables have significant effect on the success in the university entrance exams. Hierarchical clustering results depicted that the provinces within Eastern Anatolia clustered in the same cluster group. Likewise, the provinces of Marmara, Western Eagen and Southern Mediterranean regions clustered in the same cluster in term of similarities.

*İlgili yazar: tugkaroglu@hotmail.com

1. Giriş

Topluluk (*Ensemble*) sınıflandırma, önceden farklı sınıflandırıcılar tarafından elde edilen değerlerin bir araya getirilmesi ile bir sonuç üretilmesidir. Bu işlem yapılırken diğer sınıflandırıcılara belli ağırlık puanları verilerek hesaplama yapmaya çalışılır. Burada asıl problem farklı sınıflama algoritmalarını birleştirmek ve hangi oranların kullanılacağına karar vermektir. En büyük avantajı diğer yöntemlerin verilerini bir arada kullandığı için daha iyi değerler elde edebilmesidir [1]. Topluluk sınıflandırıcıları, son yıllarda önemli bir kullanım alanına sahip olmuştur. Özellikle tekil sınıflandırıcı yapılarında oluşan hataları minimum hale getirmek ve daha hızlı bir sınıflandırma algoritması sunması gibi özellikleri, topluluk sınıflandırıcıları bu konuma taşımıştır [2], [3].

Topluluk sınıflandırma yöntemlerinden biri olan ve Bootstrap ve Aggregation'ın kısaltılmış hali olan Torbalama (*Bagging*), orijinal veri setlerinden yeniden örneklendirilerek ortaya çıkarılan ve bootstrap tarafından farklı eğitim veri setleri tarafından eğitilen sınıflandırıcıları, en son elde edilen sonuçlar olarak bir araya getirir. Optimizasyon işlemi kullanılarak torbalama algoritmasının sadeleştirilmesiyle elde edilen en uygun bir topluluk modeli elde edilir. Temel sınıflandırıcıların doğruluğu ve çeşitliliğine göre en uygun (optimum) sınıflandırıcıların nasıl seçileceği belirlenir [4].

Oylama işlemindeki sınıflandırıcıları eğitmek için kullanılan Bootstrap yönteminde, veri setlerinin yetersizliğinin de göz önünde bulundurulması gerekir [5]. En yaygın kullanılan topluluk yöntemlerinden olan torbalama algoritması, bootstrap örnekleri tarafından topluluk sınıflandırıcılarını oluşturur ve farklı bootstrap örneklerini öğrenme seti olarak kullanarak sınıflandırmayı daha iyi hale getirir [6].

Kümeleme analizinde ise küme sayısı önceden bilinmemektedir. Kümeleme analizinde elde edilen kümelerin kendi aralarında olabildiğince farklı ve kendi içinde ise olabildiğince benzer olmaları beklenir [7].

Kümeleme analizinde tüm değişkenler üzerindeki gözlenen birey ya da nesnelerin ölçüm değerleri hesaplanarak, aralarındaki benzerlikler; korelasyon ölçüleri, uzaklık ölçüleri veya kategorik verilerin benzerlik ölçüleri kullanılır. Aynı küme içinde bulunan birey veya nesnelerin birbirine yakın olması ve farklı olan kümelerin de birbirine uzak olması kümeleme işleminin başarılı olduğunu gösterir [8].

Kümeleme yöntemleri, Hiyerarşik Kümeleme yöntemi ve Hiyerarşik olmayan kümeleme yöntemi olmak üzere ikiye ayrılır. Hiyerarşik Kümeleme Yöntemleri birimlerin benzerliklerini dikkate alarak; gözlemleri ya da değişkenleri kümelemek amacıyla

uygun uzaklık veya benzerlik ölçülerini dikkate alır [7,9]. Kümeleme analizi içerisinde en yaygın olarak kullanılan yöntem hiyerarşik (aşamalı) olan kümeleme yöntemidir. Aşamaların ve kümelenmenin kolay anlaşılabilmesi için ağaç diyagramı kullanımı yaygındır [10].

Hiyerarşik Kümeleme yönteminin bir alt tekniği olan ikili kümeleme yöntemi literatürde matris kümelemesi, eş kümeleme (*co-clustering*) veya blok kümeleme yöntemi olarak da adlandırılabilir [11,12,13]. Bu yöntemde çalışılan bir veri setinde hem örneklerin özellikleri hem de bileşenlerin genel nitelikleri de analiz edilir. Alt sınıflar içerisinde örnek kümelerin ve onların niteliklerinin eş zamanlı olarak bölümlenebilir. İkili kümeleme yönteminin temel mantığı veri matrisine dayalı olarak satır ve sütunların eş zamanlı olarak kümelenmesi işlemidir [14,15].

Ülkemizde üniversite yerleştirme sınavları lise öğrencileri için hayati önem taşıyan sınavlardır. İllerdeki öğretmen sayısı, öğrenci sayısı, okullaşma oranı, okuryazarlık oranı, işsizlik oranı, istihdam oranı gibi faktörler üniversite sınavlarında yerleşme başarısının ilden ile farklılık göstermesine neden olmaktadır. Bu çalışmanın amacı 2010-2013 yılları arasında Türkiye'de 81 ilde lise öğrencilerinin üniversiteye yerleşme başarısını TÜİK ve ÖSYM arşivinden alınan veriler üzerindeki değişimini, bootstrap örnekleme yöntemi kullanılarak yapılan hiyerarşik kümeleme analizi ve iki yönlü kümeleme analizi ile değerlendirmektir.

2. Materyal ve Metot

R paket programı kullanılarak (pvclust kütüphanesi) yıllara göre hiyerarşik kümeleme analizi ile değerlendirme yapılmıştır. Hiyerarşik kümeleme içerisindeki her küme için çoklu-ölçekleme yoluyla, bootstrap örnekleme için kullanılan bir *p- değeri* hesaplanmıştır. Hesaplanan *p- değerleri*, kümelemenin elde edilen veriler tarafından nasıl desteklendiğini belirtilmektedir. *p- değerleri* ve oluşturulan kümeler 5000 bootstrap örneklemeden elde edilerek ortalama değer kullanılmıştır.

Çalışmaya konu edilen veriler; TÜİK ve ÖSYM arşivinden 2010-2013 yılları arasında alınan Türkiye'de 81 ildeki öğrenci sayısı (OGCSAY), okullaşma oranı (OKLOR), okuma yazma bilmeyen sayısı (OKYAZBLMYN), okul sayısı (OKSAY), öğretmen sayısı (OGTSAY), işsizlik oranı (ISZOR), istihdam oranı (ISTHOR), üniversite mezunu sayısı (UNIMEZ), Yüksek Öğretim Sınavına giren öğrenci sayısı (YGSGIR), 180 ve üstü puan alıp üniversiteye yerleşen öğrenci sayısı (180USTYERSAY), 180 ve üstü puan alan öğrenci sayısı (180USTOGCSAY), 180 ve üstü puan öğrenci oranı (180USTOGCOR) olarak belirlenmiştir.

2.1. Bootstrap

LeoBreiman'ın sınıflama ve regresyon tahminlerinde doğruluğu arttırmak için kullanılan bir yöntem olan torbalama algoritması etkili ve aynı zamanda basit, topluluk temelli bir algoritmadır [16]. Torbalama, bootstrap kümelenmesini ifade etmekte olup, varyansı düşürmek için bootstrap örneklemini kullanan ve bazı tahmin edicilerin doğruluğunu artıran (sınıflandırma ve regresyonda kullanılabilir) bir tekniktir [17].

Bootstrap örnek temelli istatistiksel bir yöntemdir. Doğruluk tahmini için kullanılan yeniden örnekleme yöntemi olarak ifade edilen Bootstrap, küçük örneklem büyüklüğünü ele alır [18]. Bu yöntemde birçok (ayrışık olmayan) eğitim verisi, tek bir ana veri setinden yer değiştirerek rastgele çekilir. "N" örnekli bir veri setine yerine koyarak "N" örneklemin rastgele seçilmesiyle bir bootstrap eğitim veri seti oluşturulur. Her defasında bir örnek seçilir ve yeniden seçilen örneğin seçimi eşit olasılıklı şekilde gerçekleştirilir. Çekilen örnek, eğitim setine tekrar eklenir. Böylelikle bir eğitim setinde aynı örneğin birden fazla sayıda seçilme olasılığı olduğu gibi aynı zamanda örneğin hiç çekilmemesi de olasıdır. Bu durumda her bir örnek $1/N$ olasılıkla seçilir. Seçilmeme olasılığı ise;

$$\left(1 - \frac{1}{N}\right)^N \approx \exp(-1) \approx 0.368 \quad (1)$$

Şeklinde. Yani veri setlerinin % 36.8'i test setini oluştururken % 63.2'si de eğitim seti için elde edilir [18].

Güvenli bir modelin oluşturulabilmesi için eğitim ve test setlerinin seçimi çok önemlidir. Çünkü, eğer test seti, eğitim setini iyi temsil ederse, modelin performansının doğru tahminin elde edilmesi mümkün olur.

Hata tahminini elde etmek için kullanılan rastgele bootstrap örneklem sayısı "B" olmak üzere, örnekleme yöntemi B kez tekrarlanabilir ve bootstrap örneklemlerinin her biri modeli eğitmek için kullanılır. Modelin tahmin hatasını hesaplamak için elde edilen modeller, orijinal veri setine veya örnekleme dahil olmayan veriye uygulanarak, B defa tekrarlanır ve bootstrap hata tahmini örneklem üzerindeki ortalama tahmin hatası olarak elde edilir. Çalışmada hiyerarşik kümeleme analizi yapılırken iller kısaltma yapılarak kodlanmış olup iki yönlü kümeleme analizi yapılırken plaka numaralarına göre kodlanmıştır.

3. Bulgular

3.1. Yıllara göre illerin kümeleme analizine göre incelenmesi

R paket programı kullanılarak (pvclust kütüphanesi) yıllara göre hiyerarşik kümeleme analizi ile

değerlendirme yapılmıştır. Hiyerarşik kümeleme içerisindeki her küme için çoklu-ölçekleme yoluyla, bootstrap örnekleme için kullanılan bir p - değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan p - değerleri, kümelemenin eldeki veriler tarafından nasıl desteklendiğini belirtmektedir. Kullanılan pvclust kütüphanesi iki farklı p değeri verir ve bu değerleri, kümeleme grafikleri üzerinde kırmızı ve yeşil renklerle belirtilir. Kırmızı renk ile verilen p - değeri yaklaşık sapmasızlık (*Approximately Unbiased- AU*), yeşil renkte verilen p - değeri ise bootstrap olasılığı (*Bootstrap Probability- BP*) anlamına gelmektedir. Kümelemenin doğruluğunu belirlemede yaklaşık sapmasızlığı ifade eden (kırmızı renkli) p - değeri göz önünde bulundurulur.

Bootstrap örnekleme yöntemi kullanılarak yapılmış kümeleme analizi sonuçları sunulmuştur (Şekil 1, Şekil 2, Şekil 3, Şekil 4). Söz konusu şekillerde, verilen p - değerleri ve oluşturulan kümeler 5000 bootstrap örneklemeden elde edilerek ortalama değer kullanılmıştır.

Hiyerarşik kümelemede 81 ile göre 2010-2013 yılları arasında inceleme yapıldığında öncelikle iki kümenin olduğu ve bunların da kendi arasında alt kümeler oluşturduğu görülmektedir (Şekil 1, Şekil 2, Şekil 3, Şekil 4). Örneğin 2010 yılında Iğdır, Diyarbakır, Adıyaman illerinin tek bir alt kümede bulunmasına ilişkin yaklaşık sapmasızlık değeri 100 iken (sıfır belirsizlik) bu illere Hakkari'nin de dahil olması durumunda yaklaşık sapmasızlık 96'ya inmiştir (Şekil 1). Benzer sonuç diğer alt ve üst kümelerde de gözlenmiştir. Örneğin 2011 yılında Kastamonu ve Ordu'nun tek bir kümede bulunmasına ilişkin yaklaşık sapmasızlık 99 iken (bir birim belirsizlik), bu illere Kars ve Ardahan'ın da dahil olması ile oluşacak kümelemede yaklaşık sapmasızlık 91'e inmiştir (Şekil 2). 2013 yılında ise Denizli ve Tekirdağ'ın tek kümedeki yaklaşık sapmasızlığı %99, Antalya'nın dahil oluşu ile %95, Edirne, Muğla, İstanbul, Yalova, Isparta, Aydın ve Balıkesir'in dahil olması ile de %90'a inmiştir (Şekil 4).

3.2. İki yönlü kümeleme analizi ile iller ve değişkenlerin birlikte değerlendirilmesi

Bu kısımda, iller ile değişkenlerin birlikte hiyerarşik kümelemede konumlandığı bilgisi verilmiştir. İller plaka numaralarına göre kodlanmış olup, değişkenler de kısaltılarak grafik üzerinde gösterilmiştir. İki yönlü kümeleme oluşturulmadan önce değişkenler yeniden ölçeklendirilerek birimlerden bağımsız hale getirilmiştir. İki yönlü kümelemede koyu mavi ile gösterilen yerlerde negatif yönden, kırmızı olan bölgelerde ise pozitif yönden oluşan alt kümeler sergilenmektedir. Burada dikkat çeken kısım, dört yılda da İstanbul'un diğer illerden ayrı bir grup oluşturması ve okuma yazma bilmeyen sayısı, öğrenci sayısı, öğretmen sayısı, üniversite mezunu sayısı, öğrenci sayısı, YGS'ye giren öğrenci sayısı, 180 ve

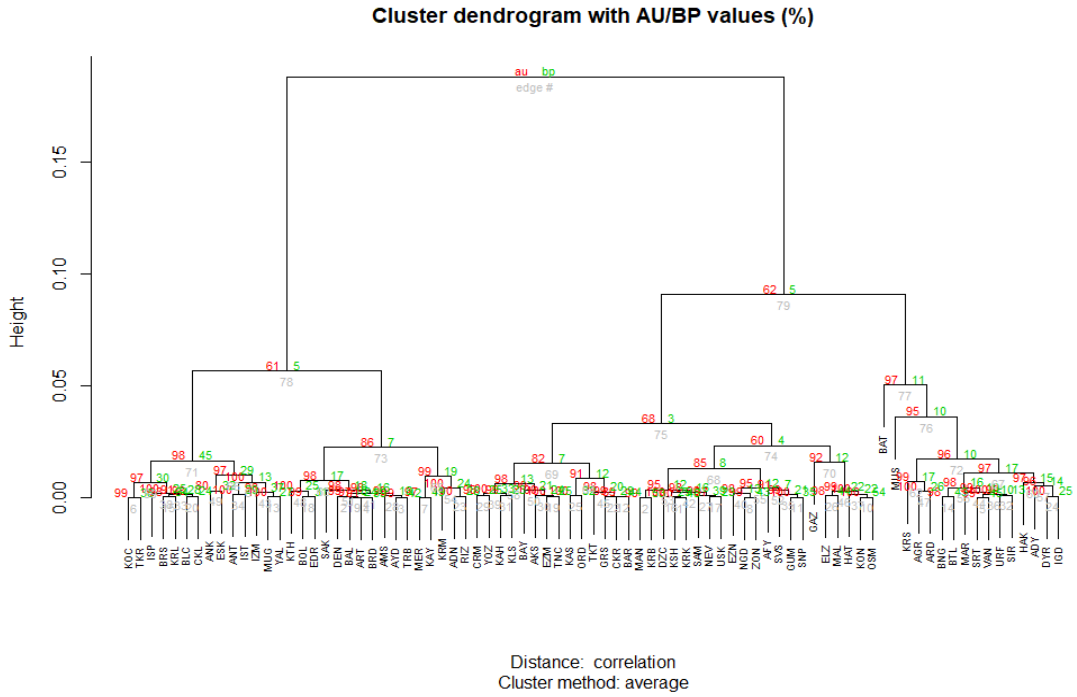
üstü puan olarak üniversiteye yerleşen öğrenci sayısı ve okur yazar sayısı ile pozitif yönde ortak bir özellik göstermesidir. Yine Ankara ve İzmir için de aynı değişkenlerin İstanbul kadar pozitif yönde ortak özellik taşımasa dahi belirgin bir şekilde pozitif ortak özellik taşıdığı görülmüştür (Şekil 5, Şekil 6, Şekil 7, Şekil 8).

2011 yılında İstihdam oranı bakımından Diyarbakır ve Urfa, Okullaşma oranı bakımında Van ve Ağrı negatif yönde ortak özellik gösterirken, Balıkesir öğretmen sayısı ve okul sayısı ile pozitif yönde bir ortak özellik göstermiştir (Şekil 6).

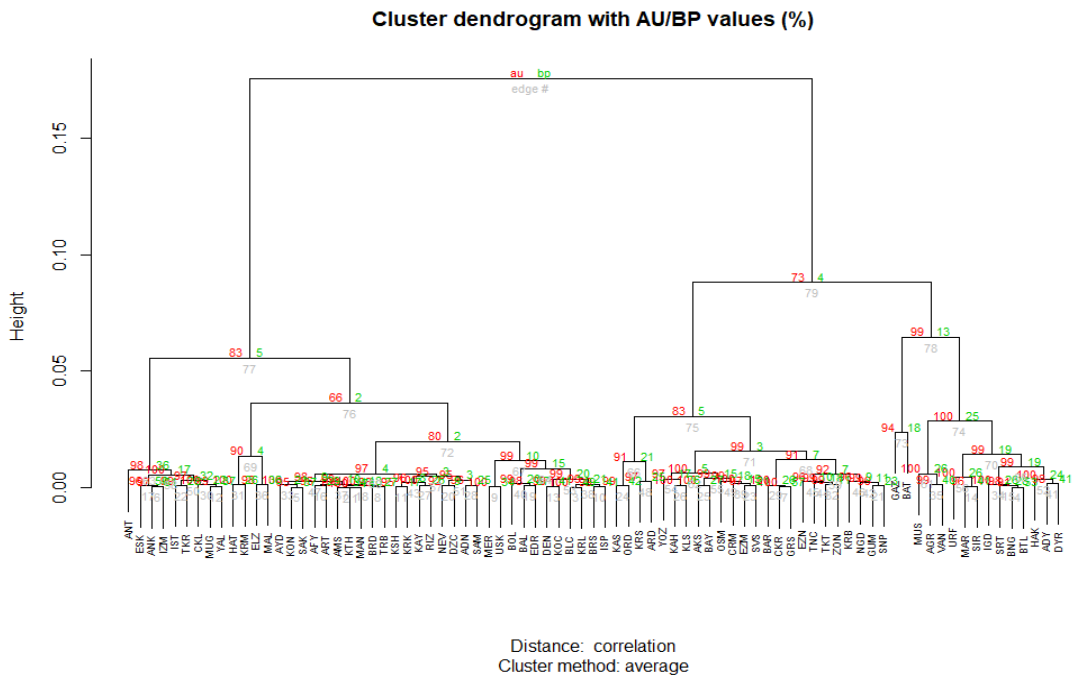
2012 yılında Batman, Siirt, Kahramanmaraş, Elazığ illeri işsizlik oranı ile pozitif yönde, istihdam oranı ile negatif yönde bir ortak özellik göstermiştir (Şekil 7).

Okullaşma oranı ile Rize, Kütahya ve Yalova 2013 yılında pozitif yönde, Muş, Hakkari ve Bitlis ise negatif yönde ortak özellik göstermiştir (Şekil 8).

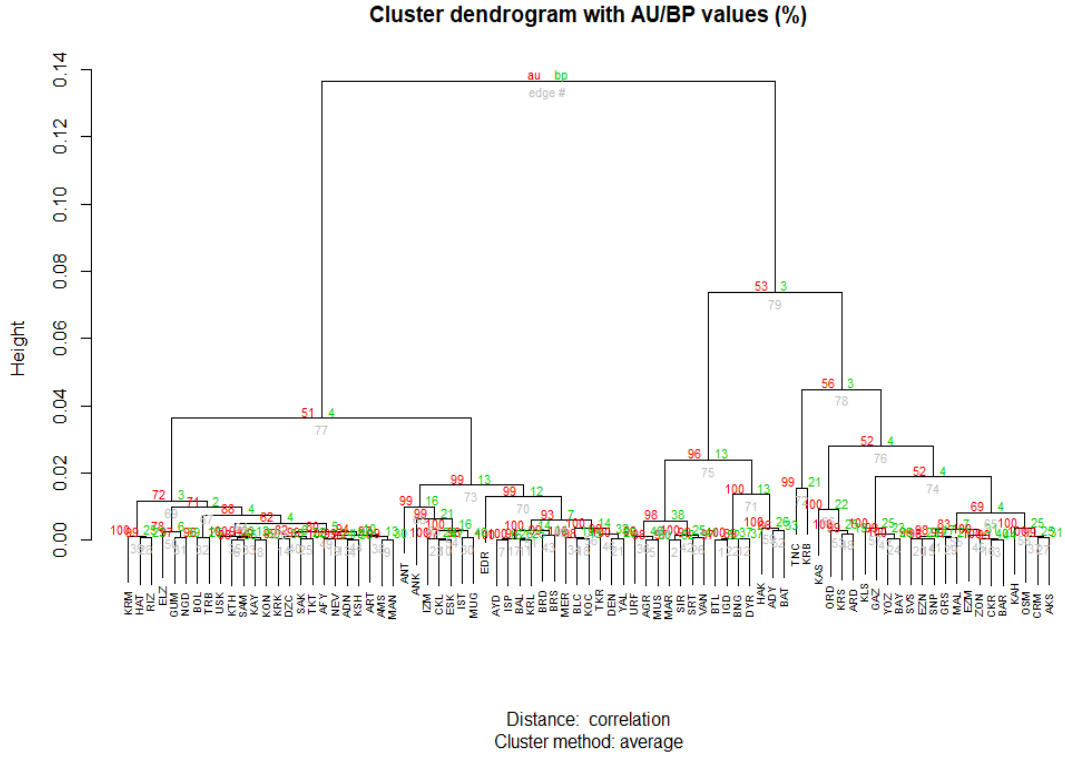
2010-2013 yılları birlikte incelendiğinde en yoğun İstanbul olmak üzere sırasıyla Ankara ve İzmir, okul sayısı, öğretmen sayısı, üniversite mezunu sayısı, öğrenci sayısı ile pozitif yönde ortak özelliğe sahiptir. Bu illeri Bursa, Konya, Adana ve Mersin izlemektedir (Şekil 5, Şekil 6, Şekil 7, Şekil 8).



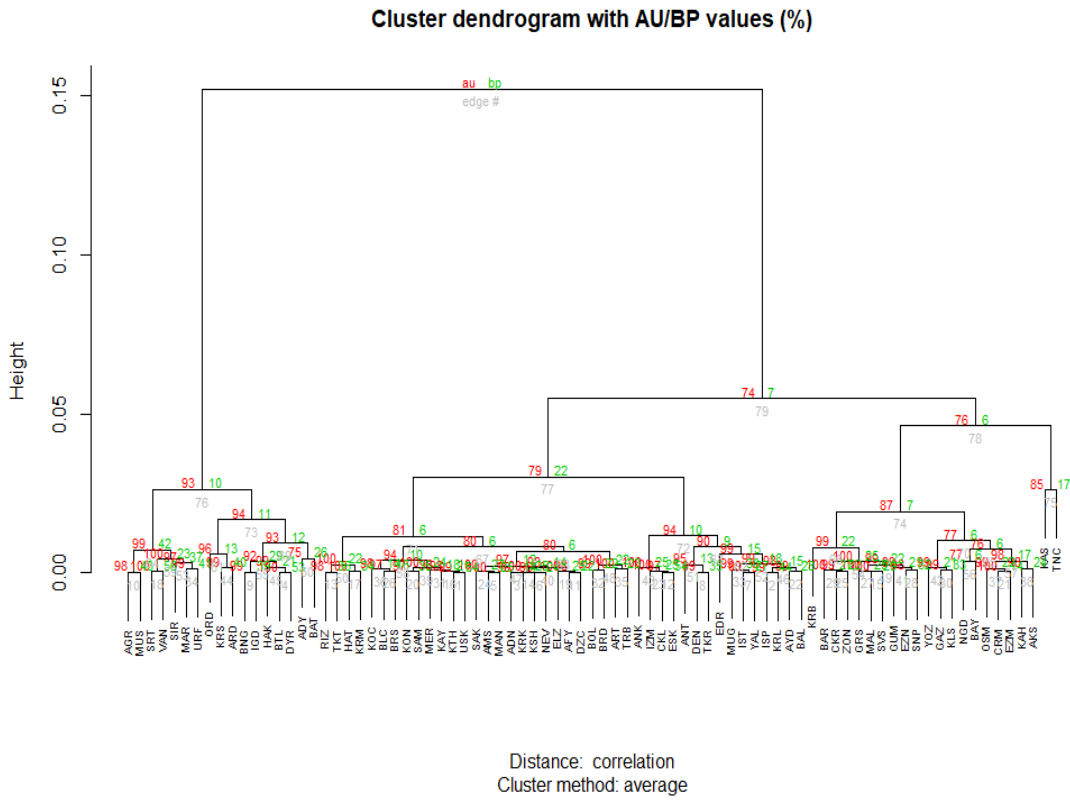
Şekil 1. 2010 yılına ait iller arasındaki kümeleme analizi sonuçları



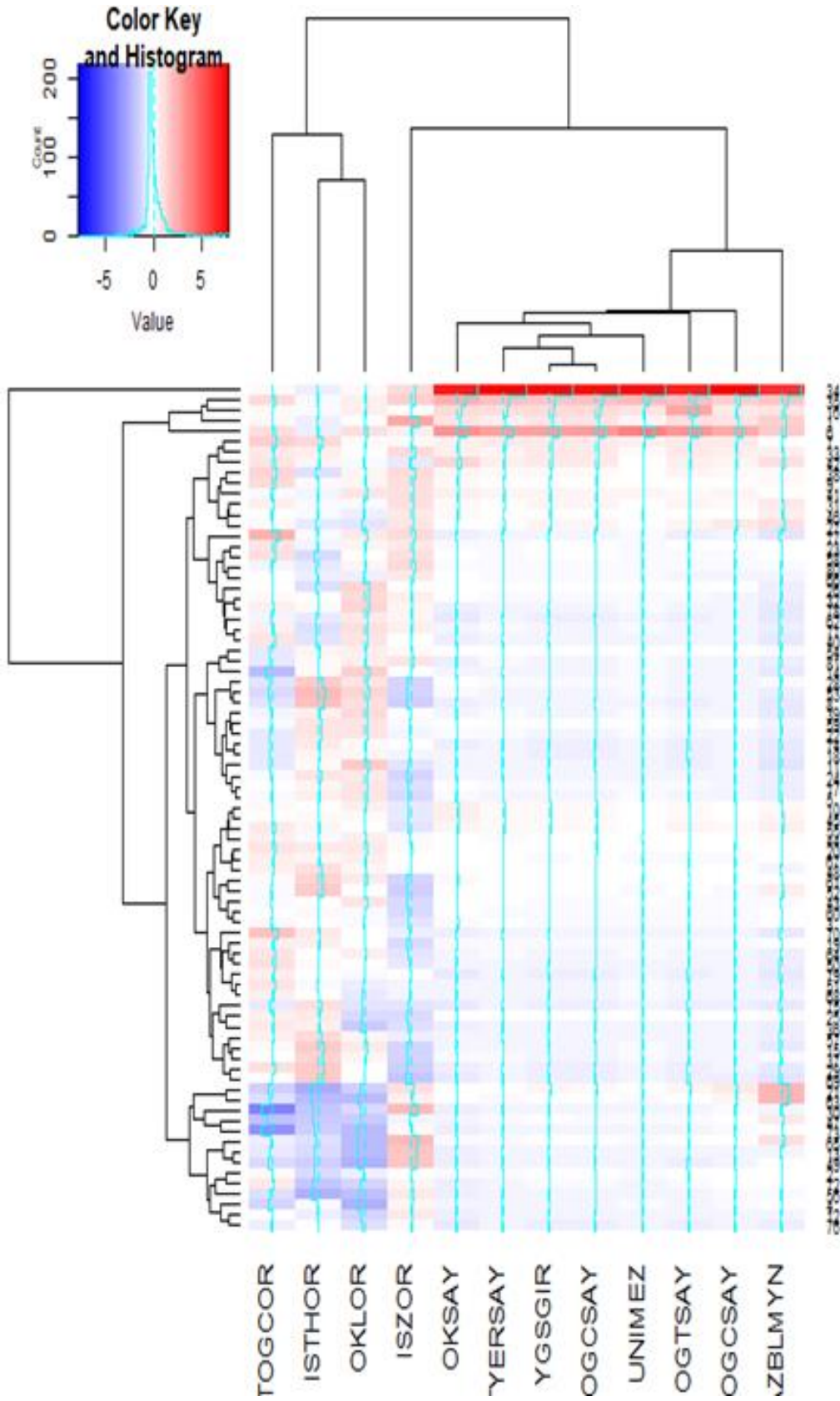
Şekil 2. 2011 yılına ait iller arasındaki kümeleme analizi sonuçları



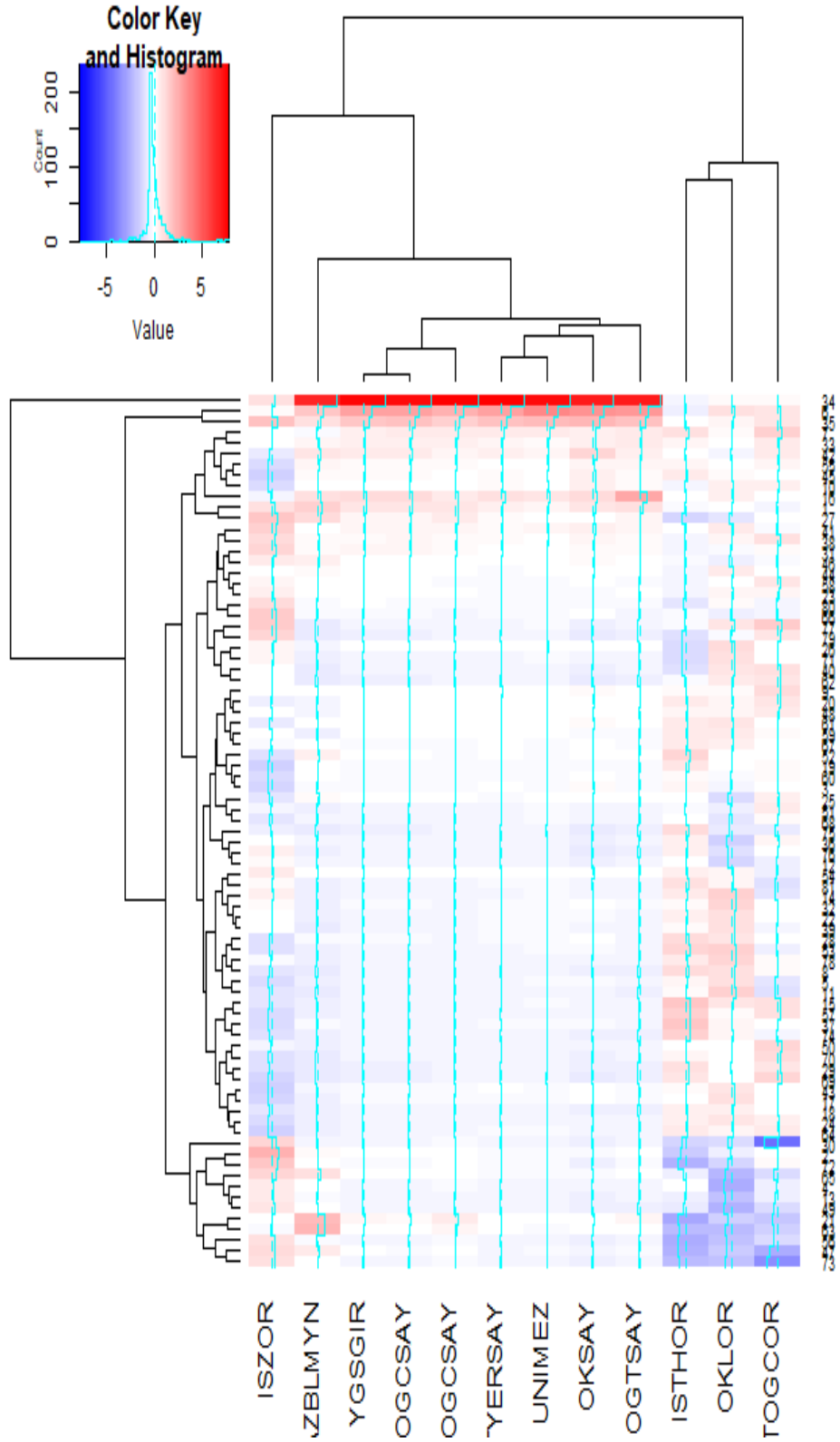
Şekil 3. 2012 yılına ait iller arasındaki kümeleme analizi sonuçları



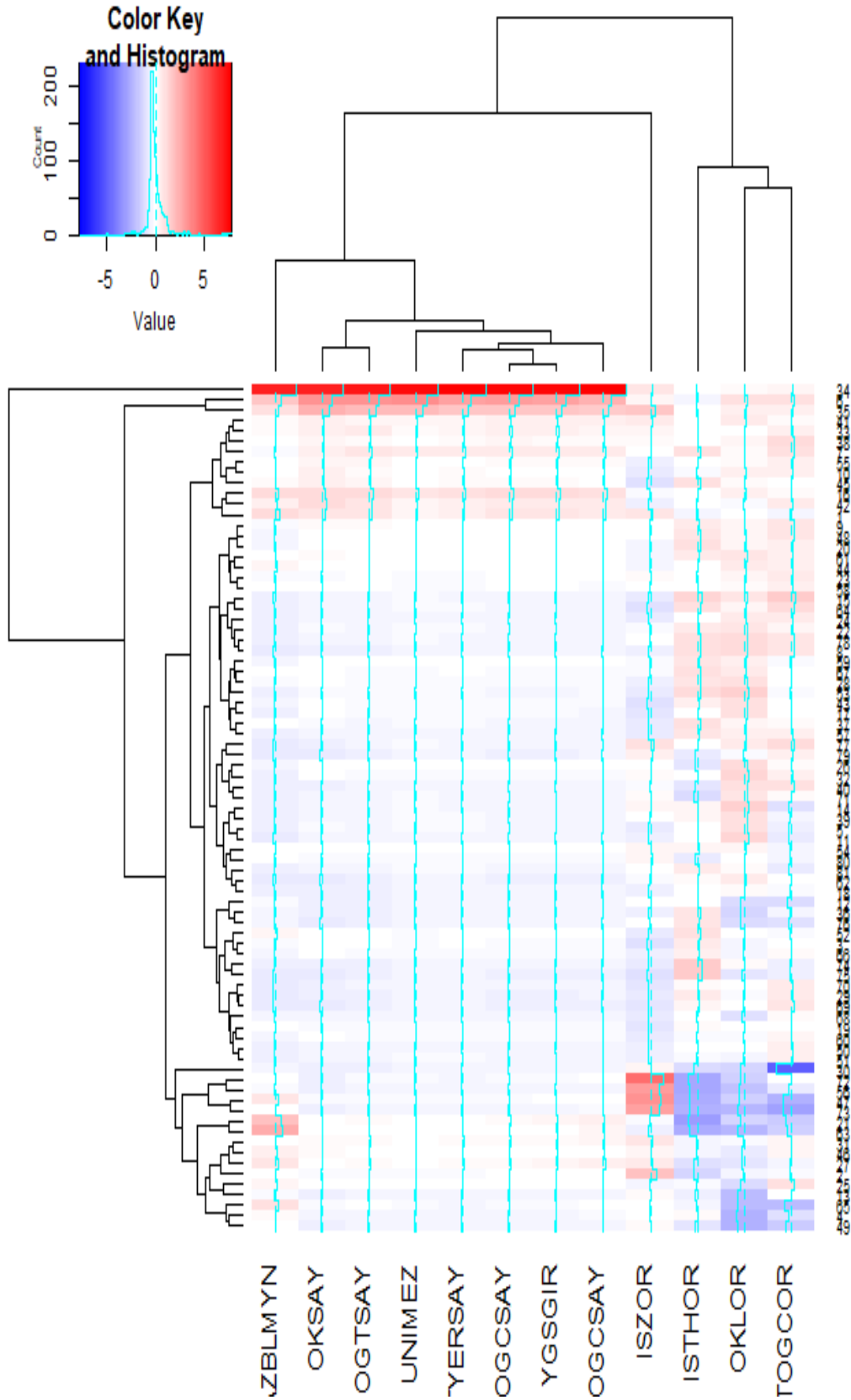
Şekil 4. 2013 yılına ait iller arasındaki kümeleme analizi sonuçları



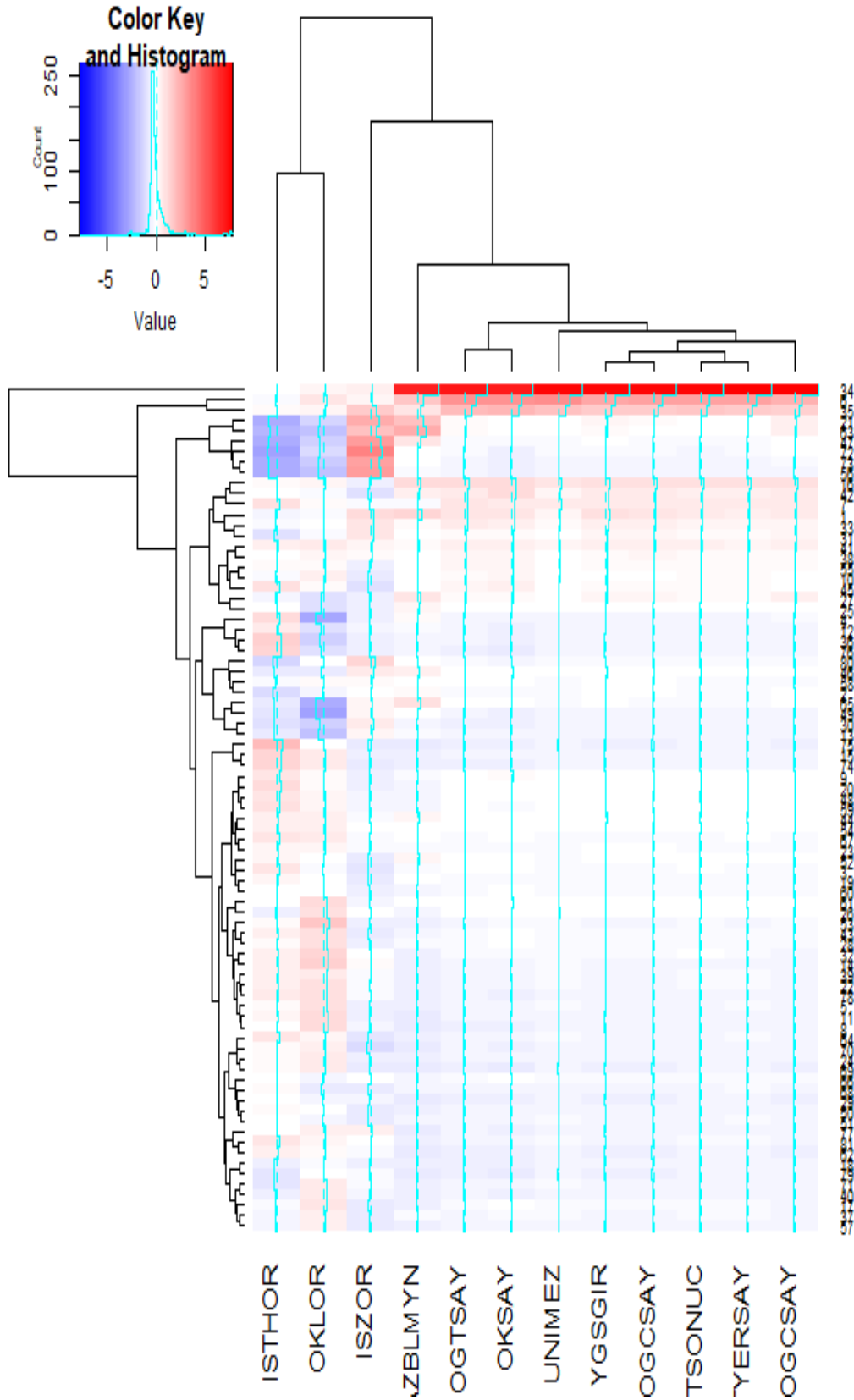
Şekil 5. 2010 yılına ait iller ve değişkenler arasında iki yönlü kümeleme analizi sonuçları



Şekil 6. 2011 yılına ait iller ve değişkenler arasında iki yönlü kümeleme analizi sonuçları



Şekil 7. 2012 yılına ait iller ve değişkenler arasında iki yönlü kümeleme analizi sonuçları



Şekil 8. 2013 yılına ait iller ve değişkenler arasında iki yönlü kümeleme analizi sonuçları

4. Tartışma ve Sonuç

Hiyerarşik kümelemede 81 ile göre 2010-2013 yılları arasında inceleme yapıldığında ilk bakışta alt kümelerde yaklaşık sapmasızlık değerlerinin çok yüksek olduğu, üst kümelere ilerledikçe bu değerler daha da düştüğü görülmektedir. Başka bir anlatımla, alt küme oluşturmada belirsizliğin daha az olduğu, birçok alt kümeyi bir araya getirip daha büyük bir küme oluşturmada belirsizliğin arttığı sonucuna varılmaktadır. Örneğin 2010 yılında Iğdır, Diyarbakır, Adıyaman illerinin tek bir alt kümede bulunmasına ilişkin yaklaşık sapmasızlık değeri 100 iken (sıfır belirsizlik) bu illere Hakkari'nin de dahil olması durumunda yaklaşık sapmasızlık 96'ya inmiştir. Benzer sonuç diğer alt ve üst kümelerde de gözlenmiştir. Örneğin Kocaeli ve Tekirdağ'ın tek bir kümede bulunmasına ilişkin yaklaşık sapmasızlık 99 iken (bir birim belirsizlik), bu illere Isparta, Bursa ve Kırklareli'nin de dahil olması ile oluşacak kümelemede yaklaşık sapmasızlık 97'ye inmiştir (Şekil 1).

Bütün yıllar tek tek ele alınıp kendi aralarında karşılaştırıldığında başarı oranı ve diğer değişkenler bakımından illerin oluşturdukları alt ve üst kümelerin birbirinden çok da farklı olmadığı görülmektedir. Örneğin; 2010 yılında Batman diğerlerinden kısmen farklılık gösterse de Kars, Ağrı, Ardahan, Bingöl, Bitlis, Mardin, Siirt, Van, Şanlıurfa, Şırnak, Hakkari, Adıyaman, Diyarbakır ve Iğdır ortak özellik taşıyıp benzer özellikler göstererek, ortak bir grupta yer alarak kümelendirirken, Kocaeli ve Tekirdağ, Ankara ile Eskişehir ve Muğla ile Yalova kendi arasında benzer özellik göstererek kümelendiği görülür (Şekil 1).

2011 yılına bakıldığında Nevşehir ve Düzce, Adana ile Samsun arasında benzer özellikler bulunmakta ve bu iki grup kendi arasında da yine benzer özellikler taşımaktadır. 2010 yılına benzer şekilde 2011 yılında da Antalya, Eskişehir-Ankara-İzmir, İstanbul-Tekirdağ, Çanakkale-Muğla-Yalova grupları da ortak özellikleri olan şehirler arasındadır (Şekil 2).

2012 ve 2013 yıllarına bakıldığında da diğer yıllara göre çok belirgin bir değişikliğin olmadığı görülmektedir (Şekil 3, Şekil 4).

Burada en çok dikkat çeken Doğu Anadolu'da yer alan illerin başarı oranları bakımından kendi arasında, Marmara, Batı Ege ve Batı Akdeniz'de yer alan illerin ise kendi arasında gruplaşmış olmasıdır. İç Anadolu ile Orta ve Doğu Karadeniz'de bulunan iller ile Gaziantep, Malatya ve Elazığ arasında öğrencilerin başarı oranı bakımından ortak özellikler sergilemiş olmalarıdır (Şekil 1, Şekil 2, Şekil 3, Şekil 4).

İki yönlü kümeleme analizi sonuçlarına göre, 2010-2013 yılları bir arada incelendiğinde özellikle Iğdır, Bingöl, Siirt, Batman, Muş, Bitlis, Van, Hakkari ve

Urfa'nın; okullaşma oranı, istihdam oranı ve YGS'de 180 ve üstü puan alan öğrenci oranı değişkenleri üzerinde özellikle negatif yönde ortak bir özellik oluşturduğu saptanmıştır (Şekil 5, Şekil 6, Şekil 7, Şekil 8).

Örneğin 2013 yılına ait tablo incelendiğinde; okul sayısı ve öğretmen sayısı değişkenlerinin İstanbul, Ankara, İzmir, Konya, Bursa ve Antalya'da pozitif yönde ortak bir özellik oluşturduğu görülmektedir (Şekil 8).

Dikkat çeken bir başka durum ise okullaşma oranı değişkeninin dört yılda da özellikle Artvin, Bilecik, Amasya, Karabük, Kırklareli, Giresun ve Rize'de pozitif yönde ortak özellik göstermiş olmasıdır. Bununla birlikte aynı değişken Şanlıurfa, Siirt, Ağrı, Van, Muş, Hakkari ve Bitlis illeri için negatif yönde ortak özellik gösterme eğiliminde olmuştur.

Sonuç olarak; bu çalışma ile lisede okuyan öğrenciler için hayati önem niteliği taşıyan üniversite yerleştirme sınavlarındaki başarının; illerdeki öğretmen sayısı, okullaşma oranı, okul sayısı, ilde yaşayan üniversite mezunu sayısı gibi faktörlere ve aynı zamanda işsizlik oranı, istihdam oranı gibi demografik değişkenlere göre değişiklik gösterdiği görülmüştür.

Kaynakça

- [1] Augusty, S. M., Izudheen, S. 2013. Ensemble Classifiers A Survey: Evaluation of Ensemble classifiers and data level methods to deal with imbalanced data problem in protein- protein interactions. Review of Bioinformatics and Biometrics, 2(1): 1-9.
- [2] Lee, S. L.A., Kouzani, A. Z., Hu, E. J. 2010. Random forest based lungnodule classification aided by clustering. Computerized Medical Imaging and Graphics, 34: 535-542.
- [3] Tartar, A., Kılıç, N., Akan, A. 2013. Bagging support vector machine approaches for pulmonary nodule detection. IEEE International Conference on Control, Decision and Information Technologies. Tunisia, 47-50.
- [4] Zeng, X. D., Chao, S., Wang, F. 2010. Optimization of Bagging Classifiers Based on SBCB Algorithm. Proceedings of the ninth International Conference on Machine Learning and Cybernetics. 11-14 July 2010, Qingdao. 262-267.
- [5] Hsu, K. W. 2013. Weight-Adjusted Bagging of classification algorithms sensitive to missing values. International Journal of Information and Education Technology, 3 (5) : 560-566.
- [6] Biggio, B., Corona, I., Fumera, G., Giacinto, G., Roli, F., 2011. Bagging Classifiers for Fighting Poisoning Attacks in Adversarial Classification

- Tasks. Springer Verlag Berlin Heidelberg,350-359.
- [7] Alpar, R. 2011. Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistiksel Yöntemler. Detay Yayıncılık, 3. Baskı, Ankara.
- [8] Suner A., Çelikoğlu, C.C. 2010. Toplum Tabanlı Bir Çalışmada Çoklu Uygunluk Analizi ve Kümeleme Analizi ile Sağlık Kurumu Seçimi. Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 25(2) : 43-55.
- [9] Özdamar, K., 2002. Paket programlar ile istatistiksel veri analizi, Kaan Yayınları, 4. Baskı, Eskişehir.
- [10] Anderberg, M. R. 1973. Cluster Analysis for Applications, Academic Press, New York.
- [11] Govaert, G., Nadif, M. 2008. Block clustering with Bernoulli mixture models: Comparison of different approaches. Computational Statistics and Data Analysis, 52 (6), 3233–3245.
- [12] Govaert, G., Nadif, M. 2013. Co-clustering: Models, algorithms and applications. ISTE, Wiley.
- [13] Van Mechelen I, Bock H.H., De Boeck P. 2004. Two-mode clustering methods: A structured overview, Statistical Methods in Medical Research, 13 (5), 363–94.
- [14] Zhao, H., Liew, A.W.C., Xie, X., Yan, H. 2007. A new geometric biclustering algorithm based on the Hough transform for analysis of large-scale microarray data, J.Theor. Biol. 251, 264–74.
- [15] Zhao, H., Chan, K.L., Cheng, L.M., Hong, Y. 2009. A probabilistic relaxation labeling framework for reducing the noise effect in geometric biclustering of gene expression data, Pattern Recognite, 42 (11), 2578–2588.
- [16] Coşgun, E., Limdi, N.A., Duarte C.W. 2011. High dimensional pharmacogenetic prediction of a continuous trait using machine learning techniques with application to warfarin dose prediction in African American. Bioinformatics, 27(10): 1384-1389.
- [17] Breiman, L., 1996. Bagging predictors. Machine Learning, 24(2):123-140.
- [18] Efron, B., Tibshirani, R. 1993. An Introduction to the Bootstrap. Chapman and Hall. London. 430.

Olea europaea L. Polenlerinin Aydın, Manisa ve Muğla Atmosferindeki Dağılımları

Ulaş UĞUZ*^{ORCID}, Aykut GÜVENSEN^{ORCID}

Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 35040, İzmir, Türkiye

(Alınış / Received: 14.05.2019, Kabul / Accepted: 11.10.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Zeytin,
Atmosferik parametreler,
Polen

Özet: Bu çalışmada zeytin ağaçlarının geniş yayılış gösterdiği Aydın, Manisa ve Muğla atmosferlerindeki *Olea europaea* L. polenlerinin dağılımları incelenmiştir. Volumetrik yöntem ile 2014-2016 yılları arasında gerçekleştirilen çalışmada bu taksona ait polenlerin yıllık değişimleri ve polen sezonu üzerinde meteorolojik faktörlerin etkisi incelendi. İki yıllık çalışma süresince zeytin polenlerine en fazla rastlanan ilin Aydın olduğu görüldü. Bu şehirde zeytin polenlerinin atmosferde kaydedilen tüm polenlerin %20.92'sini oluşturduğu ve baskın taksonlar içerisinde ilk sırada yer aldığı belirlendi. Bununla beraber, zeytin polenleri Manisa ve Muğla'da sırasıyla %15.55 ve %7.16 ile üçüncü sırada yer aldı. Bu bitkinin polenleri tüm bölgelerde en fazla Mayıs ayında kaydedildi, ancak esas polen dönemlerinin çalışılan iller ve yıllar arasındaki meteorolojik değişimlerin etkisiyle farklılıklar gösterdiği görüldü. Diğer taraftan bu taksona ait günlük polen sayıları, meteorolojik faktörlerle korale edildi ve günlük ortalama sıcaklık (°C), günlük toplam yağış (mm) ve günlük ortalama nisbi nem (%) ile günlük polen sayıları arasında Spearman korelasyon testine göre anlamlı sonuçlar bulundu ($p < 0.01$, $p < 0.05$).

The Distribution of *Olea europaea* L. Pollen in the Atmospheres of Aydın, Manisa and Muğla

Keywords

Olive,
Atmospheric parameters,
Pollen

Abstract: In this study, the distribution of *Olea europaea* L. pollens in the atmospheres of Aydın, Manisa and Muğla, where the olive trees are widespread were investigated. Accordance with the volumetric method, the annual changes of pollen from this taxon and the effect of meteorological factors on the pollen season were investigated between 2014-2016. Aydın is the province with the highest number of olive pollen in the atmosphere during two years study period. Olive pollen in this city accounted for 20.92% of all pollens recorded in the atmosphere and ranked first among the dominant taxa. However in Manisa and Muğla olive pollen ranked third with 15.55% and 7.16% respectively. Highest olive pollen counts were dedected in May in all regions but it was observed that the main pollen seasons differed by the effects of meteorological changes between the provinces and the years. On the other hand daily pollen counts belonging to this taxon were correlated with the meteorological parameters and significant results were determined between daily pollen count and daily average temperature (°C), total precipitation (mm) and daily average relative humidity (%) according to the Spearman correlation test ($p < 0.01$, $p < 0.05$).

1. Giriş

Havada bulunan ve solunum yoluyla alerjik semptomlara neden olan aeroallerjenlerin başında polenler gelmektedir. Rüzgar ile tozlaşan bitkilerin polenleri atmosferde uzun mesafeler taşınabilir ve disseminasyon sezonunun süreci iklim ve vejetasyona bağlı olarak yöresel farklılıklar göstermektedir [1]. Bu nedenle farklı bölgelere ait

atmosferik polen verileri klinisyenler ve alerji hastalarının saman nezlesi semptomlarını çok daha iyi yönetebilmeleri açısından önem taşımaktadır [2]. Bununla beraber atmosferdeki polen konsantrasyonunun meteorolojik değişimlerden büyük ölçüde etkilendiği bilinmektedir [3,4] ve tüm dünyada olduğu gibi Türkiye'nin de farklı bölgelerinde değişik yöntemler kullanılarak yapılan çok sayıdaki aeropalinojik çalışmada, atmosferik

polenlerin tespit edilmesi ve meteorolojik faktörlerle ilişkileri açısından önemli veriler elde edilmiştir [5-10]. Aeropalinolojik çalışmalarda tanımlanan polenler genellikle ağaç, çayır ve yabani otsular olmak üzere üç grupta incelenmektedir. Ağaç polenleri içerisinde yer alan *Olea europaea* L. polenleri de önemli aeroallerjenlerden biri olarak gösterilmektedir [11].

Zeytin ağacı (*Olea europaea*) Akdeniz havzasında ekimi çok eski çağlara dayanan ve bu bölgedeki insanlar için ekonomik, sosyal ve kültürel anlamda oldukça önemli bir bitkidir [12]. Genellikle Akdeniz ikliminin hüküm sürdüğü yerlerde yayılış gösteren bu ağacın, ülkemizde iki varyetesi bulunmaktadır (var. *europaea* Zhukovsky ve var. *sylvestris* (Miller) Lehr.) [13]. Her iki varyete de Kuzey, Batı ve Güney Anadolu'da yayılış göstermektedir. Bunlardan *Olea europaea* var. *europaea*'nın zeytinyağı üretimi için geniş çaplı kültürü yapılmaktadır [14]. Türkiye dünyanın en iyi beş zeytinyağı üreticisinden biridir ve son on yıl içerisinde zeytin ağaçlarının sayısı %60, dikili alanların oranı %25 oranında artmıştır [15]. Türkiye'de zeytin üretimi açısından önemli bölgelerin başında Ege bölgesi gelmekte ve bunu Akdeniz ve Marmara bölgeleri takip etmektedir [16].

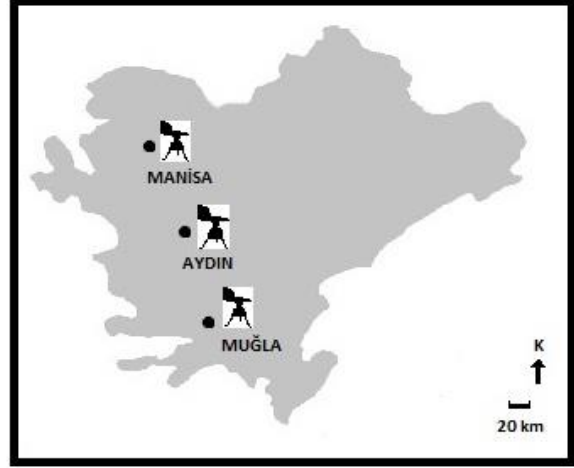
Olea europaea anemofil (rüzgarla tozlaşan) bir bitkidir [17] ve bu bitkinin polenleri, Akdeniz ülkelerinde hastalar ve doktorlar açısından önemli alerjik problemlere yol açmaktadır [18,19]. Bu ülkelerde yapılan bazı çalışmalarda bitkiye ait polenlerin alerjik reaksiyonlarda artışa sebep olduğu ve deri prick testlerinde polinosis hastalarının bu polenlere karşı duyarlılık gösterdiği saptanmıştır [1, 2,20]. Ülkemizde yapılan aeropalinolojik çalışmalarda özellikle Akdeniz ikliminin etkisindeki bölgelerde bu taksona ait polenler havada yüksek oranlarda tespit edilmiştir [21-24].

Bu çalışmada Ege Bölgesi ve Türkiye'nin zeytin ağaçlarının kapladığı alan bakımından ilk üç sırada yer alan Aydın, Manisa ve Muğla illerinde *Olea europaea* polenlerinin atmosferdeki dağılımının ortaya konması ve bu taksona ait atmosferdeki polen miktarının meteorolojik faktörlerle olan ilişkilerinin istatistiksel veriler ışığında değerlendirilmesi amaçlandı.

2. Materyal ve Metot

Çalışma kapsamında Manisa, Muğla ve Aydın illerinde 1 Şubat 2014- 1 Şubat 2016 tarihleri arasında 2 yıl süre ile atmosferik polen çalışmaları gerçekleştirildi (Şekil 1). Volumetrik yöntem ile gerçekleştirilen çalışmada Lanzoni VPPS 2010 model polen yakalama cihazları kullanıldı. Polen yakalama cihazları her şehirde etrafı hava akımlarına açık olan, yaklaşık 25 m yükseklikte, kesintisiz enerji kaynağına sahip ve şehri temsil eden noktalara yerleştirildi. Polen yakalama cihazları üzerinde bulunan ve tam devrini 1 haftada tamamlayan disk haftalık olarak değiştirildi.

Disk üzerinden alınan bantlar laboratuvara getirildi ve 7 eşit parçaya ayrılarak, her biri 1 günü temsil eden preparatlar hazırlandı. Polenlerin teşhis ve sayım işlemlerinde Olympus marka ışık mikroskobu ve 400X büyütme kullanıldı. Her bir preparattaki 48 mm boyundaki melineks bantın tamamı, tüm lamel alanı yukarıdan aşağıya doğru taranacak şekilde incelendi ve 1 güne karşılık gelen polen konsantrasyonları ortaya konuldu.



Şekil 1. Ege Bölgesi ve çalışmanın yapıldığı iller.

Atmosferik örnekleme ve sayım işlemleri Spanish Aerobiological Network (REA) tarafından tanımlanan metod ile yapılmış [25] ve 1 güne karşılık gelen polen konsantrasyonları belirlendi. Yıl içerisindeki esas polen döneminin (MPS) belirlenmesinde %95 metodu kullanıldı [26]. Buna göre esas polen döneminin başladığı gün 1 Şubat tarihi esas alınarak, yıllık toplam polen sayısının (annual pollen index, API) %2.5'e ulaştığı gün olup, bitiş tarihi ise %97.5'e ulaştığı gün olarak hesaplandı. Çalışılan şehirlere ait meteorolojik veriler Türkiye Meteorolojik Veri Arşiv Sistemi (TÜMAS)'ne aktarılan veriler üzerinden alındı. Çalışma dönemine ait saatlik ortalama sıcaklık (°C), saatlik nisbi ortalama nem (%), günlük toplam yağış (mm) ve saatlik ortalama rüzgar hızı ($m s^{-1}$) verileri sistem üzerinden kaydedildi. İstatistiksel analizlerde *Olea europaea* esas polen dönemlerine (main pollen season, MPS) ait günlük ortalama polen sayıları ile aynı günlere ait ortalama sıcaklık (°C), ortalama nisbi nem (%), toplam yağış (mm) ve ortalama rüzgar hızı ($m s^{-1}$) parametreleri korale edildi. İstatistiksel değerlendirmeler Spearman Korelasyon Testi ile SPSS 20 programı kullanılarak yapılmıştır.

3. Bulgular

Araştırmanın gerçekleştirildiği 2 yıllık süreçte Manisa ilinde 46 taksona ait toplam 17.201 polen/ m^3 adet polen tespit edildi. Bu taksonlar içerisinde *Olea europaea*, *Quercus* spp. ve *Pinaceae*'nin ardından polenlerine en fazla rastlanan üçüncü taksondur ve atmosferdeki toplam polen miktarının %15.55'ini oluşturmaktadır. Çalışmanın ilk yılında Manisa atmosferinde *O. europaea* polen miktarı 1743

polen/m³ adet kaydedildi ve polenlerine en fazla rastlanan takson olduğu saptandı. Bu yıl atmosferdeki toplam polenlerin %21.57'sini oluşturmaktadır. İkinci yıl ise 932 polen/m³ adet ve %10.22 ile polenlerine en fazla rastlanan dördüncü takson olarak belirlendi.

Çalışmanın ilk yılı Manisa atmosferinde *O. europaea* polenleri Nisan-Ağustos ayları arasında gözlemlendi ve en yüksek miktarı Mayıs ayında kaydedildi. İkinci yıl ise Mayıs-Eylül aylarında polenlerine rastlandı ve en yüksek miktarına yine Mayıs ayında kaydedildi. İlk yıl polen mevsimi 21 Nisan 2014-30 Ağustos 2014 tarihleri arasında gerçekleşmiş ve atmosferde 75 gün polenlerine rastlandı. En yüksek polen sayısı 19 Mayıs günü kaydedildi. İkinci yıl ise 02 Mayıs 2015-28 Eylül 2015 tarihleri arasında 88 gün polenlerine rastlandı ve en yüksek polen sayısı 16 Mayıs günü kaydedildi. Manisa atmosferinde *O. europaea* esas polen dönemi her iki yılda da 24 gün sürmüştür ve ilk yıl 02 Mayıs- 25 Mayıs tarihlerinde, ikinci yıl ise 14 Mayıs- 6 Haziran tarihleri arasında kaydedildi (Şekil 2).

Aydın ilinde iki yıllık çalışma süresince 46 taksona ait toplam 38451 polen/m³ adet polen tespit edildi. Bu polenlerin içerisinde *O. europaea* iki yıllık ortalama değerlere göre polenlerine en fazla rastlanan taksondur (%21.02). *O. europaea* polenleri toplam polen miktarının ilk yıl %26.04'ünü (5046 polen/m³), ikinci yıl ise %15.92'sini (3036 polen/m³) oluşturmaktadır. Zeytin polenleri ilk yıl 4 Nisan 2014- 31 Ağustos 2014 tarihleri arasında 108 gün görüldü ve esas polen dönemi 30 Nisan- 1 Haziran arasında 32 gün sürmüştür. İkinci yıl 25 Nisan 2015-31 Temmuz 2015 tarihleri arasında ve Eylül ayının 3 günü olmak üzere toplam 89 gün polenlerine rastlanmış ve esas polen dönemi 7 Mayıs- 4 Haziran tarihleri arasında 28 gün sürmüştür. Aydın atmosferinde bu taksona ait toplam polen miktarı ilk yıl 06 Mayıs'ta, ikinci yıl ise 20 Mayıs'ta kaydedildi (Şekil 2).

Muğla atmosferinde iki yıllık sürecin sonunda 48 taksona ait toplam 35517 polen/m³ adet polen tespit edildi. Bu süreçte ortalama değerlere göre *O. europaea*, Pinaceae ve *Quercus*'un ardından atmosferde polenlerine en fazla rastlanan takson olup ve tüm polenlerin %7.16'sını oluşturmaktadır. İlk yıl kaydedilen tüm taksonlar içerisinde % 6.11 (1251 polen/m³) ile üçüncü sırada, ikinci yıl ise % 8.59 (1291 polen/m³) ile dördüncü sırada yer almıştır. *O. europaea*'nın polenleri birinci yıl 07 Nisan 2014 - 30 Temmuz 2014 tarihleri arasında toplam 110 gün kaydedildi ve 26 Nisan günü 108 polen/m³ adet ile en fazla polenin görüldüğü gün olmuştur. İkinci yılda bu taksona ait polenler 04 Mayıs 2015 - 30 Temmuz 2015 tarihleri arasında toplam 55 gün gözlemlendi ve 24 Mayıs günü 154 polen/m³ adet ile en fazla polenin görüldüğü gün olmuştur. *O. europaea* için esas polen sezonu ilk yıl 22 Nisan - 29 Mayıs tarihleri arasında 38 gün, ikinci yıl ise 08 Mayıs - 05 Haziran tarihleri

arasında 29 gün sürmüştür. Muğla atmosferinde her iki yılda da zeytin polenlerinin en fazla tespit edildiği ay Mayıs'tır (Şekil 2).

4. Tartışma ve Sonuç

Günümüze kadar Ege Bölgesi'ndeki il merkezleri ve özellikle kıyı bölgelerdeki bazı ilçelerde farklı araştırmacılar tarafından gerek gravimetrik, gerekse volumetrik yöntemle aeropalinolojik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda özellikle Akdeniz ikliminin etkisi altındaki kıyı kesimlerde *O. europaea* polenlerinin atmosferdeki varlığı bölgedeki vejetasyona bağlı olarak oransal değişiklikler gösterse de, çoğunlukla polenlerine en fazla rastlanan taksonlar içerisinde üst sıralarda yer almıştır. Çalışmamızda Aydın ilinde polenlerine en fazla rastlanan takson iken, Muğla ve Manisa illerinde Pinaceae ve *Quercus*'un ardından polenleri en fazla kaydedilen üçüncü takson olduğu görüldü. Aydın ilinde *O. europaea* polen miktarının diğer iki ile oranla daha yüksek olması bölgedeki zeytin ağacı miktarı ile ilişkilendirilebilir. 2015 verilerine göre Aydın ilinde zeytin ağaçlarının kapladığı alan 154465 hektar iken, Manisa'da 97830, Muğla'da ise 94432 hektardır. Bölgedeki benzer çalışmaların bazılarında *O. europaea*, Denizli'de %11.35 ile en fazla polenlerine rastlanan üçüncü takson [22], Gemlik'te %18.19 ile ikinci takson [21], Kuşadası'nda %34.46 ile en yüksek polen sayısına sahip takson [23] ve Çeşme'de %12.51 ile polenleri en fazla kaydedilen ikinci takson [24] olmuştur.

Çalıştığımız bölgelerde zeytin polenlerinin genellikle sıcakların artmaya başladığı Nisan ve Mayıs aylarında görülmeye başladığı ve Temmuz-Ağustos aylarına kadar atmosferde izlenebildiği kaydedilmiştir. Bu bölgelerde zeytin polenlerinin havada görülmeye başladığı günler çalışılan istasyonlar arasında ve yıllara göre farklılıklar göstermiştir. Manisa ilinde ilk yıl 21 Nisan'da görülmeye başlayan zeytin polenleri, ikinci yıl ilk kez 2 Mayıs günü kaydedildi. Aydın'da ilk yıl 4 Nisan günü görülen polenler, ikinci yıl 25 Nisan'da, Muğla'da ise ilk yıl 7 Nisan'da görülmeye başlayan zeytin polenleri, ikinci yıl 4 Mayıs günü kaydedilmeye başlanmıştır. Yıllar arasında ve çalışma istasyonları arasında görülen bu farklılık büyük ölçüde bölgelerdeki meteorolojik faktörlerin farklılığından kaynaklanmaktadır.

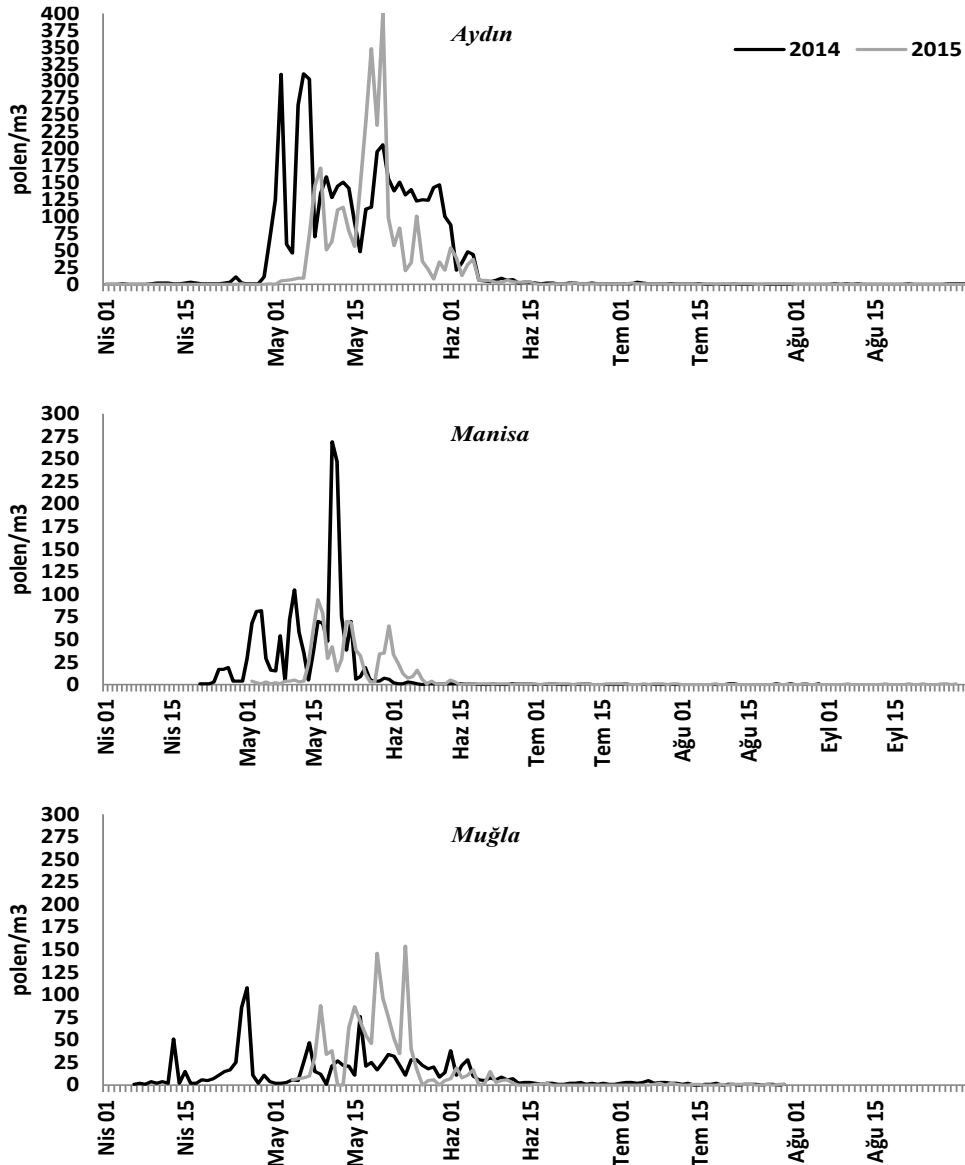
Sıcaklık değişimlerinin *O. europaea*'nın fenolojisi ve çiçeklenme tarihleri üzerinde önemli etkisi vardır [27]. Manisa'da ilk yıl Nisan ayında ortalama sıcaklık 16.42°C iken, ikinci yıl bu değer 13.86°C ölçülmüştür. Bununla beraber günlük sıcaklık ortalamalarına baktığımızda ilk yıl Nisan ayının sonlarına doğru sıcaklıkların arttığı ve birkaç gün 20°C'nin üzerinde ölçüldüğü görülmektedir. İkinci yılın Nisan ayında sıcaklıkların ilk yıla oranla daha düşük seyrettiği ve sıcaklıkların yükselişinin Mayıs ayı başlarında olduğu kaydedildi. Benzer şekilde Aydın ilinde ilk yılın Nisan ayında ortalama sıcaklık 18.27°C iken ikinci yıl 17°C

ölçülmüştür. Günlük değerler incelendiğinde ilk yıl kısa süreli görülen yağışlara karşın ortalama sıcaklıklar ikinci yıla oranla daha yüksek seyretmiştir. Bununla beraber ikinci yıl Nisan ayının ilk yarısı daha fazla yağışlı gün kaydedildi ve ortalama sıcaklıkların özellikle ayın son günlerinde artışa geçtiği görülmektedir. Muğla'da Nisan ayı ortalama sıcaklığı ilk yıl 13.07°C ölçülürken, ikinci yıl 11.94°C ölçülmüş ve bu yıl günlük sıcaklık ortalamaları Mayıs ayından itibaren artış göstermiştir. Tüm istasyonlarda polen sezonu içerisinde görülen kısa süreli yağışlar, yıkanma etkisinden dolayı atmosferdeki polen miktarlarında kısa süreli düşümlere neden olmuştur (Tablo 1). Malaga (İspanya) atmosferinde yapılan bir çalışmada elde edilen benzer sonuçlarda *O. europaea* polen dağılımı üzerinde sıcaklık ve güneşlenme süresinin pozitif etkisi olduğu ve polen sezonu içerisindeki kısa süreli yağışların anlık yıkanma etkisi gösterdiği rapor edilmiştir [28].

Meteorolojik faktörlerin etkisi çalışma bölgelerindeki zeytin polenlerinin atmosferde görülmeye başladığı tarih ve dağılımı kadar, esas polen dönemi üzerinde

de etkili olmuştur. Her üç çalışma bölgesinde de *O. europaea* esas polen döneminin başlangıcı Nisan sonu- Mayıs başında gerçekleşmektedir. Bununla beraber ilk yıl esas polen döneminin ikinci yıla oranla daha erken başladığı kaydedildi. Polinasyon döneminin başladığı Nisan ayının sıcaklık ortalamaları incelendiğinde tüm illerde ilk yıl kaydedilen ortalama sıcaklıkların ikinci yıla oranla daha yüksek olduğu tespit edildi.

Çalışma süresince meteorolojik faktörlerin zeytin polenlerinin atmosferdeki dağılımı üzerindeki etkileri istatistiksel olarak incelendi. Elde edilen sonuçlara göre ortalama sıcaklık ile toplam polen sayısı arasındaki ilişki Aydın ve Muğla illerindeki ikinci çalışma yılında anlamlı bulundu. Bununla birlikte ikinci yıl ortalama nem ile toplam polen sayısı arasında her üç ilde de negatif ilişki kaydedildi. Toplam yağışın negatif etkisi ise Muğla ilinde ikinci yıl yapılan çalışma için anlamlı bulunmuştur. Ortalama rüzgar hızı ile toplam polen sayısı arasında anlamlı bir ilişki her üç İl'de de kaydedilmemiştir (Tablo 2).



Şekil 2. Aydın, Manisa ve Muğla atmosferindeki polenlerin günlük dağılımı.

Tablo 1. Meteorolojik parametrelerin aylık ortalama değerleri.

	Sıcaklık (°C)					
	Manisa		Muğla		Aydın	
	2014	2015	2014	2015	2014	2015
Mart	12.27	10.82	10.1	9.05	14.34	13.3
Nisan	16.42	13.86	13.07	11.94	18.27	17
Mayıs	20.62	21.66	17.83	19.81	23.03	24
Haziran	24.26	23.78	22.46	21.75	27.73	26.3
Temmuz	29.48	29.1	26.2	28.5	30.22	32
Ağustos	29.58	28.66	29.34	26.62	31.25	29.07
	Yağış (mm)					
	Manisa		Muğla		Aydın	
	2014	2015	2014	2015	2014	2015
Mart	3.21	2.41	6.7	6.35	2.06	3.3
Nisan	5.44	1.08	2.28	0.84	2.54	0.94
Mayıs	1.08	1.74	3.08	2.87	0.48	3.2
Haziran	1.96	1.83	1.52	1.96	1.72	0.29
Temmuz	0.26	0.01	1.87	0.78	0	0.1
Ağustos	0.49	2.4	0.24	1.6	0	0
	Nem (%)					
	Manisa		Muğla		Aydın	
	2014	2015	2014	2015	2014	2015
Mart	64.19	72.38	70.07	76.54	58.29	67
Nisan	61.23	56.95	70.58	58.85	55.03	50.1
Mayıs	56.24	51.63	66.2	57.17	49.50	54
Haziran	54.49	58.34	55.08	58.11	42.94	51.8
Temmuz	41.69	42.39	47.28	41.9	41.83	42.21
Ağustos	45.79	48.94	41.19	46.61	42.72	53.1
	Rüzgar Hızı (m s ⁻¹)					
	Manisa		Muğla		Aydın	
	2014	2015	2014	2015	2014	2015
Mart	0.62	0.51	0.67	0.62	0.61	0.6
Nisan	0.62	0.65	0.59	0.78	0.61	0.64
Mayıs	0.67	0.62	0.66	0.69	0.67	0.6
Haziran	0.59	0.54	0.67	0.7	0.70	0.6
Temmuz	0.78	0.74	0.79	0.73	0.76	0.67
Ağustos	0.63	1.44	0.81	1.62	0.73	1.35

Tablo 3. Ege Bölgesi'nin farklı şehirlerinde yapılan aeropalinolojik çalışmalar.

	Örnekleme metodu	Polen miktarı (polen/m ³ -cm ²)	Polen miktarı (%)	En yüksek görüldüğü ay	Baskın taksonlar içerisindeki sırası	Referans
Aydın	V	8082	20.92	Mayıs	1	
Manisa	V	2675	15.55	Mayıs	3	
Muğla	V	2542	7.16	Mayıs	3	
İzmir (1.60 m)*	G	240	5.3	Temmuz	4	[31]
İzmir (20 m)*	G	276	4.4	Temmuz	5	[31]
Denizli	V	1359	11.35	Haziran	3	[22]
Afyon*	G	30	0.21	Mayıs-Haziran		[32]
Kütahya*	G	141	2.29	Mayıs	8	[33]
Uşak*	G	20	0,37	Mayıs		[34]
Bodrum	V	2136	9.04	Mayıs	4	[35]
Buca 1.60m(İzmir)*	G	86	3.4	Mayıs	6	[36]
Buca 20m(İzmir)*	G	65	1.9	Mayıs	5	[36]
Çeşme	V	1614	12.51	Mayıs	2	[24]
Didim	G	1610	9.19	Mayıs	3	[37]
Fethiye	G	456	3.20	Mayıs	5	[38]
Köyceğiz	G	687	3.91	Mayıs	7	[39]
Kuşadası	G	4473	34.46	Mayıs	1	[23]

* Polen miktarları Oleaceae familyası olarak değerlendirilmiştir.

Tablo 2. Günlük ortalama meteorolojik değerler ile günlük polen miktarları arasındaki Spearman korelasyon analizi.

		Spearman Korelasyon Analizi			
		Ort. Sıcaklık	Ort. Nem	Toplam Yağış	Ort. Rüzgar Hızı
Aydın	2014	,093	,006	,259	-,047
	2015	,413*	-,388*	-,059	,285
Manisa	2014	-,051	,003	,139	-,336
	2015	,167	-,564**	-,317	-,048
Muğla	2014	,480	-,561	-,450	-,143
	2015	,449*	-,475*	-,470*	,368

**. Korelasyon 0.01 düzeyinde anlamlıdır.

*. Korelasyon 0.05 düzeyinde anlamlıdır.

Yıllık zeytin üretiminde iklimik koşullarla beraber *O. europaea* ağacı üzerindeki periyodisitesinde etkili olduğu bilinmektedir [29]. İki yıllık veriler incelendiğinde özellikle Aydın ve Manisa illerinde toplam *O. europaea* polen sayısının ikinci çalışma yılında ilk yıla oranla önemli bir düşüş gösterdiği kaydedilmiştir. Bu azalmada meteorolojik faktörlerdeki değişimlerin yanında bu taksonun gösterdiği periyodisitenin de etkili olabileceği düşünülmüştür.

Havadaki polen miktarının yoğunluğu duyarlılığı olan hastalardaki semptomların derecesini etkilemektedir [11]. Amerikan Astım Alerji Akademisi Ulusal Alerji Birimi tarafından belirlenen m³ havadaki eşik değerlere göre [30] *O. europaea* polenlerinin Manisa atmosferinde orta ve yüksek derecede risk oluşturduğu gün sayısı ilk yıl 25, ikinci yıl ise 18 gündür. Bu değer Aydın'da ilk yıl 37, ikinci yıl 29, Muğla'da ise ilk yıl 30, ikinci yıl 23 gün olarak belirlenmiştir.

Çalışmamızda elde ettiğimiz veriler ile Ege Bölgesi'nin farklı şehirlerinde yapılan benzer çalışmalar Tablo 3' te verilmiştir. Volumetrik ve gravimetrik yöntemlerle yapılan bu çalışmalarda *O. europaea* polen miktarı en yüksek oranda Kuşadası'nda yapılan çalışmada kaydedilmiştir. Bunun ardından Aydın ve Manisa, Ege Bölgesinde yapılan çalışmalarda atmosferinde en yüksek zeytin poleni saptanan iller olmuştur.

Çalışmamızda kaydettiğimiz sonuçlarla benzer şekilde İzmir ve Denizli dışındaki tüm şehirlerde zeytin polenlerinin en fazla rastlandığı ay Mayıs olmuştur. Bununla beraber Kuşadası ve Aydın'da zeytin polenleri kaydedilen tüm polenler içerisinde ilk sırada yer almıştır. Bölgede yapılan diğer çalışmalar ışığında özellikle Aydın ve Manisa zeytin polenlerinin yüksek oranda kaydedildiği illerdir. Sonuç olarak iki yıllık çalışma süresince elde ettiğimiz veriler Aydın, Manisa ve Muğla illerinde *O. europaea* polenlerinin atmosferde en fazla polenlerine rastlanan taksonlar içerisinde üst sıralarda yer aldığını göstermiş ve her iki yılda da en yüksek polen sayısı Aydın ilinde kaydedildi. Her üç İl'de de atmosferde görülmeye başlama zamanları meteorolojik faktörlerin etkisiyle değişiklik gösterse de, genellikle Nisan-Ağustos aylarında atmosferde izlendiği ve en yüksek miktarın Mayıs ayında kaydedildiği belirlenmiştir. Meteorolojik veriler ve istatistiksel sonuçlar polen miktarı üzerinde ortalama sıcaklığın pozitif, ortalama nemin ise negatif etkisi olduğunu göstermiş, bölgede gerçekleşen bahar yağışlarında polen miktarının yıkanma etkisinden dolayı kısa süreli azalışlar gösterdiği belirlenmiştir. Tarımsal olarak önemli bir faaliyet olması yanında polenlerinin alerjik etkisinin yüksek olması, bu taksona ait polenlerin atmosferdeki miktarlarını ve polinizasyon dönemlerini duyarlı bireyler açısından önemli kılmaktadır. Elde ettiğimiz veriler bu illerde yaşayan ve bu bölgeleri ziyaret edecek olan duyarlı bireylerin günlük hayatlarını daha verimli bir şekilde planlayarak, yaşam kalitesini yükseltmesi açısından katkılar sağlayacaktır.

Teşekkür

Bu çalışmayı TBAG-113Z065 nolu proje kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a teşekkürü borç biliriz.

Kaynakça

- [1] D'Amato, G., Lobefalo, G. 1989. Allergenic pollens in the southern Mediterranean area. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 83(1), 116-122.
- [2] Subiza, J., Jerez, M., Jimenez, J.A., Narganes, M.J., Cabrera, M., Varela, S., Subiza, E. 1995. Allergenic pollen pollinosis in Madrid. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 96, 15-23.
- [3] Ribeiro, H., Cunha, M., Abreu, I. 2003. Airborne pollen concentration in the region of Braga, Portugal, and its relationship with meteorological parameters. *Aerobiologia*, 19, 21-27.
- [4] Vázquez, L.M., Galán, C., Domínguez-Vilches, E. 2003. Influence of meteorological parameters on olea pollen concentrations in Córdoba (South-western Spain). *International Journal of Biometeorology*, 48, 83-90.
- [5] Pınar, N.M., Sakıyan, N., Inceoglu, O., Kaplan, A. 1999. A One Year Aeropalynological Study at Ankara, Turkey. *Aerobiologia*, 15, 307-310.
- [6] Kaplan, A. 2004. Airborne Pollen Grains in Zonguldak, Turkey, 2001-2002. *Acta Botanica Sinica*, 46(6), 668-674.
- [7] Erkara, I.P., Pehlivan, S., Tokur, S. 2007. Concentrations of airborne pollen grains in Eskisehir City (Turkey). *Journal of Applied Biological Sciences*, 1(1), 33-42.
- [8] Çeter, T., Pınar, N.M., Güney, K., Yıldız, A., Aşçı, B., Smith, M. 2012. A 2-year Aeropalynological Survey of Allergenic Pollen in the Atmosphere of Kastamonu, Turkey. *Aerobiologia*, 28, 355-366.
- [9] Tosunoglu, A., Saatcioglu, G., Bekil, S., Malyer, H., Bicakci, A. 2018. Atmospheric pollen spectrum in Stone City, Mardin; the northern border of Mesopotamia/ SE- Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190, 635.
- [10] Uğuz, U., Güvensen, A., Şengonca Tort, N., Eşiz Dereboylu, A., Baran, P. 2018. Volumetric analysis of airborne pollen grains in the city of Uşak, Turkey. *Turkish Journal of Botany*, 42, 57-72.
- [11] Bıçakçı, A., Altunoğlu, M.K., Tosunoğlu, A., Çelenk, S., Canitez, Y., Malyer, H., Sapan, N. 2009. Türkiye'de Oleaceae familyasına ait allerjenik *Olea* (zeytin ağacı) ve *Fraxinus* (dişbudak ağacı) polenlerinin havadaki dağılımları. *Astım Alerji İmmünoloji*, 7, 133-146.
- [12] Loumou, A., Giourga, C. 2003. Olive groves: "The life and identity of the Mediterranean". *Agriculture and Human Values*, 20, 87-95.
- [13] Seçmen, Ö., Gemici, Y., Görk, G., Bekat, L., Leblebici, E. 1995. Tohumlu Bitkiler Sistematiği. Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 396 s.
- [14] Díaz de la Guardia, C., Alba, F., Trigo, M.M., Galán, C., Ruíz, L., Sabariego, S. 2003. Aerobiological analysis of *Olea europaea* L. pollen in different localities of southern Spain. *Grana*, 42, 234-243.
- [15] Atamer Balkan, B., Meral, S. 2017. Olive oil industry Dynamics. The 35th International Conference of the System Dynamics Society, 16-20 July, Cambridge, MA, USA, 2-26.
- [16] Sakar, E., Ünver, H. 2011. Türkiye'de zeytin yetiştiriciliğinin durumu ve ülkemizde yapılan bazı seleksiyon ve adaptasyon çalışmaları.

- Harran Journal of Agricultural and Food Science, 15(2), 19-25.
- [17] Galán, C., García-Mozo, H., Vázquez, L., Ruiz, L., Díaz de la Guardia, C., Domínguez Vilches, E. 2008. Modeling olive crop yield in Andalusia, Spain. *Agronomy Journal*, 100(1), 98-104.
- [18] Bousquet, J., Cour, P., Guerin, B., Michel, F.B. 1984. Allergy in the Mediterranean area I. Pollen counts and pollinosis of Montpellier. *Clinical Allergy*, 14, 249-258.
- [19] Bousquet, J., Guerin, B., Hewitt, B., Lim, S., Michel, F.B. 1985. Allergy in the Mediterranean area III. Cross reactivity among Oleaceae pollens. *Clinical Allergy*, 15, 439-448.
- [20] Gioulekas, D., Chatzigeorgiou, G., Lykogiannis, S., Papakosta, D., Mpalafoutis, C., Spiexsma, F.T.M. 1991. *Olea europea* 3-year pollen record in the area of Thessaloniki, Greece and its sensitizing significance. *Aerobiologia*, 7, 57-61.
- [21] Saatçioğlu, G., Tosunoğlu, A., Malyer, H., Bıçakçı, A. 2011. Airborne pollen grains of Gemlik (Bursa). *Asthma Allergy Immunology*, 9, 29-36.
- [22] Güvensen, A., Celik, A., Topuz, B., Ozturk, M. 2013. Analysis of airborne pollen grains in Denizli. *Turkish Journal of Botany*, 37, 74-84.
- [23] Tosunoglu, A., Yenigün, A., Bıçakçı, A., Eliaçık, K. 2013. Airborne pollen content of Kuşadası. *Turkish Journal of Botany*, 37, 297-305.
- [24] Uguz, U., Guvensen, A., Sengonca Tort, N. 2017. Annual and intradiurnal variation of dominant airborne pollen and the effects of meteorological factors in Çeşme (Izmir, Turkey). *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(10), 530.
- [25] Galán, C., Cariñanos, P., Alcázar, P., Dominguez-Vilches, E. 2007. Spanish Aerobiology Network (REA) Management and Quality Manual: Servicio de Publicaciones Universidad de Córdoba. ISBN 978-84-690-6353-8.
- [26] Andersen, T.B. 1991. A model to predict the beginning of the pollen season. *Grana*, 30, 269-275.
- [27] Bonofiglio, T., Orlandi, F., Sgromo, C., Romano, B., Fornaciari, M. 2009. Evidences of olive pollination date variations in relation to spring temperature trends. *Aerobiologia*, 25, 227-237.
- [28] Recio, M., Cabezudo, B., Trigo, M.M., Toro, F.J. 1996. *Olea europaea* pollen in the atmosphere of Malaga (S. Spain) and its relationship with meteorological parameters. *Grana*, 35, 308-313.
- [29] Engindeniz, S., Yercan, M., Adanacioğlu, H. 2010. The valuation of olive (*Olea europaea* L.) orchards: a case study for Turkey. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 16, 615-621.
- [30] American Academy of Allergy Asthma & Immunology 2019. Reading the chart. www.aaaai.org/global/nab-pollen-counts/reading-the-charts (Erişim tarihi: 14.05.2019).
- [31] Güvensen, A., Öztürk, M. 2003. Airborne pollen calendar of Izmir - Turkey. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, 10, 37-44.
- [32] Bıçakçı, A., Ergün, S., Tatlıdil, S., Malyer, H., Ozyurt, S., Akkaya, A., Sapan, N. 2002. Airborne pollen grains of Afyon, Turkey. *Acta Botanica Sinica*, 44(11), 1371-1375.
- [33] Bıçakçı, A., Benlioglu, O.N., Erdogan, D. 1999. Airborne pollen concentration in Kütahya. *Turkish Journal of Botany*, 23, 75-81.
- [34] Bıçakçı, A., Koc, R.D., Tatlıdil, S., Benlioglu, O.N. 2004. Analysis of airborne pollen fall in Uşak, Turkey. *Pakistan Journal of Botany*, 36(4), 711-717.
- [35] Tosunoglu, A., Bıçakçı, A. 2015. Seasonal and intradiurnal variation of airborne pollen concentrations in Bodrum, SW Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187, 167.
- [36] Güvensen, A., Öztürk, M. 2002. Airborne pollen calendar of Buca-İzmir, Turkey. *Aerobiologia*, 18, 229-237.
- [37] Bilişik, A., Yenigün, A., Bıçakçı, A., Eliaçık, K., Canitez, Y., Malyer, H., Sapan, N. 2008. An observation study of airborne pollen fall in Didim (SW Turkey): Years 2004-2005. *Aerobiologia*, 24, 61-66.
- [38] Bilişik, A., Bıçakçı, A., Malyer, H., Sapan, N. 2008. Analysis of airborne pollen spectrum in Fethiye-Muğla, Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 17, 640-646.
- [39] Tosunoglu, A., Bıçakçı, A., Malyer, H., Sapan, N. 2009. Airborne pollen fall in Köyceğiz specially protected area (SW Turkey). *Fresenius Environmental Bulletin*, 18(10), 1860-1865.

Flexible Beacon Design For 60 GHz Wireless Personal Area Networks

Tunçer Baykaş^{ID}

İstanbul Medipol University, Engineering Faculty, Department of Computer Engineering, 34810, İstanbul

(Alınış / Received: 23.02.2019, Kabul / Accepted: 19.09.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Keywords

60 GHz,
WPAN,
Interference,
Piconet controller

Abstract: In this paper we investigate the effect of different beaconing strategies for wireless personal area networks. Beacons are used by network coordinators to indicate the existence of the networks. A long beacon range protects the devices from interference of neighboring networks. Nevertheless increased protection reduces number of possible networks in an area and increases number of devices per network. We investigate the effect of the beacon range in terms of throughput in IEEE 802.15.3c based 60 GHz WPANs. Long range beacons enable %20 more, while allowing %40 less networks. throughput In addition we are suggesting a flexible beacon system which can adjust the piconet protection. In certain situations, flexible beaconing both increase the troughput of protected link and the total number of networks in the area.

60 GHz Kablosuz Kişisel Ağlar İçin Esnek Kılavuz İşaret Tasarımı

Anahtar Kelimeler

60 GHz,
Kişisel ağlar,
Girişim,
İşaret penceresi

Özet: Bu makalede farklı kılavuz işaret stratejilerinin kablosuz kişisel ağların başarımına olan etkisini incelenmiştir. Ağ koordinatörleri kılavuz işaretleri, ağın varlığını belirtmek için kullanırlar. Eğer kılavuz işaretinin menzili uzunsa, komşu ağlarda bulunan cihazlardan daha az girişim alınır. Fakat bu durum belli bir alanda sınırlı sayıda ağa izin verip ağ başına düşen cihaz sayısını artırır. Kılavuz işaretinin ağ kapasitesine olan etkisini incelemek için IEEE 802.15.3c tabanlı 60 GHz kişisel ağları seçtik. Uzun haberleşme menzili olan kılavuzlar girişim altında olan cihazlara yaklaşık %20 daha fazla kapasite sağlamakla beraber çok daha az sayıda ağa izin vermektedir. Ayrıca bu çalışmada kablosuz ağın girişimden korunması için esnek bir kılavuz işaret sistemi önerilmiştir. Esnek kılavuz işaretleri hem girişime dayanıklılık sağlarken hem de toplam kablosuz ağ sayısını yüksek tutmaktadır.

1. Introduction

In consumer electronics, short-range, relatively low-cost and low transmit-power communication networks are called wireless personal area networks (WPANs). The term piconet identifies a group of connected WPAN devices. The range of piconets is usually in the order of meters. The total throughput of a piconet is determined by the available RF bandwidth, selected physical layer properties and multiple access methods and total number of devices. Due spectrum scarcity at lower bands, regulatory bodies such as FCC of United States [1], MIC of Japan [2] and ETSI of Europe [3] allowed overlapping bands in 60 GHz spectrum. BTK of Turkey follows ETSI.

The focus of this paper is the WPANs with central piconet controller (PNC) [4]. A PNC is responsible of sending beacons thus announcing the existence of the piconet, admitting other devices to the network and determining the communication schedule. To

decrease complexity of overall system PNC's have fixed beacon ranges, as in the case of 60 GHz Single-Carrier WPANs, which is employed in IEEE's WPAN standard 802.15.3c [5,6]. Such a fixed range limits PNC's ability to control total number of devices, which may join the piconet and determine the cochannel interference (CCI) level from and towards the piconet. In the literature the effect of CCI for 60 Ghz is studied in [7,8]. In [7], the CCI is studied in outdoor environments, whereas authors in [8] focus on WPANs. Authors assume two devices interfering each other without providing detailed circumstances. In [9], authors suggested an interference mitigation technique by using additional frames. However this increases the complexity.

Therefore we are suggesting a flexible beacon range system, in which the PNC adjusts its beacon range according to the status of DEVs inside the piconet. Our system keeps the size of the piconet minimum thus allowing more piconets in a given area, while

protecting throughput between PNC and DEV. In this paper first, we will examine system design of 60 GHz WPAN. Compared to the conventional WPANs, the merit of using 60 GHz system is the large available bandwidth, which enables data rates on the order of Gbps without using multiple antennas or high level modulation schemes. Afterwards we look at the cochannel interference in 60 GHz system. We test the effect of beacon size to throughput of 60 GHz WPANs and compare it with flexible beacon design. Last section of this work is reserved for conclusions.

2. System Design

An outline of piconet that is a basic communications unit for 802.15.3c MAC is shown in Figure 1 [2]. A piconet includes one PicoNet Coordinator (PNC) and other DEVs (DEVICES). PNC has a function of broadcasting beacons.

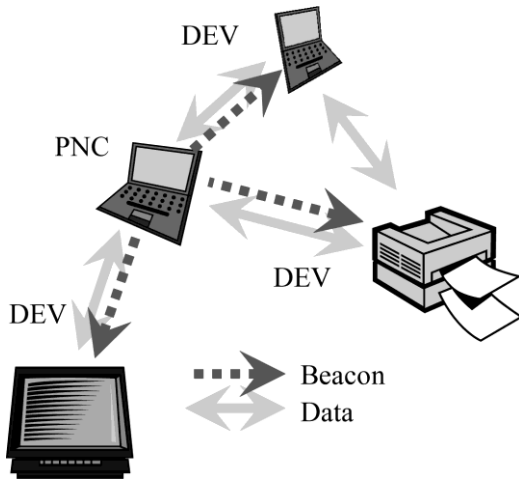


Figure 1. Outline of a piconet.

Figure 2 shows the operation of a PNC and the association of a device to the Piconet. The timing in a piconet is based on superframes. The duration between two beacon transmission is defined as the superframe duration. A superframe consists of three periods, Beacon Period (BP), Contention Access Period CAP (CAP) and optional Channel Time Allocation Period CTAP (CTAP). BP is reserved only for beacon broadcasting. CAP is used mostly for the

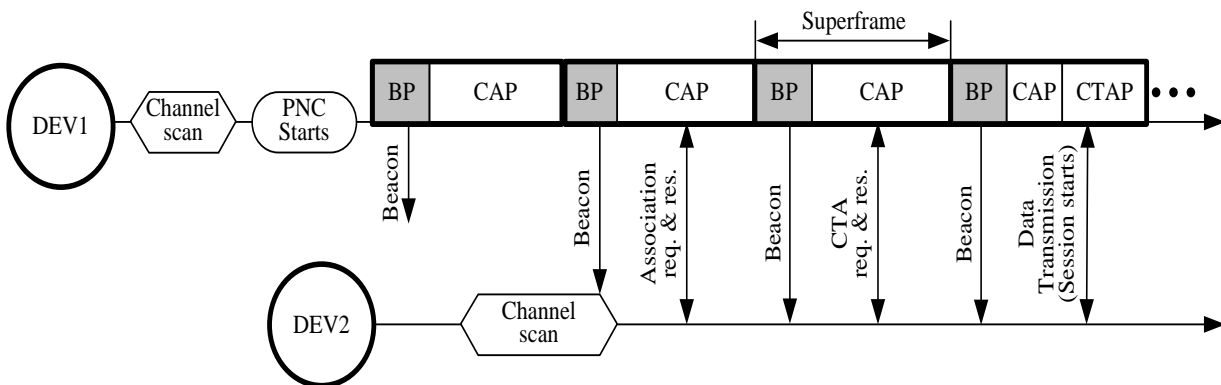


Figure 2. Timing in PNCs and the concept of superframe

transmission of command frames and employs CSMA (Carrier Sense Multiple Access).

3. Beacon Design

The common mode signaling (CMS) is designed for beacon and command frame communication in Single Carrier WPANs and also to avoid interference among 3 different PHYs of 802.15.3c. 802.15.3c has two other OFDM based PHYs and for coexistence between PHYs. CMS must be designed as strong enough to penetrate up to 10 m but it should be simple enough to reduce implementation complexity. Designers selected $\pi/2$ BPSK modulation with forward error coding of RS(255,239) and spreading factor of SF=64 [5].

The chip rate of CMS is 1760 Mchips/s. Resulted link budget of the CMS system can be seen in Table 1. As shown the CMS can penetrate up to 10 meters in a non line-of-sight (NLOS) environment. Although not shown the range of CMS in line-of-sight (LOS) is 33 m [10].

4. Cochannel Interference

Since multiple independent piconets in an area use the same frequency band, they generate interference to each other. In Figure 3, different colors denote different piconet areas. Triangle shows the PNC (PNC1) of the piconet in the middle of the simulation area and dot inside the square shows a DEV (Victim-DEV) belonging to that piconet. The DEV inside the circle (Int-DEV) belongs to another piconet and is very close to Victim-DEV. Any transmission from Int-DEV during CTA of Victim-DEV will decrease the quality of service for Victim-DEV. Different modulation and coding schemes have different robustness to against interference.

We consider 4 physical layer modes (PHY Mode) of 802.15.3c in this work, assuming there one interferer their robustness are shown in Figure 4. The assumption for link connection is a bit error rate of 10^{-6} as required by the 802.15.3c standard design.

All 4 modes are using RS(255,239) coding. Mode 1 use $\pi/2$ QPSK modulation has 2.88 Gbps data rate. Mode 2, 3 and 4 are using $\pi/2$ BPSK with spreading factors of 1, 2 and 4. Their corresponding data rates are 1.44 Gbps, 0.72 Gbps and 0.36 Gbps respectively. The values are obtained by first setting a cochannel interference level based on the distance and determining corresponding SNR levels of the mode. During simulation the frames are of length 2048 bytes as required by the standard. Afterwards corresponding link, interference distances are obtained. The details can be found in [10].

Table 1. Link Budget of Common Mode Signaling

Environment	NLOS
Transmitter	
Information Data Rate (Rb)	25.31Mbps
Coding Rate	0.94
Spreading factor (SF)	64
Center Frequency (GHz)	60 GHz
Bandwidth (GHz)	1.726 GHz
Tx Antenna Gain (GT)	3 dBi
Tx Average Power (PT)	10.00 dBm
Receiver	
Average Noise Power per Bit (N = $-174 + 10 \times \log(Rb)$)	-100.0 dB
Rx Noise Figure Referred to the Antenna Terminal (NF)	8.0 dB
Average Noise Power per Bit (PN = $N + NF$)	-92.0 dB
Payload Eb/N0(S)	8.1 dB
Payload CNR	-10.2 dB
Implementation Loss (I)	1.5 dB
Rx Antenna Gain (GR)	3 dBi
Sensitivity	
Propagation Loss Index (n)	2.5
Path Loss at 1m (PL0)	68.00
Minimum Received Signal Level (Smin)	-82.3 dB
Shadow Margin (M)	5.0 dB
Rx Power Calculations	
Tolerable Path Loss $PL=PT + GT + GR - PN - S - M - I - PL0$	25.32 dB
Range $d=10^{(PL/10n)}$	10.3 m

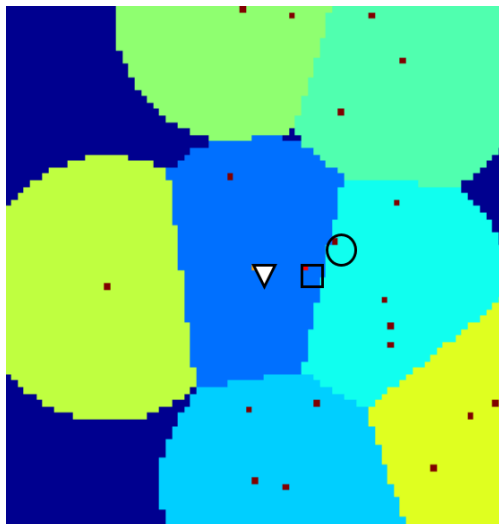


Figure 3. Simulation snapshot indicating different piconets

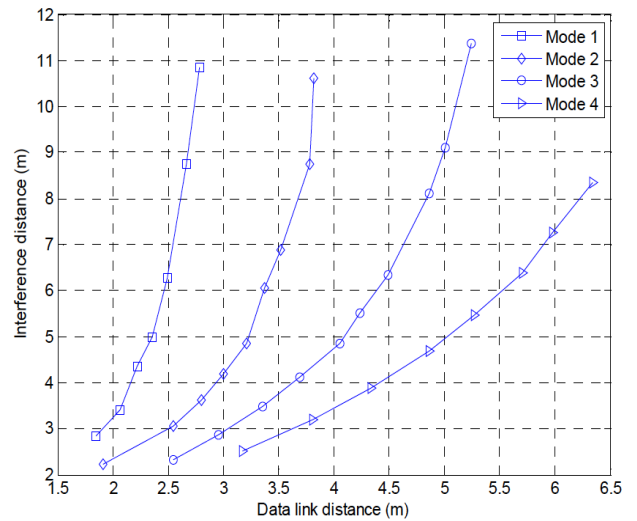


Figure 4. Data link distance versus interference distance.

5. Flexible Beaconing

As explained in previous sections 802.15.3c system the beacon range is fixed. We are proposing a flexible beaconing scheme. PNC1 starts with a normal beaconing range and after the first DEV joins the piconet. PNC1 estimates the distance of the DEV from the received SNR. According to estimation, PNC1 calculates necessary beacon range to enable highest possible data rate and adjusts PHY layer parameters to enable that range. For example if the data link is at 3 meters, the maximum data rate is 0.72 Gbps with Mode 2 according to Figure 4. Shortest tolerable interference distance is 4.1 meter; therefore a beacon longer than 7.1 meter is enough to prevent any other PNC inside the interference zone.

Examples of PHY layer parameters for adjusting the beacon range are transmit power, modulation scheme, coding scheme and spreading factor. Among those we decided to use changing the spreading factor in this work. By changing spreading sequences spreading factor of the beacon is changed and 4 beacon ranges are obtained 5.9 m (SF=16), 7.8 m (SF=32), 10.3 m (SF=64) and 13.6 m (SF=128).

6. Simulation System and Results

Multiple piconets in a large office setting in 40m by 40m area, in which the PNC1 is at the center are simulated. A Victim-DEV is located 2 to 6 meters away from the PNC1. Victim-DEV location changes in each realization. During the simulation remaining DEVs appear one by one and each DEV checks if there is a piconet to be joined. If a DEV cannot join any piconet, DEV becomes a PNC and creates its own piconet.

For interference modeling we assume that the devices are on top of office desks. It is assumed that if a DEV receives beacons of different PNCs it selects the stronger one. After each extra user Victim-DEV adjusts its PHY mode according to the received

interference level. If the interference is higher than the Victim-DEV can handle with the most robust PHY Mode (Mode 4), the connection is lost.

During the simulations we focus on two points. First, the average number of piconets, which is important since it shows total number of simultaneous transmissions in the given area. Second, the throughput of the victim receiver, since the flexible beaconing is designed to protect the Victim-receivers throughput. In each simulation, average values of 2000 realizations are obtained. In the first simulation we assume 10.3 meter beacon range, which is the range of current 802.15.3c system. As can be seen from Figure 5, flexible beaconing allows more piconets, whereas the throughput shown in Figure 6 for flexible beaconing is higher than normal beaconing up to 20 extra users. Therefore we can indicate that for the case of 10.3 meter beacon range using flexible beaconing more advantageous than the normal beaconing for PNC1.

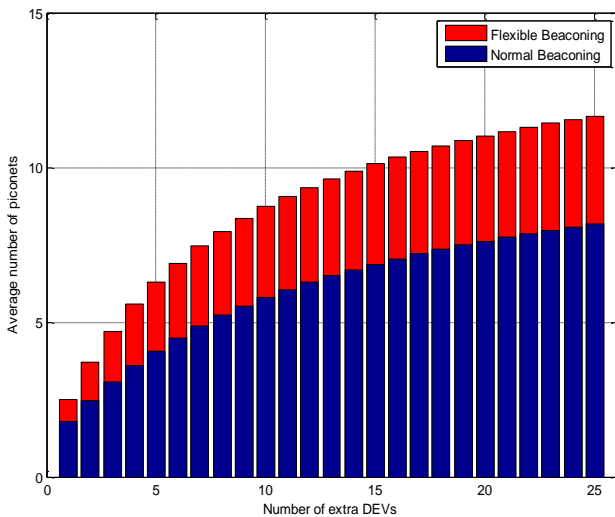


Figure 5 Average number of piconets (10.3m Beacon range)

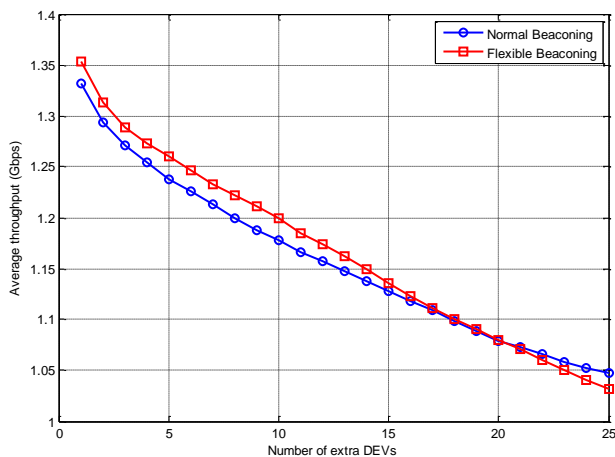


Figure 6 Average throughput between PNC1 and Victim-DEV with 10.3 m beacon range

Afterwards we simulated a longer range for beaconing, 13.6 m. In this case although flexible beaconing allows more piconets (Figure 7), the

throughput is less the normal beaconing in all cases as shown in Figure 8.

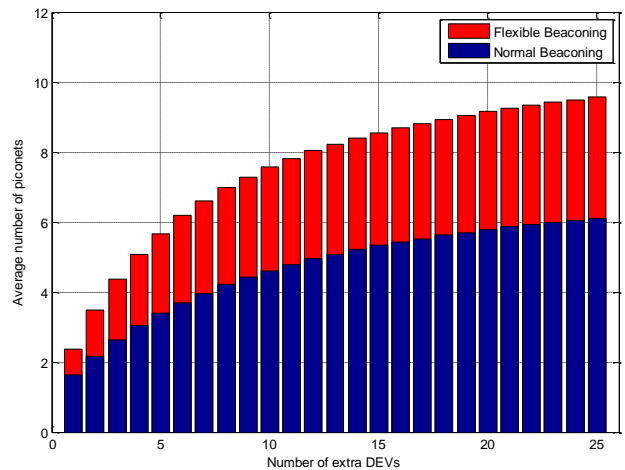


Figure 7 Average number of piconets (13.6m Beacon range)

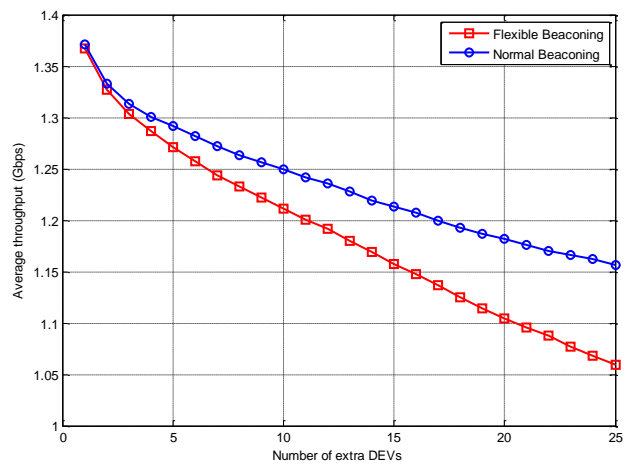


Figure 8 Average throughput between PNC1 and Victim-DEV with 13.6 m beacon range

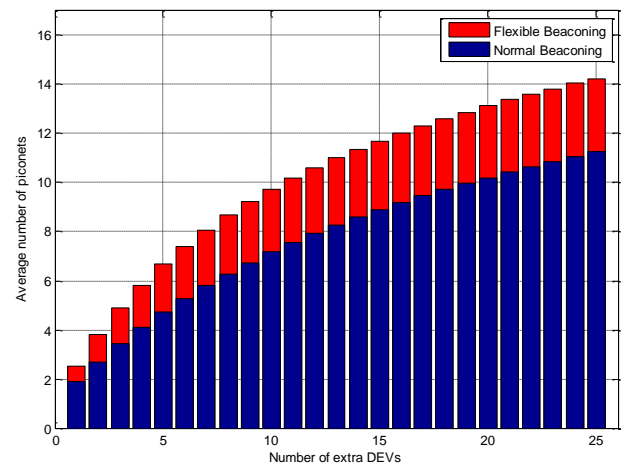


Figure 9 Average number of piconets (7.8 m Beacon range)

The reason is 13.6 meter is the longest beacon possible and in normal beaconing it provides the largest protective zone around the victim. As a result it ensures best throughput performance, while keeping number of possible piconet in minimum. Last set of simulations are for the case of a shorter 7.8 meters beacon range.

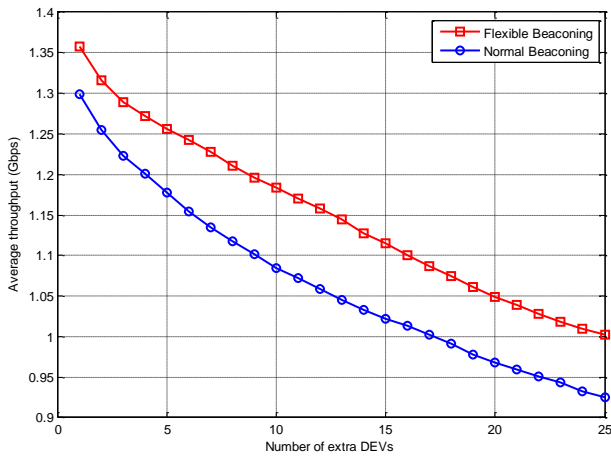


Figure 10 Average throughput between PNC1 and Victim-DEV with 7.8 m beacon range

In this case flexible beaconing is more beneficial for both the throughput and total number of receivers as can be seen in Figure 9 and Figure 10. The reason is the decrease in throughput due to using 5.9 m beacons is less than the increase of the throughput due to 10.3 m and 13.6 m beacons.

By comparing all simulation scenarios, we can conclude that the flexible beacon enables additional piconets in the area in all cases, whereas its protection of the Victim-DEV depends on the number of users and the beacon range of surrounding piconets. Nevertheless, if the number of users in the area is limited, the throughput of the Victim-DEV with flexible beaconing is comparable to the one with normal beaconing.

7. Conclusions

In this work we studied the effect of beacon range to 60 GHz system with piconet controllers. Our main focus was the cochannel interference between multiple piconets. We provided results of how different PHY modes behave under cochannel interference. We provided a simulation system based on these results to find the number of piconets in a given area and also throughput between the Victim Device and PNC. Instead of fixed range beacon scheme of 803.15.3c system, we suggested a novel flexible beaconing scheme. Our results indicate that flexible beaconing allows more piconets while keeping the throughput high. In 60 GHz bands, the attenuation and the dispersion of the cables may affect overall performance. In this work we assume all devices have the same length of cable but as a future work effect of cabling will be investigated.

References

[1] Federal Communications Commission, 1995. Amendment of parts 2, 15 and 97 of the commission's rules to permit use of radio frequencies above 40GHz for new radio

applications, FCC 95-499, ET Docket No. 94- 124, RM-8308.

- [2] Ikeda, H., Shoji, Y. 2006. 60 GHz Japanese Regulations, IEEE 802.15- 05-0525-03.
- [3] ETSI, 2009. Fixed Radio Systems; Characteristics and requirements for point-to-point equipment and antennas, EN 302 217-3
- [4] IEEE, 2003. IEEE Standard for Information technology - Telecommunications and information exchange between systems - Local and metropolitan area networks - Specific requirements. Part 15.3: Wireless Medium Access Control (MAC) and Physical Layer (PHY) Specifications for High Rate Wireless Personal Area Networks (WPANs), IEEE Std 802.15.3-2003, 1-315.
- [5] IEEE, 2009. IEEE Standard for Information technology - Telecommunications and information exchange between systems - Local and metropolitan area networks - Specific requirements. Part 15.3: Wireless Medium Access Control (MAC) and Physical Layer (PHY) Specifications for High Rate Wireless Personal Area Networks (WPANs) Amendment 2: Millimeter-wave-based Alternative Physical Layer Extension, IEEE Std 802.15.3c-2009 (Amendment to IEEE Std 802.15.3-2003), 1-187.
- [6] Baykas, T., Sum, C. S., Lan, Z., Wang, J., Rahman, M. A., Harada, H., Kato, S. 2011. IEEE 802.15. 3c: the first IEEE wireless standard for data rates over 1 Gb/s. IEEE Communications Magazine, 49(7), 114-121.
- [7] Sum, C. S., Funada, R., Wang, J., Baykas, T., Rahman, M. A., Harada, H., Kato, S. 2009. Error performance and throughput evaluation of a multi-Gbps millimeter-wave WPAN system in multipath environment in the presence of adjacent and co-channel interference. In VTC Spring 2009-IEEE 69th Vehicular Technology Conference (pp. 1-5). IEEE.
- [8] Prasad, R., Van Lieshout, 1993. Cochannel interference probability for micro- and picocellular systems at 60 GHz, Electronics Letters , 29, pp.1909-1910
- [9] Baykas, T., An, X., Sum, C. S., Rahman, M. A., Wang, J., Lan, Z., Funada, R., Hanada, H., Kato, S. 2010. Investigation of Synchronization Frame Transmission in Multi-Gbps 60 GHz WPANs. In 2010 IEEE Wireless Communication and Networking Conference, IEEE, 2010. p. 1-6..
- [10] Kato, S., Harada, H., Funada, R., Baykas, T., Sum, C. S., Wang, J., Rahman, M. A. 2009. Single carrier transmission for multi-gigabit 60-GHz WPAN systems. IEEE Journal on Selected Areas in Communications, 27(8), 1466-1478.

Bozburun Yarımadası (Marmaris-Muğla) Florasına Katkılar

Kenan AKBAŞ¹, Ömer VAROL²

¹Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Köyceğiz Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, 48800, Muğla

²Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 48000, Muğla

(Alınış / Received: 04.04.2019, Kabul / Accepted: 11.10.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Bozburun,
Floraya katkılar,
Marmaris,
Muğla

Özet: Bu çalışma, Bozburun Yarımadası'nın (Marmaris-Muğla) floristik yapısına katkı sağlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Araştırma alanı Davis'in kullandığı kareleme sistemine göre C1 ve C2 karesinde bulunmaktadır. Çalışmamızda, Nisan 2013 - Haziran 2015 tarih aralığında çalışma alanından toplanan bitki örnekleri değerlendirilmiş olup 470 bitki taksonu tayin edilmiştir. Bu taksonlardan 27 tanesi mevcut flora ilave olarak tespit edilmiştir. Bu ilave bitki taksonlarından, 7 (% 26) adeti Akdeniz elementi, 5 (%19) adeti Doğu Akdeniz elementi, 3 (% 11) adeti Avrupa-Sibirya elementidir. Ayrıca, taksonların 12 (% 44) tanesi ya geniş yayılışlı ya da fitocoğrafik bölgesi bilinmemektedir. Endemik bitki taksonları 4 adettir.

Contributions to The Flora of Bozburun Peninsula (Marmaris-Muğla)

Keywords

Bozburun,
Contributions to the flora,
Marmaris,
Muğla

Abstract: This study was carried out to contribute to the floristic structure of Bozburun Peninsula (Marmaris-Muğla). The research area is located in C1 and C2 square according to the grid system used by Davis. In this study, between April 2013-June 2015, by evaluating the collected plant specimens, 470 plant taxa were identified. 27 of these taxa have been identified in addition to the existing flora. Of these additional plant taxa are 7 (% 26) Mediterranean elements, 3 (% 11) are European-Siberian elements and 5 (%19) are East Mediterranean elements. Moreover, 12 (% 44) of the taxa is either widespread or the phytogeographical region is not known. The endemic plants are 4.

1. Giriş

Bozburun Yarımadası güneybatı Anadolu'da Marmaris ilçesinin (Muğla) sınırları içerisinde bulunmakta ve Datça-Bozburun önemli doğa alanı içerisinde yer almaktadır. Ayrıca İcmeler, Turunç ve Kumlubük'ü kapsayan bölge Marmaris Milli parkının güney-batı kısmını oluşturmaktadır (Şekil 1).

Çalışma alanı, oldukça az bozulmuş Akdeniz bitki örtüsünü içermektedir. Bu bitki örtüsü kireç taşı ve serpantin kayalarda gelişme gösteren boylu frigana, maki, kızılçam ormanları, kumul bitkileri ve günlük ağacı topluluklarıdır. Çalışma alanı oldukça dağlık bir özellik göstermektedir ve bir kısmı 500 m'den yüksek 20 kadar dağ ve tepe içermektedir. Aynı zamanda alanda yaklaşık 25 kadar koy bulunmaktadır [1].

Carlström tarafından Yunanistan'a bağlı Rodos, Tilos ve Simi adaları ile birlikte Datça ve Bozburun Yarımadalarını (Marmaris-Muğla) kapsayan bir bölgede gerçekleştirilmiş floristik bir araştırma bulunmaktadır [2]. Yarımadanın floristik yapısının belirlenmesiyle tarafımızdan alanda bir vejetasyon araştırması doktora tez çalışması olarak gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma neticesinde belirlediğimiz bitki taksonları ile Carlström [2]' un yapmış olduğu floristik araştırmada belirlenen bitkiler karşılaştırılmış ve daha önce alandan tespit edilmeyen taksonlar not edilmiştir.

Araştırma alanı Davis'in kullandığı kareleme sisteme göre C2 karesi içerisinde, yarımadanın batı kısmında çok ufak bir bölümü ise C1 karesi sınırları içerisinde konumlanmaktadır [3].

1.1. Araştırma alanının jeolojik yapısı ve büyük toprak grupları

Çalışma alanının büyük toprak gruplarını içeren harita, "Muğla İli Arazi Varlığı" isimli kaynaktan yararlanılarak çizilmiştir [4]. Araştırma alanının büyük toprak grupları; kireçsiz kahverengi orman toprakları, kırmızı kahverengi Akdeniz toprakları, çıplak kaya ve molozlar, kırmızı Akdeniz toprakları ve kolüvyal topraklardır (Şekil 2).

Bölgenin jeoloji haritası Maden Tetkik Arama (MTA)'nın hazırlamış olduğu paftalardan yararlanılarak çizilmiştir. Jeoloji haritasında belirlenen formasyonlara ait bilgiler Şenel ve Bilgin (1997)'nin yapmış olduğu çalışmadan faydalanılarak yazılmıştır [5].

Çalışma alanında yer alan jeolojik oluşumlar Göçgediği formasyonu, Güverdağı formasyonu, Karanasıflar formasyonu, Orluca formasyonu, Orhaniye formasyonu ve Marmaris Peridotiti birimlerinden meydana gelmektedir (Şekil 3).

1.2. Araştırma alanının iklimsel özellikleri

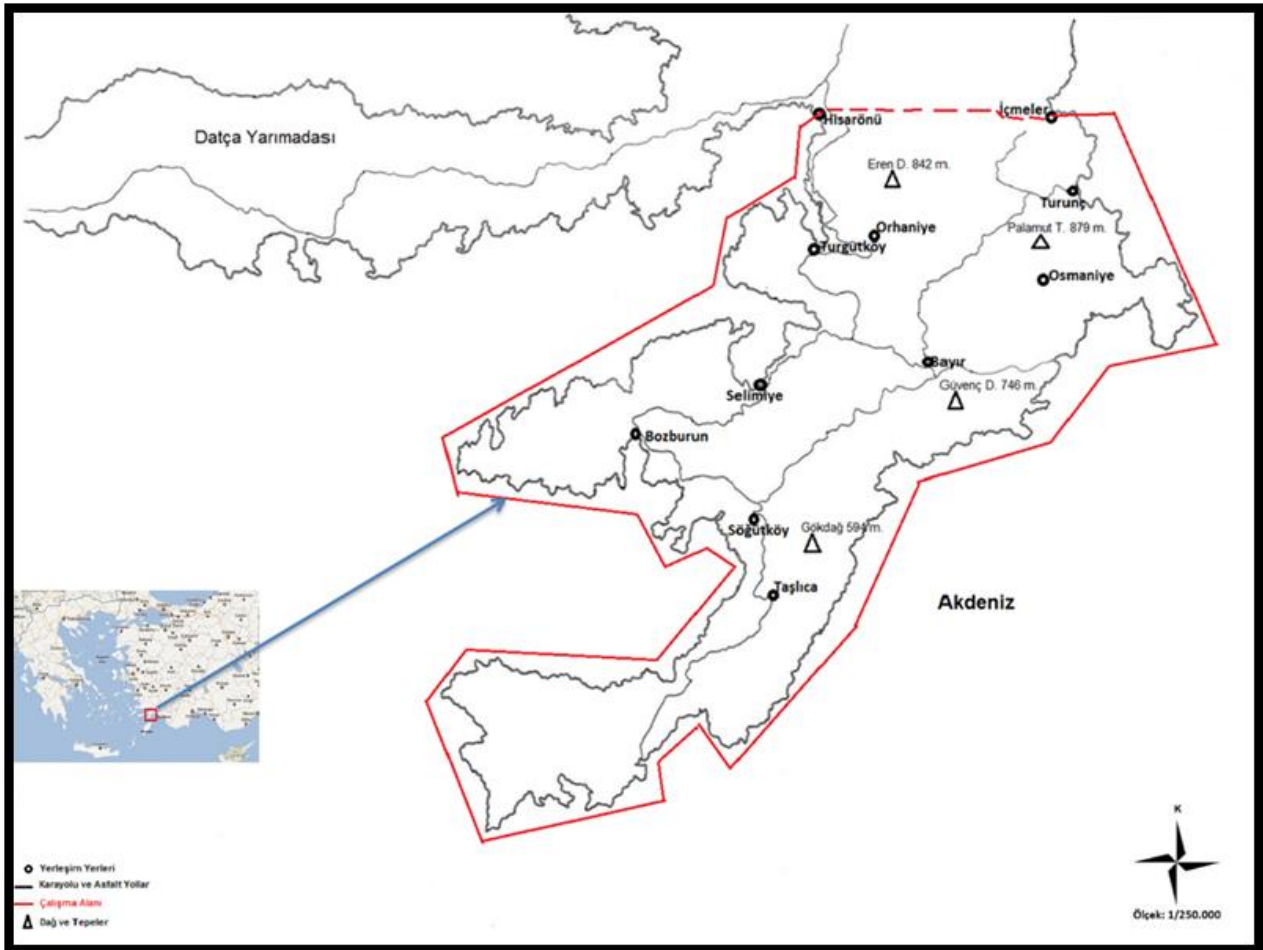
Çalışma sahasının iklim bilgileri, Muğla Meteoroloji Müdürlüğü'nün Marmaris'e ait raporlarından temin edilmiştir. Elde edilen verilerle Marmaris'in iklim

diyagramı çizilmiştir (Şekil 4). Marmaris istasyonunun yıllık sıcaklık ortalaması 18.7 °C'dır. Yıllık toplam yağış miktarı 1258.2 mm'dir. Yağış rejimi KISY olup, Merkezi Akdeniz yağış rejimi tipine sahiptir [6]. Alınan verilere göre Köyceğiz Yağışlı Ilık Akdeniz İklimi, Muğla Yağışlı Serin Akdeniz İklimine sahiptir (Tablo 1).

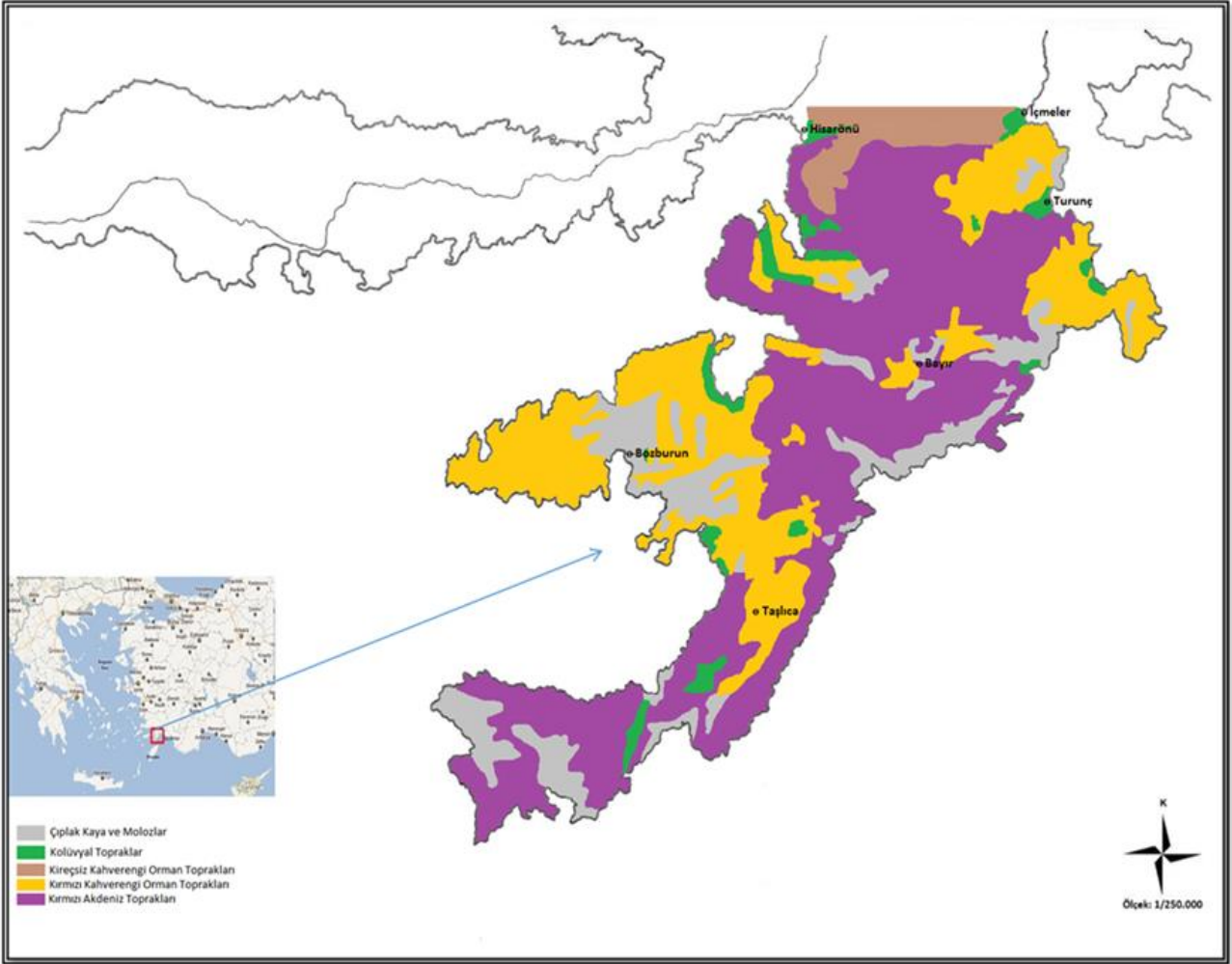
Şekil 4'te; a. Meteoroloji istasyonunun adı, b. Meteoroloji istasyonunun rakımı (m), c. Sıcaklık rasat süresi, d. Yağış rasat süresi, e. Yıllık ortalama sıcaklık, f. Yıllık toplam yağış miktarı (mm), g. Sıcaklık eğrisi, h. Yağış eğrisi, i. Kurak periyot, k. Yağışlı periyodunu ifade eder.

2. Materyal ve Metot

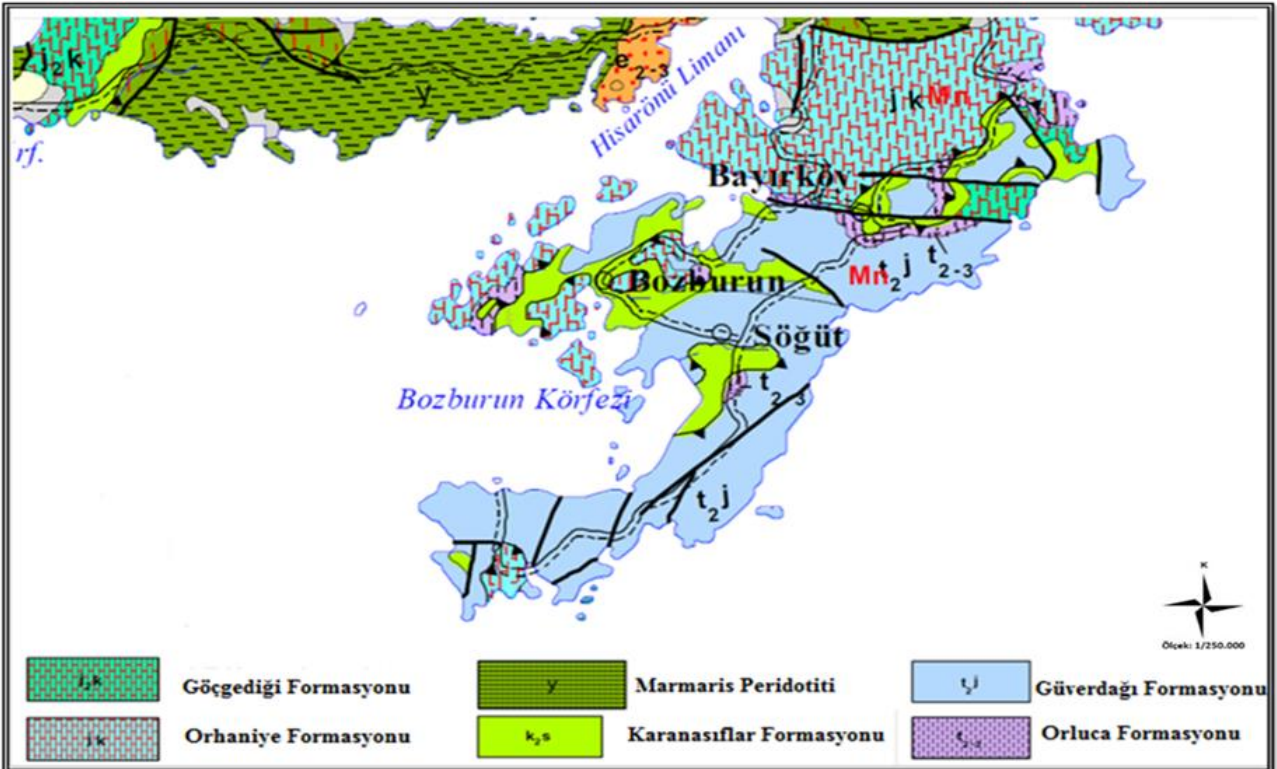
Bozburun yarımadası'nda Nisan 2013-Haziran 2015 tarihleri arasında yapılan arazi çalışmaları neticesinde 470 bitki taksonu tespit edilmiştir. Toplanan bitki numunelerinin tayininde "Türkiye ve Doğu Ege Adalarının Florası" [7; 8] isimli kaynaklardan faydalanılmıştır. Belirlenen bitki taksonlarının adları "Türkiye Damarlı Bitki Listesine" göre yeniden revize edilmiştir [9]. Araştırma konusunu oluşturan bitki türleri herbaryum materyali haline getirilerek Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Herbaryum Laboratuvarında muhafaza edilmektedir.



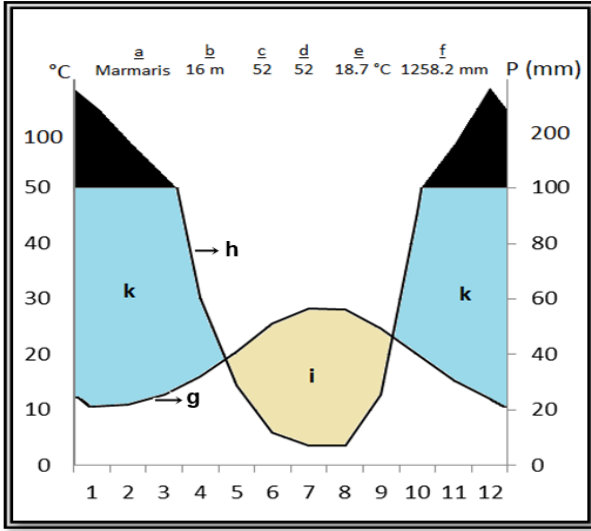
Şekil 1. Araştırma Alanı Haritası



Şekil 2. Araştırma alanında toprak gruplarının dağılışı



Şekil 3. Çalışma alanının jeoloji haritası



Şekil 4. Marmaris istasyonu ombrotermik diyagramı

Tablo 1. İstasyonların biyoiklim analizi tablosu

İstasyon	Yükseklik (m)	P (mm)	M	m	Q	PE	PE/M	İklim Tipi
Marmaris	16	1258.2	34.7	6.8	89,5	36.3	1.04	Az Yağışlı, Ilık Akdeniz İklimi

Q= Yağış-sıcaklık emsali, P= Yıllık yağış miktarı (mm), PE= Haziran-Temmuz-Ağustos ayları yağış toplamı, M= En sıcak ayın maksimum sıcaklık ortalaması (°C), m= En soğuk ayın minimum sıcaklık ortalaması (°C)

Kısaltmalar;

Akd. Ele.: Akdeniz Elementi
D. Akd. Ele.: Doğu Akdeniz Elementi
Avr.-Sib. Ele.: Avrupa-Sibirya Elementi
End.: Endemik
K.A.: Kenan AKBAŞ
m: Metre
km: Kilometre

3. Bulgular

3.1. Floristik liste

PAPAVERACEAE

Fumaria officinalis L.

Muğla; Marmaris, Selimiye'ye gelmeden 3-4 km. önceki zeytinlik tepeler, 80 m, 18.04.2015, K.A. 775-a

BRASSICACEAE

Iberis carica Bornm. **End.**

Muğla; Marmaris, İçmeler-Hisarönü sapağından, Hisarönüne giderken yol üzeri garig tepelikleri, 220 m, 13.04.2015, K.A. 774, D. Akd Ele.

CARYOPHYLLACEAE

Arenaria rhodia Boiss. var. *macropetala* McNeill **End.**

Muğla; Marmaris, Söğüt-Taşlıca arası, Taşlıca'ya gelmeden önce yol üzerindeki makilik tepeler, 240 m, 02.05.2015, K.A. 827-a, D. Akd Ele.

Stellaria neglecta (Weihe) Gremlı

Muğla; Marmaris, Selimiye'ye gelmeden 3-4 km. önceki zeytinlik tepeler, 37 m, 16.03.2014, K.A. 649-a

POLYGONACEAE

Rumex tuberosus L. subsp. *tuberosus*

Muğla; Marmaris, Bayırdan Söğüt arası, tarihi su sarnıcı çevresi, Bozen gediği mevkii makilik alanlar, 366 m, 26.04.2014, K.A. 731-a

LINACEAE

Linum corymbulosum Reichb.

Muğla; Marmaris, Selimiye, Kamelya adası karşısındaki makilik tepelikler, 266 m, 22.04.2015, K.A. 787-a, Akd. Ele.

FABACEAE

Pisum sativum L. subsp. *elatus* (Bieb.) Aschers. et Graebn. var. *pumilio* Meikle

Muğla; Marmaris, Bayırdan Söğüt arası, tarihi su sarnıcı çevresi, Bozen gediği mevkii makilik alanlar, 360 m, 27.04.2014, K.A. 740

Pisum sativum L. subsp. *elatus* (Bieb.) Aschers. et Graebn. var. *elatus*

Muğla; Marmaris, Bayırdan Söğüt arası, makilik alanlar, 396 m, 13.04.2014, K.A. 708-a, Akd. Ele.

Vicia sativa L. subsp. *nigra* (L.) Ehrh. var. *nigra*

Muğla; Marmaris, Selimiye'ye gelmeden 3-4 km. önceki zeytinlik tepeler, 80 m, 18.04.2015, K.A. 778-a

Cicer montbretii Jaub&Spach

Muğla; Marmaris, Osmaniye köyü, Sarnıç Mah. Çevresi, *Pinus brutia* ormanı, 536 m, 23.05.2015, K.A. 862, D. Akd. Ele.

ROSACEAE

Rosa canina L.

Muğla; Marmaris, İçmeler-Turunç yolu, *Pinus brutia* ormanı, 409 m, 18.05.2014, K.A. 744-a

Agrimonia eupatoria L. subsp. *eupatoria*

Muğla; Marmaris, İçmeler-Turunç yolu, Turunç-Osmaniye yol ayrımı, *Pinus brutia* ormanı, 388 m, 19.05.2014, K.A. 749-a

Rubus canescens DC. var. *canescens*

Muğla; Marmaris, İçmeler-Hisarönü yol ayrımından Hisarönüne giderken yolun sol tarafı, Kuruandız mevkii, *Pinus brutia* ormanı, 435 m, 20.05.2015, K.A. 860-a, Avr.-Sib. Ele.

CAPRIFOLIACEAE

Lonicera nummulariifolia Jaub. & Spach subsp. *glandulifera* (Hub.-Mor.) Chamb. **End.**

Muğla; Marmaris, Taşlıca'dan Serçe limanına inerken yol üzeri makilik alanlar, 180 m, 02.05.2015, K.A. 843, D. Akd. Ele.

VALERIANACEAE

Valerianella discoidea (L.) Loisel.

Muğla; Marmaris, Bayır-Söğüt arası, İsmail ağa mevkii, Makilik alanlar, 339 m, 22.03.2014, K.A. 660-a, Akd. Ele.

ASTERACEAE

Carduus pycnocephalus L. subsp. *pycnocephalus*

Muğla; Marmaris, Bayır-Söğüt arası, İsmail ağa mevkii, Makilik alanlar, 339 m, 22.03.2014, K.A. 658

Carduus pycnocephalus L. subsp. *arabicus* (Jacq. exMurray) Nyman

Muğla; Marmaris, Turunç, Kumlubük yolu üzeri, *Pinus brutia* ormanı, 176 m, 12.05.2015, K.A. 850, Akd. Ele.

GENTIANACEAE

Centaurium erythraea Rafn. subsp. *turcicum* (Velen.) Melderis

Muğla; Marmaris, Turgut, gemi tersane çevresi, *Pinus brutia* ormanı, 75 m, 14.05.2015, K.A. 853

SCROPHULARIACEAE

Verbascum pinardii Boiss. **End.**

Muğla; Marmaris, Osmaniye-Camiyanı Mah. Eldire mevkii, *Pinus brutia* ormanı, 450 m, 28.05.2015, K.A. 873, D. Akd. Ele.

OROBANCHACEAE

Orobanche minor SM.

Muğla; Marmaris, Selimiye-Kamelya adası arasında kalan frigana tepeleri, 240 m, 22.04.2015, K.A. 800-a

LAMIACEAE

Lamium moschatum Miller. subsp. *moschatum*

Muğla; Marmaris, Bayır-Söğüt arası, İsmail ağa mevkii, Makilik alanlar, 300 m, 23.03.2014, K.A. 673, Akd. Ele.

FAGACEAE

Quercus ilex L.

Muğla; Marmaris, İçmeler-Turunç yolu, *Pinus brutia* ormanı, 120 m, 18.05.2014, K.A. 742-a, Akd. Ele.

RUBIACEAE

Galium spurium L. subsp. *spurium*

Muğla; Marmaris, Bayırdan Söğüt arası, makilik alanlar, 380 m, 22.03.2014, K.A. 656-a, Avr.-Sib. Ele.

ORCHIDACEAE

Cephalanthera longifolia (L.) Fritsch

Muğla; Marmaris, İçmeler-Bayır yolu üzeri Palamut tepe, *Pinus brutia* ormanı, 830 m, 31.05.2015, K.A. 878-a, Avr.-Sib. Ele.

Cephalanthera rubra (L.) Rich

Muğla; Marmaris, Osmaniye-Bayır arası, yol üzerindeki *Pinus brutia* ormanı, 580 m, 26.05.2015, K.A. 866-a

POACEAE

Bromus chrysopogon Viv.

Muğla; Marmaris, Bayırdan Söğüt arası, makilik alanlar, 360 m, 12.04.2014, K.A. 699-a, Akd. Ele.

Bromus hordeaceus L. subsp. *hordeaceus*

Muğla; Marmaris, Bayırdan Söğüt arası, tarihi su sarnıcı çevresi, Bozen gediği mevkii makilik alanlar, 370 m, 27.04.2014, K.A. 739-a

4. Tartışma ve Sonuç

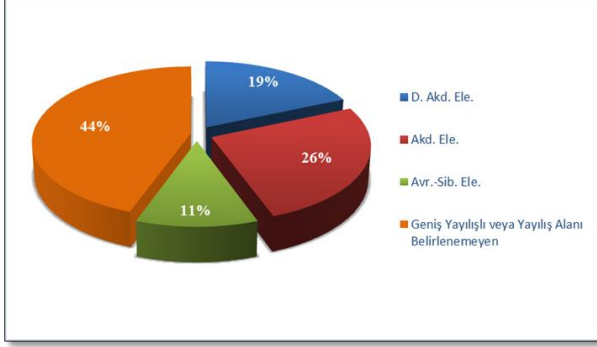
Çalışma alanını da içerisine alan bir bölgede Carlström tarafından floristik bir araştırma gerçekleştirilmiştir [2]. Çalışma alanının vejetasyonunu belirlemek üzere toplanan bitkilerden 470 takson tespit edilmiştir. Belirlediğimiz bu bitki taksonlarından 18 familyaya ait 23 cins 13 tür, 9 alttür ve 5 varyetenin araştırma sahasında daha önceden tespit edilmediği belirlenmiştir.

Çalışma alanımızdan toplanan endemik bitkilerin tehlike kategorileri IUCN kriterleri ve Türkiye bitkileri kırmızı kitabından bakılarak kategorize edilmiştir [10-11]. İlave edilen bitki türlerindeki endemik bitki taksonlarının sayısı 4'dür. Çalışma alanımızın neredeyse hemen hemen tamamında anakayanın kireç taşı olması ve yükseltinin düşük olması ilave edilen endemik bitki sayısının da düşük olmasının nedenini ortaya koymaktadır. İlave edilen endemik bitkilerden *Arenaria rhodia* var. *macropetala* maki açıklıklarındaki kaya çatlaklarında bulunmaktadır ve "EN-Tehlikede" tehlike kategorisinde yer almaktadır. Petallerinin büyüklüğü sebebiyle kültüre alınabilir özellik göstermektedir. Diğer endemik bitki taksonları "NT-Tehdit Altına Girebilir" tehlike kategorisinde bulunmaktadır. Ancak tahribatlar devam ettiği sürece "VU-Zarar Görebilir" kategorisinde yer alması muhtemeldir (Tablo 2).

Bitki örneklerinin % 26'sı Akdeniz elementi, % 19' u Doğu Akdeniz elementi, % 11' i Avrupa-Sibirya elementi ve % 44' ü Geniş yayılışlı veya yayılış alanı belirlenemeyen taksonlardan oluşmaktadır (Şekil 5). Görüldüğü gibi fitocoğrafik bölgesi bilinen bitki taksonlarının büyük çoğunluğunu Akdeniz ve Doğu Akdeniz elementleri oluşturmaktadır. Bu sonuç, araştırma alanının Akdeniz fitocoğrafik bölgesi sınırları içerisinde bulunmasının doğal bir sonucudur.

Tablo 2. Araştırma alanındaki flora ilave olarak bulunan endemik bitki taksonları ve tehlike kategorileri

Endemik Bitkiler	Tehlike Kategorileri
<i>Iberis carica</i> Bornm.	NT (Tehdit Altına Girebilir)
<i>Arenaria rhodia</i> Boiss. var. <i>macropetala</i> McNeill	EN (Tehlikede)
<i>Verbascum pinardii</i> Boiss.	NT (Tehdit Altına Girebilir)
<i>Lonicera nummulariifolia</i> Jaub. & Spach subsp. <i>glandulifera</i> (Hub.-Mor.) Chamb.	NT (Tehdit Altına Girebilir)

**Şekil 5.** Bitki taksonlarının fitocoğrafik bölgelere göre dağılımı

Araştırma sahasındaki bu bitki taksonları turizm, otlama ve tarla açımı gibi nedenlerden ötürü tehdit altındadır. Bu amaçla, bu bölgede yaşayan yöre halkının bilgilendirilmesiyle bitkiler üzerindeki tehdit önemli ölçüde azaltılabilir. Ayrıca doğa tahribatlarının önlenmesi ile birlikte bitki türlerinin zaten daralmış olan habitatlarının daha da kısıtlanmasının önüne geçilebilir. Ayrıca Marmaris yarımadasında yerli-yabancı birçok turist gezmekte ve bu kişiler bilerek ya da bilmeyerek bitki türlerine zararlar verebilmektedirler. Bu durumla ilgili koruma çalışmaları ve yöre halkının bilinçlendirilmesiyle bitki türlerinin korunabileceği kanaatindeyiz.

Kaynakça

[1] Eken, G., Bozdoğan, M., İsfendiyaroğlu, S., Kılıç, D. T., Lise, Y. 2006. Türkiye'nin Önemli Doğa Alanları. Doğa Derneği, Mas Matbaacılık, İstanbul, 473 s.

- [2] Carlström, A. 1987. A survey of the flora of Rodhos, Simi, Tilos and the Marmaris peninsula (SE Greece, SW Turkey). Thesis, 302s.
- [3] Donner, J. 1990. Distribution Maps to P.H. Davis Flora of Turkey 1-10. Linzer biol. Breit., 1-135, Linz.
- [4] Anonim, 1998. Muğla İli Arazi Varlığı. T.C. Başbakanlık köy hizmetleri genel müdürlüğü yayınları, 132 s., Ankara.
- [5] Şenel, M., Bilgin, Z. R. 1997. 1/100.000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları, MTA Jeoloji Etütleri Dairesi, Ankara.
- [6] Akman, Y., Daget, P. H. 1971. Quelques Aspects Synoptiques des Climats de la Turquie. Bull. Soc. Long. Geogr., 5(3), 270-300.
- [7] Davis, P. H., Mill, R. R., Tan, K. (eds) 1965-1988. Flora of Turkey and East Aegean Islands. Vol.1-10, Supplement, Edinburg.
- [8] Güner, A., Özhatay, N., Ekim, T., Başer, K. H. C. 2000. Flora of Turkey and The East Aegean Islands. Vol. 11, Edinburg Univ. Press, Edinburg.
- [9] Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M., Babaç, M. T. 2012. Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler). İstanbul Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi Flora Araştırmaları Derneği Yayını, 1290 s.
- [10] IUCN, 2017. Guidelines for Using the IUCN Red List Categories and Criteria, Version 13.0. Gland, Switzerland and Cambridge, UK.
- [11] Ekim, T., Koyuncu, M., Vural, M., Duman, H., Aytac, Z., Adıgüzel, N. 2000. Türkiye Bitkileri Kırmızı Kitabı. Türkiye Tabiatını Koruma Derneği ve Van Yüzüncü Yıl Üniv., Ankara, 45s.

Hızlı Soğutma Sürecinde Dörtlü $Zr_{48}Cu_{36}Ag_8Al_8$ İri Hacimli Metalik Camının Atomik Yapısının Gelişimi

Murat ÇELTEK^{*1}, Sedat ŞENGÜL², Ünal DÖMEKELİ²

¹Trakya Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, 22030, Edirne, Türkiye

²Trakya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 22030, Edirne, Türkiye

(Alınış / Received: 16.05.2019, Kabul / Accepted: 11.11.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

İri hacimli metalik camlar,
Moleküler dinamik simülasyon,
Çiftler dağılım fonksiyonu,
Topaklanma.

Özet: Çalışmamızda $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ dörtlü alaşımının atomik yapısı ve cam oluşturma süreci moleküler dinamik simülasyon ile gömülü atom metodu kullanılarak araştırıldı. Cam geçiş sürecini ve sıcaklığa bağlı atomik yapı gelişimini araştırmak için ortalama hacim-sıcaklık eğrisi, çiftler dağılım fonksiyonu (PDF) ve çift analiz metodu kullanıldı. 300 K'de hesaplanan toplam PDF, $g(r)$, daha önce rapor edilen deneysel $g(r)$ ile iyi bir uyum sağlamaktadır. Öte yandan ortalama hacim-sıcaklık grafiğinden yararlanılarak belirlenen cam geçiş sıcaklığı da deneysel değerlerle birbirlerine yakındır. Zr-Zr ve Cu-Cu çiftlerinin kısmi PDF'lerin pikleri sıcaklık düşüşüne bağlı olarak normal bir artış eğilimi gösterirken, Al-Al ve Ag-Ag çiftleri ise çok yüksek pikler üreterek anormal bir davranış sergilemektedir. Bu davranışın nedeninin simülasyon hücresindeki Al ve Ag atomlarının topaklanması olduğu görülmüştür. Sistemin mikro yapısı incelendiğinde ise kısa menzil düzenin göstergesi olan 1431, 1541 ve 1551 bağlı çiftlerinin bütün sıcaklıklarda baskın olduğu gözlenmiştir. Azalan sıcaklıkla birlikte özellikle ideal ikosahedral düzeni temsil eden 1551 bağlı çiftlerinin oranının artması sistemin kısa menzil düzeninin gelişerek artmaya devam ettiğini göstermektedir.

The Evolution of Atomic Structure of the $Zr_{48}Cu_{36}Ag_8Al_8$ Bulk Metallic Glass in the Rapid Cooling Process

Keywords

Bulk metallic glasses,
Molecular dynamic simulation,
Pair distribution function,
Aggregation.

Abstract: In our study, atomic structure and glass formation process of $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ quaternary alloy was investigated by molecular dynamic simulation using embedded atom method. The average volume-temperature curve, the pair distribution function (PDF) and the pair analysis method were used to investigate the glass transition process and the atomic structure development depending on the temperature. The total PDF, $g(r)$, calculated at 300 K is in good agreement with previously reported experimental $g(r)$. On the other hand, the glass transition temperature determined by using the average volume-temperature graph is close to that achieved with experimental works. The peaks of the partial PDFs of the Zr-Zr and Cu-Cu pairs inhibit a normal upward trend due to the temperature drop, whereas the peaks of the Al-Al and Ag-Ag pairs exhibit an abnormal behavior by producing very high peaks. The reason for this behavior was the aggregation of Al and Ag atoms in the simulation cell. When the microstructure of the system was examined, it was observed that the 1431, 1541 and 1551 bonded pairs which are indicative of the short range order were dominant in all temperatures. The increase in the fraction of the 1551 bonded pairs, which represent the ideal icosahedral order together with the decreasing temperature, shows that the short range order of the system continues to develop and increase.

1. Giriş

Cam üretiminde kullanılan en basit ve geleneksel yöntem eriyiğin soğutulmasıdır. Metalik eriyiğin

viskozitesinin geleneksel camlara göre çok düşük olması nedeniyle atomların daha rahat hareket edebildiği metalik sıvılardan cam elde etmek, geleneksel camlara göre daha hızlı soğutma ile ancak

mümkündür. Yavaş soğutulan sıvı metalde kristal çekirdeklenme başlar ve bu oluşum hızla yayılarak metalik sıvının düzenli katı kristal yapıya dönüşmesine sebep olur [1]. Alan yazında soğutma hızının metalik cam ve kristalimsi yapı oluşumuna etkisi ile ilgili birçok çalışma mevcuttur [2-5]. Yüksek cam oluşturma kabiliyetine sahip amorf alaşımlar ilk kez rapor edildiğinden bu yana [6], iri hacimli/kitlesele metalik camların benzersiz fiziksel ve mekanik özelliklerinden dolayı mühendislik uygulamaları için büyük potansiyele sahip olmaları, bilim insanlarını bu sistemler üzerinde çalışmalar yapmaya teşvik etmektedir [7-9]. İri hacimli metalik camların atomik yapıları, malzeme biliminde en çok araştırılan alanlardan biridir, çünkü cam oluşturma kabiliyeti ve diğer fiziksel, mekanik ve işlevsel özellikleri, onların atomik yapıları ile güçlü bir şekilde ilişkilidir [10-14]. Son otuz yıl boyunca, çok bileşenli Zr-bazlı, Mg-bazlı, La-bazlı, Pd-bazlı ve Fe-bazlı iri hacimli metalik camlar geliştirilmiştir [11]. Bunların içinde Cu-Zr bazlı iri hacimli metalik camlar, mükemmel cam şekillendirme kabiliyetleri, yüksek mukavemeti, mükemmel korozyon (yenim) direnci, nispeten daha düşük maliyete sahip olmaları ve çevre dostu karakterleriyle endüstriyel uygulamalar için büyük öneme sahiptirler [7, 9, 15, 16]. Ancak, yüksek kalınlıkta oluşum sınırı ve oda sıcaklığında düşük süneklik gibi bazı zorluklar yapısal uygulamalar için kullanımlarını sınırlamaktadır. Son yıllarda Zhang ve arkadaşları yüksek cam oluşturma kabiliyetine sahip Cu-Zr-bazlı Zr_{42+x}Cu_{42-x}Al₈Ag₈ (x=0, 2, 4, 6 ve 8) dörtlü alaşım serisini geliştirmişlerdir [17]. Onlar çalıştıkları alaşım serisi içinde özellikle Zr₄₈Cu₃₆Ag₈Al₈ dörtlü alaşımının cam oluşumu için 25 mm'lik büyük bir kritik çapa sahip olduğunu keşfetmiştir [18]. Ayrıca Cu-Zr-Al-Ag dörtlü sistemlerinde Zr₄₈Cu₃₆Ag₈Al₈ dörtlü alaşımının en iyi cam oluşturma kabiliyetine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [17]. Mevcut çalışmamızda Zr₄₈Cu₃₆Ag₈Al₈ dörtlü alaşımını seçmemizin iki temel nedeni vardır. Bunlardan ilki, söz konusu alaşımın teknolojik olarak ilginç olmasının yanı sıra eşsiz fiziksel ve mekanik özelliklere sahip iken diğer yandan yüksek dayanımı iyi süneklikle birleştiren Cu-Zr bazlı iri hacimli metalik cam ailesine ait olmasıdır. İkincisi ise, Zr-Cu-Al-Ag dörtlü iri hacimli metalik camları arasında aşırı soğutulmuş sıvı bölge aralığı $\Delta T_x = 101$ K ($\Delta T_x = T_x - T_g$; burada T_g =cam geçiş ve T_x = kristalleşme sıcaklığıdır.) ve indirgenmiş cam geçiş sıcaklık T_{rg} ($T_{rg} = T_g/T_i$; burada T_i = sıvılaştırma sıcaklığıdır.) değeri ile en iyi cam oluşturma kabiliyetine sahip olmasıdır. Çalışmamızın ikinci bölümünde; moleküler dinamik (MD) simülasyon prosedürü, gömülü atom metot (EAM) potansiyeli, çiftler dağılım fonksiyonu (PDF) ve çiftler analiz metodu hakkında bilgiler sunulmuştur. Üçüncü bölümde, elde edilen bulgulara ve ayrıntılı açıklamalara yer verilmiştir. Dördüncü bölümde ise, tartışma ve sonuçlar yer almaktadır.

2. Malzeme ve Yöntem

Bu bölümde, MD simülasyon prosedürü, atomlar arası etkileşimleri tanımlamak için kullanılan EAM potansiyel fonksiyonları, MD simülasyondan elde edilen sonuçların analizi için kullanılan çiftler dağılım fonksiyonu ve Honeycutt-Andersen çiftler analiz metodu hakkında bilgiler sunulmuştur.

2.1. Moleküler dinamik simülasyon prosedürü

MD hesaplamaları için açık kaynak olan DL_POLY 2.0 simülasyon paketi kullanılmıştır [19]. Zr₄₈Cu₃₆Al₈Ag₈ dörtlü alaşımı için MD simülasyon, her üç yönde periyodik sınır koşullarına sahip toplamda içinde 16,000 atom (7680 Zr, 5760 Cu, 1280 Al ve 1280 Ag atomu) bulunan kübik bir kutuda izotermal izobarik (NPT) topluluğu altında gerçekleştirilmiştir. Simülasyon boyunca sıcaklığı ve basıncı kontrol etmek için Nosé-Hoover termostat ve barostati kullanılmıştır [20]. MD zaman adımı olarak 2 fs (10⁻¹⁵ s) seçildi. Simülasyon boyunca toplam enerjideki dalgalanmaları azaltmak için yeterince küçük bir değerdir. İlk olarak 16,000 atomlu simülasyon hücresi Cu₅₀Zr₅₀ B2 kristal yapıda oluşturulmuştur. Zr₄₈Cu₃₆Al₈Ag₈ dörtlü alaşım konsantrasyonu elde edebilmek için simülasyon hücresi içindeki rastgele 160 Zr atomu Al atomu ile, diğer 160 Zr atomu Ag atomu ile, 1120 Cu atomu Al atomu ile ve diğer 1120 Cu atomu ise Ag atomu ile yer değiştirilmiş ve daha sonra oluşturulan simülasyon hücresi 2500 K sıcaklığa 50 K adımla ısıtılmıştır. Elde edilen sıvı sistem 5,000,000 MD adımında tekrar dengelenmiştir. Son olarak sıvılaştığından emin olunan Zr₄₈Cu₃₆Ag₈Al₈ dörtlü alaşımı 5x10⁹ Ks⁻¹ soğutma oranı ile 2500 K'den başlayarak 200 K'e 50 K sıcaklık adımı ile soğutulmuştur. Her bir sıcaklıkta sistemi dengeye getirmek için 4,200,000 MD simülasyon adımı ve istatistik hesaplamalar için 800,000 MD simülasyon adımı olmak üzere toplamda 5,000,000 MD simülasyon adımı kullanılmıştır.

2.2. Gömülü atom metot potansiyeli

Zr₄₈Cu₃₆Al₈Ag₈ sistemi içindeki atomlar arasındaki etkileşimleri tanımlamak için Zhou ve çalışma grubu tarafından geliştirilen birçok saf metalin çeşitli fiziksel özelliklerine fitleyerek (eğriye uydurularak) elde ettikleri EAM potansiyel parametreleri kullanılmıştır [21]. EAM potansiyelinin toplam enerji formu aşağıdaki gibidir [22]:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i) \quad (1)$$

Burada i ve j atomları arasındaki $\phi_{ij}(r_{ij})$ potansiyeli denklem 2'de verildiği gibi tanımlanır.

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \frac{A \exp[-\alpha(r_{ij}/r_e - 1)]}{1 + (r_{ij}/r_e - \kappa)^{20}} - \frac{B \exp[-\beta(r_{ij}/r_e - 1)]}{1 + (r_{ij}/r_e - \lambda)^{20}} \quad (2)$$

Burada r_{ij} iki atom arasındaki mesafeyi ve r_e ise en yakın komşu atomlar arasındaki denge mesafesini temsil eder. A , B , α ve β dört ayarlanabilir parametredir. κ ve λ ise kesme (cut-off) parametreleridir. F_i , i atomunun elektron yoğunluğuna (ρ_i) bağlı gömülme enerjisidir ve ρ_i 'nin formu denklem 3'de verildiği gibidir.

$$\rho_i = \sum_{j,j \neq i} f_j(r_{ij}) \quad (3)$$

Burada $f_j(r_{ij})$ atomik yük yoğunluk fonksiyonudur ve denklem 4'de verildiği gibi tanımlanır.

$$f_j(r_{ij}) = \frac{f_e \exp[-\beta(r_{ij}/r_e - 1)]}{1 + (r_{ij}/r_e - \lambda)^{20}} \quad (4)$$

Farklı a ve b türleri arasındaki çiftler potansiyeli, $\phi^{ab}(r)$, denklem 5'de verilen bağıntıdan hesaplanır.

$$\phi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left[\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \phi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \phi^{bb}(r) \right] \quad (5)$$

Daha geniş bir elektron yoğunluğu aralığında çalışabilmek için gömme enerji fonksiyonu, üç farklı durum için aşağıda verildiği gibi tanımlanır.

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i, \quad \rho < \rho_n, \quad (6)$$

$$\rho_n = 0.85\rho_e$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, \quad \rho_n \leq \rho < \rho_0, \quad (7)$$

$$\rho_0 = 1.15\rho_e$$

$$F(\rho) = F_e \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) \right] \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta, \quad \rho_0 \leq \rho. \quad (8)$$

EAM potansiyelinin parametrelerinin elde edilmesi ve fonksiyonları ile ilgili daha ayrıntılı bilgi ilgili kaynaklardan [21, 23, 24] alınabilir. Mevcut çalışmamızda Zr₄₈Cu₃₆Al₈Ag₈ dörtlü alaşım sistemindeki aynı tür ve farklı tür atomlar arası etkileşimleri tanımlamak için tercih edilen EAM potansiyelinin saf Zr, Cu, Al ve Ag metalleri için giriş parametreleri Tablo 1'de verilmiştir.

2.3. Çiftler dağılım fonksiyonu

Çiftler dağılım fonksiyon (PDF) analizi, bir sistemin yapısal özelliklerini, özellikle de kristaller, sıvılar ve

amorf yapılar için, ortaya çıkaran en önemli ve en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Toplam PDF formu;

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^n \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (9)$$

şeklinde tanımlanır. Burada N simülasyon hücresindeki atomların sayısını, V aynı hücrenin hacmini ve $n(r)$ ise r ile $r+\Delta r$ arasındaki kabukta bulunan parçacıkların sayısını temsil etmektedir. Çalışmamızda Zr-bazlı dörtlü alaşım sisteminin, α atomu ve β atomu için kısmi PDF'si (PPDF) denklem 10'da verildiği gibi tanımlanmıştır.

Tablo 1. Saf Zr, Cu, Al ve Ag metalleri için EAM potansiyel parametreleri [21].

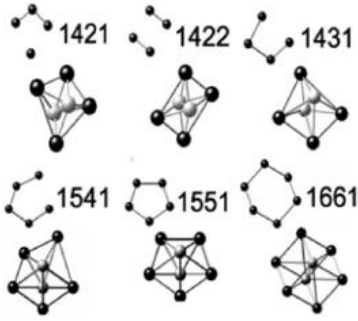
	Zr	Cu	Al	Ag
r_e	3.199978	2.556112	2.863924	2.891814
f_e	2.230909	1.554485	1.403115	1.106232
ρ_e	30.879991	21.175871	20.418205	14.604100
ρ_s	30.879661	21.175395	23.195740	14.604144
α	8.559190	8.127620	6.613165	9.132010
β	4.564902	4.334731	3.527021	4.870405
A	0.424667	0.396620	0.134873	0.277758
B	0.640054	0.548085	0.365551	0.419611
κ	0.5	0.308782	0.379846	0.339710
λ	1.0	0.756515	0.759692	0.750758
F_{n0}	-4.485793	-2.170269	-2.807602	-1.729364
F_{n1}	-0.293129	-0.263788	-0.301435	-0.255882
F_{n2}	0.990148	1.088878	1.258562	0.912050
F_{n3}	-3.202516	-0.817603	-1.247604	-0.561432
F_0	-4.51	-2.19	-2.83	-1.75
F_1	0	0	0	0
F_2	0.928602	0.561830	0.622245	0.744561
F_3	-0.981870	-2.100595	-2.488244	-1.150650
η	0.597133	0.310490	0.785902	0.783924
F_e	-4.509025	-2.186568	-2.824528	-1.748423

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{V}{N_\alpha N_\beta} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{n_{i\beta}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (10)$$

2.4. Honeycutt-Andersen çiftler analiz metodu

Sistemin mikro yapısında neler olup bittiği hakkında daha ayrıntılı bilgiler alabilmek için Honeycutt-Andersen (HA) çiftler analiz tekniğinden yararlanılmıştır [25]. Bu teknikle ilk olarak sistemdeki atom çiftlerinin komşu olup olmadıklarına bakılarak sınıflandırma yapılmaktadır. İkinci olarak, ortak oldukları yakın komşuların sayıları ve üçüncü olarak ta, ortak komşular arasındaki komşuluk ilişkileri göz önünde bulundurulmaktadır. İki atom, birbirlerinin belli bir kesme mesafesi içerisinde olduklarında, yakın komşular şeklinde kabul edilip bağlı çift olarak adlandırılırlar. Burada, kesme mesafesi toplam PDF eğrilerinin başlangıç noktasından ilk minimum değerine kadar olan kısmı içermektedir. Honeycutt ve Andersen, bağlanmış çiftleri ayırt edebilmek için i, j, l ve m olmak üzere dört tane parametre kullanmıştır.

Herhangi bir atom sistemi A – B bir bağ oluşturursa, $i = 1$, aksi halde $i = 2$ olur. j sayısı, hem A atomu hem de B atomu ile bağ yapan yakın komşuların sayısını belirtir. l , hem A atomu hem de B atomu ile bağ yapan yakın komşular arasında oluşan bağ sayısını temsil eder. m , hem A atomu hem de B atomu ile bağ yapan yakın komşular arasındaki bağların nasıl oluştuğunu gösterir. Bağlar sırayla bağlanırsa, $m = 1$, yoksa $m = 2$ olur. HA formülüne dayanarak, beş katlı simetri bağı ve diğer farklı bağlar bilgisayardan elde edilebilir. 1551 bağlanmış çiftler, iki yakın bağ çiftine sahip beş bağlanmış çifti olan beş ortak komşusu olan iki kök çifti atomunu temsil eder. Benzer analiz, Şekil 1'de gösterildiği gibi diğer bağlı çiftler için de geçerlidir. Bağlanan çiftlerin, sıvı metallerdeki kısa menzil düzeni (SRO) yansıttığını belirtmek gerekir. Sıvıdaki 1551, 1541 ve 1431 çiftlerinin sayısı, ikosahedral derecesinin doğrudan bir ölçümüdür. Burada 1551 bağlı çiftleri ideal ikosahedrayı (*icos*), 1541 ve 1431 bağlı çiftleri zorlanmış ikosahedrayı (*deficos*) temsil ederken 1421 bağlı çiftleri *fcc* kristal yapısının karakteristik bağ çiftleri, 1421+1422 bağlı çiftleri, *hcp* kristal yapısının karakteristik bağ çiftleri ve 1661+1441 bağlı çiftleri ise *bcc* kristal yapıyı temsil eden karakteristik bağ çiftleridir.

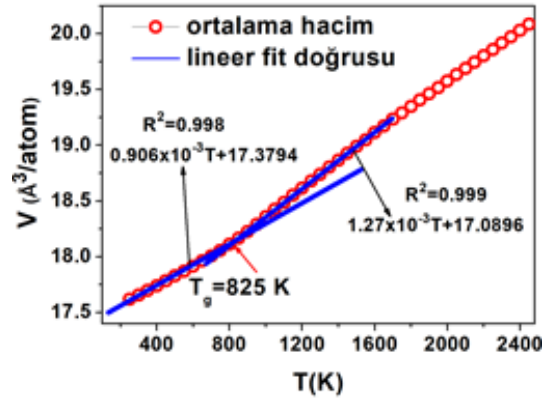


Şekil 1. Bazı bağlı çiftler için şematik diyagram [26].

3. Bulgular

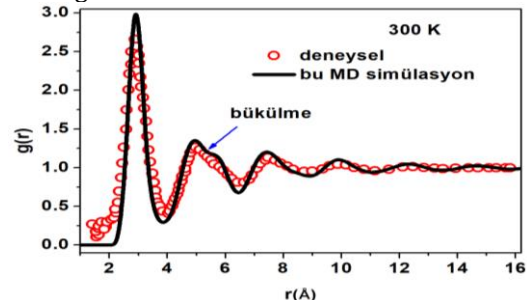
Zr₄₈Cu₃₆Al₈Ag₈ dörtlü alaşımının hızlı soğutma sürecinde cam oluşum süreci ve atomik yapısının gelişimi EAM potansiyeli kullanılarak klasik MD simülasyon ile araştırılmıştır. Metalik camların en önemli termodinamik özelliklerinden biri cam geçiş sıcaklığıdır (T_g). T_g , hacim-sıcaklık (V - T), enerji-sıcaklık (E - T), öz ısı-sıcaklık (C_p - T) ve Wentt-Abraham parametresi-sıcaklık (R^{WA} - T) eğrilerinden belirlenebilir. Çalışmamızda T_g Şekil 2'de verilen V - T grafiğinden yararlanarak belirlenmiştir. Şekilden görüldüğü gibi soğutma sürecinde 900 - 2400 K arasında V - T eğrisi neredeyse lineer olarak azalırken 800 - 900 K arasında eğimde bir değişim olmakta ve 200 - 850 K arasında yine farklı bir eğime sahip neredeyse lineer bir davranış gözlenmiştir. Farklı eğimlere sahip iki eğriye çekilen lineer fit doğrularının kesişme noktası T_g olarak kabul edilmiştir. T_g öncesi ve sonrası lineer fit denklemleri sırasıyla $V_{\text{önce}}(T)=1.27 \times 10^{-3}T+17.0896$ ve $V_{\text{sonra}}(T)=0.906 \times 10^{-3}T+17.3794$ olarak belirlenmiş ve Şekil 2'de ilgili doğrular üzerinde de gösterilmiştir. Güvenilir bir lineer fit yapıp yapılmadığını kontrol için, serbestlik

derecelerini hesaba katan düzeltilmiş R^2 değerleri hesaplanmıştır. R^2 değerinin 1'e yakın çıkması, yapılan fit işleminde sapmaların çok az olduğunu ve dolayısıyla başarılı bir fitleme gerçekleştirildiğini göstermektedir. Mevcut çalışmada $V_{\text{önce}}(T)$ ve $V_{\text{sonra}}(T)$ fit doğruları için elde edilen R^2 değerleri sırasıyla 0.999 ve 0.998 olup bu değerler 1'e oldukça yakındır. Lineer doğruların kesişme noktası $T_g=825$ K'dir. Bu değer, deneysel yöntemle elde edilen $T_g=683$ K [27] ve $T_g=703$ K [28] değerlerinden sırasıyla %17.2 ve %14.8 daha büyüktür. Sonuçlar arasındaki farklılık, deneylerde ve MD simülasyonlarında kullanılan soğutma oranları arasındaki büyük fark göz önünde tutulduğunda makul görülebilir.



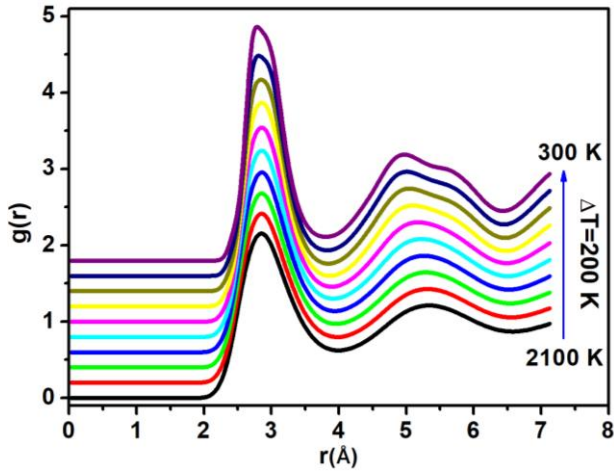
Şekil 2. Hızlı soğutma sürecinde ortalama hacmin sıcaklığa bağlı değişimi.

Hızlı soğutma sürecinde sistem içinde oluşan yapısal değişimleri gözlemlemek için PDF ve PPDF eğrileri hesaplanmıştır. MD simülasyonu ile 300 K sıcaklıkta elde edilen toplam PDF ile daha önce Xu ve arkadaşları [29] tarafından deneysel olarak elde edilen $g(r)$ eğrisi karşılaştırılmalı olarak Şekil 3'de verilmektedir. Sonuçlarımızın deneysel sonuçlarla büyük oranda uyumlu olduğu gözükmektedir. Her iki $g(r)$ eğrisinin piklerinin konumları ve salınımları birbirleri ile tutarlıdır. Diğer yandan MD simülasyondan elde edilen $g(r)$ eğrisinin ikinci pikinde, metalik camlar için karakteristik bir özellik olan bükülme (splitting) görülmektedir. Aynı durum deneysel $g(r)$ 'de de gözükmektedir. Tek başına bu analiz sonucuna bakarak yorum yapıldığında EAM potansiyelinin sistem içindeki etkileşimleri açıklamada büyük oranda başarılı olduğu söylenebilir. Fakat bu sonuç sistemin her fiziksel özelliğini doğru açıklayacağı anlamını taşımamaktadır ve daha ayrıntılı analizlerin yapılması gerekmektedir.



Şekil 3. 300 K de MD simülasyondan elde edilen ve deneysel [29] $g(r)$ eğrileri.

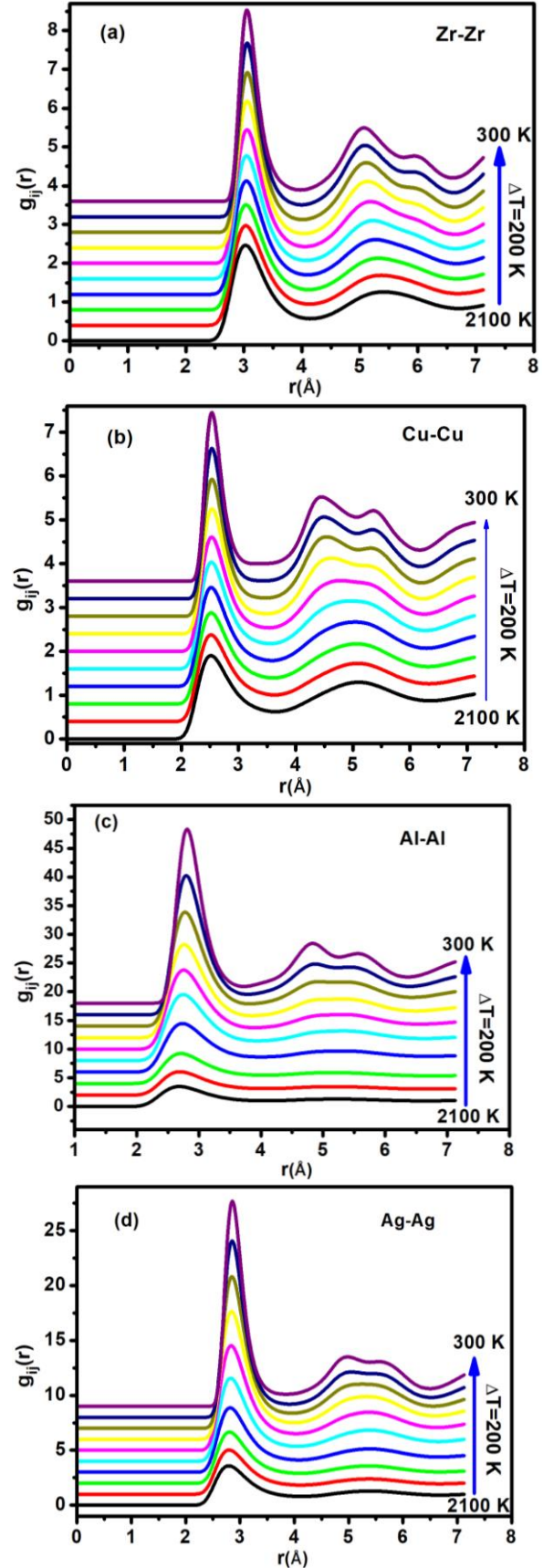
Toplam $g(r)$ eğrilerinin sıcaklığa bağlı değişimini görebilmek için farklı sıcaklıklarda (300, 500, 700, 900, 1100, 1300, 1500, 1700, 1900 ve 2100 K) elde edilen $g(r)$ eğrileri Şekil 4'de sunulmuştur. Yüksek sıcaklıklardan başlayarak (2100 K) 900 K sıcaklığa kadar elde edilen $g(r)$ eğrileri sıvı sistemlere ait tipik daha geniş ve daha yumuşak pik davranışı sergilemektedir. Sıcaklığın daha da azalmasıyla, 700 K'den itibaren $g(r)$ 'nin ikinci pikinde hafif bir bükülme meydana gelmekte ve azalan sıcaklıkla bükülme daha da belirginleşmektedir. Dahası sıvı yapıya ait $g(r)$ davranışından farklı olarak $g(r)$ eğrilerinin pik yüksekliklerinin belirgin bir şekilde arttığı ve özellikle birinci pik genişliğinin de azaldığı görülmektedir. Elde edilen bulgular sistemin sıvı yapıdan amorf yapıya geçiş yaptığına işaret eder.



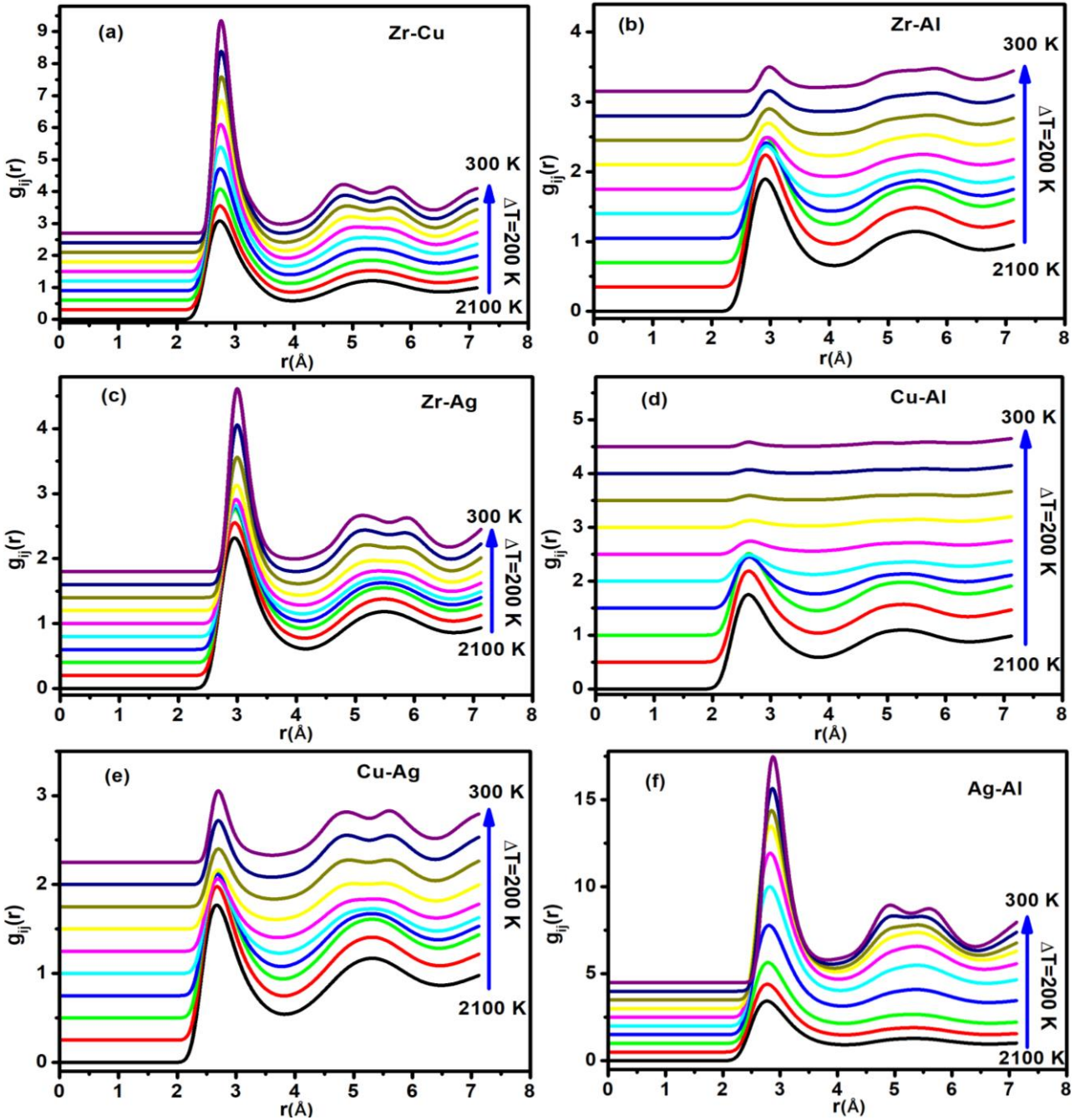
Şekil 4. MD simülasyondan elde edilen toplam PDF eğrilerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Toplam PDF, sistem hakkında genel bir bilgi verirken, PPDF eğrileri ise sistemdeki atomlar arasında neler olup bittiği hakkında daha ayrıntılı bilgiler sunmaktadır ve direkt olarak deneyden elde edilmesi zordur [26]. Zr-Zr, Cu-Cu, Al-Al ve Ag-Ag çiftlerinin PPDF eğrileri sıcaklığın fonksiyonu olarak Şekil 5'de verilmiştir. Bu dört çift için düşük sıcaklıklara doğru bütün PPDF eğrilerinin ikinci piklerinde camı sistemlere has bir bükülme meydana gelmiş ve azalan sıcaklıkla birlikte daha da belirgin bir görünüm kazanmıştır. Zr-Zr ve Cu-Cu çiftlerinin $g(r)$ eğrilerinin davranışı Şekil 4 'te açıklaması yapılan toplam $g(r)$ davranışına benzer bir davranış sergilemektedir. Fakat Al-Al ve Ag-Ag çiftleri için aynı şeyleri söylemek zordur. Çünkü Şekil 5 (c) ve (d)'de görüldüğü gibi, sıcaklığın düşmesiyle birlikte her iki çift için de PPDF davranışları diğer çiftlere (Zr-Zr ve Cu-Cu) göre büyük farklılık göstermektedir. Bu çiftler için aşırı soğutulmuş bölgeye (supercooled region) karşılık gelen 1500 K'den başlayarak PPDF eğrilerinin birinci ve ikinci piklerinin yüksekliklerinde görülen belirgin bir artış azalan sıcaklıkla birlikte daha da etkili olmaktadır. Al-Al ve Ag-Ag çiftlerinin davranışı büyük oranda bir birlerine benzer olsa da, özellikle Al-Al çiftindeki etkileşimler Ag-Ag'ye göre çok daha keskindir. Her iki çift için gözlenen anormal davranışların nedeni merkezde bulunan bir Al (veya

Ag) atomunun birinci, ikinci ve diğer kabuklarında bulunan Al (veya Ag) atomlarının bulunma olasılığının çok fazla olduğuyla ilgilidir.



Şekil 5. (a) Zr-Zr, (b) Cu-Cu, (c) Al-Al ve (d) Ag-Ag aynı tür çiftlerin $g_{ij}(r)$ eğrilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri.

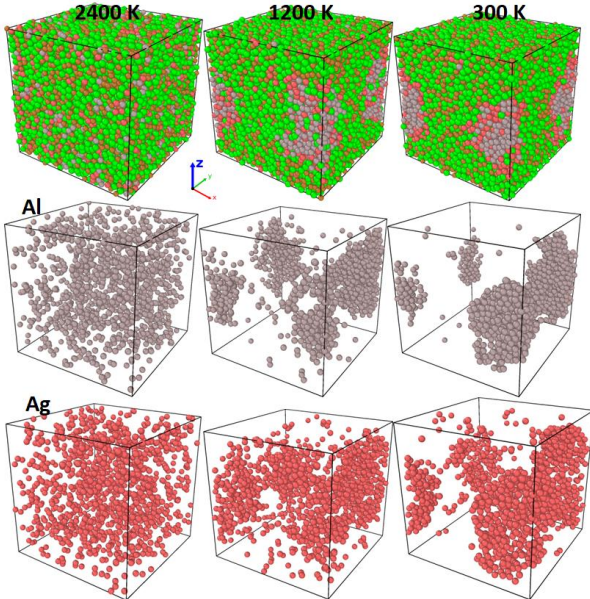


Şekil 6. (a) Zr-Cu, (b) Zr-Al, (c) Zr-Ag, (d) Cu-Al, (e) Cu-Ag ve (f) Ag-Al farklı tür çiftlerin $g_{ij}(r)$ eğrilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri.

Zr-Cu, Zr-Al, Zr-Ag, Cu-Al, Cu-Ag ve Al-Ag farklı atom çiftleri için elde edilen $g_{ij}(r)$ eğrilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri Şekil 6'da verilmiştir. Grafiklerden bütün atom çiftleri için düşük sıcaklıklarda elde edilen $g_{ij}(r)$ eğrilerinin ikinci piklerindeki bükülme açık bir şekilde görülmektedir. Normal şartlarda sistem soğutulduğu zaman metalik camı sistemler için simülasyon hücresinin hacminin azalmasından ve doğal olarak da yoğunluğunun artmasından dolayı $g_{ij}(r)$ eğrilerinin pik yüksekliklerinin artması ve genişliklerinin azalması beklenir. Fakat çalışmamızda Şekil 6(b), (d) ve (e)'de görüldüğü gibi azalan sıcaklıkla birlikte piklerin şiddetleri de azalmaktadır. Bunun nedeni Al (veya Ag) atomlarının Cu ve Zr atomları ile bir araya gelme eğilimlerinin az ve kendi türü atomlarla komşuluk yapma eğiliminde olmasıdır. Özellikle Şekil 6(d)

verilen Cu-Al çifti için düşük sıcaklıklarda hesaplanan $g_{ij}(r)$ eğrilerinin pikleri çok zayıftır. Bu da Al atomları çevresinde Cu veya Cu atomları çevresinde Al atomlarının bulunma olasılığının çok düşük olması anlamını taşımaktadır. Bunların tam tersi davranış ise Şekil 6(f)'de Ag-Al çifti için gözlenmiştir. Ag-Al çiftinin $g_{ij}(r)$ eğrilerin pikleri sıcaklığın azalmasıyla birlikte çok şiddetli ve keskin bir hal almaktadır. Bu davranış Ag ve Al atomlarının sistemdeki diğer atomlara göre birbirleri ile bir araya gelme eğilimlerinin çok daha fazla olması anlamına gelir. Bu durum Şekil 7'de verilen simülasyon hücre görüntülerinden daha net bir şekilde görülebilmektedir. MD simülasyonlarında PPDF'lerin hesaplanmasında simülasyon hücresinin hacmi birinci derecede etkilidir. PPDF eğrilerinin ilk ve ikinci piklerinin bu denli keskin olması Al ve Ag

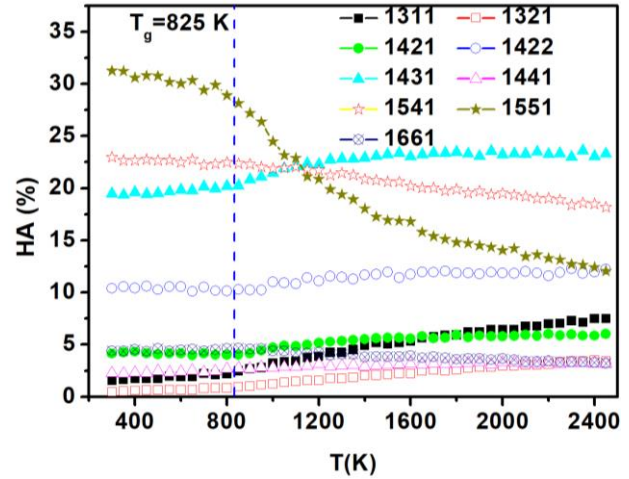
atomlarının kendi türlerinden atomlar ile bir araya gelme isteğinin fazla olması anlamına gelir. Yüksek sıcaklıklarda böyle bir durum gözlenmezken daha düşük sıcaklıklarda Al ve Ag atomlarının bir araya gelme veya topaklanma eğilimleri gerçekten ilginçtir. Bu durumu daha iyi görebilmek için sistemin MD hücresinin farklı sıcaklıklarda (2400, 1200 ve 300 K) elde edilen görüntüleri Şekil 7'da gösterilmiştir. 2400 K'de sistemdeki bütün atomların rastgele dağıldığı ve yalnızca Al (veya Ag) atomlarının dağılımına bakıldığında da yine rastgele ve homojen dağılımının olduğu açık bir şekilde görülebilmektedir. Sıcaklık 1200 K'e düştüğünde Zr ve Cu atomları neredeyse homojen olarak dağılmış iken Al ve Ag atomlarının topaklanmaya başladığı her üç şekilden görülebilmektedir. Son olarak, sıcaklık 300 K'e düştüğünde Al ve Ag atomlarının topaklanması daha da artmaktadır. Şekilden 300 K'deki Al ve Ag atomlarının dağılımına bakıldığında Al atomlarının Ag atomlarına göre bir araya gelme (topaklanma) eğiliminin çok daha fazla olduğu görülmüştür. Al atomlarının topaklanma davranışı daha önce $Cu_{45}Zr_{45}Al_{10}$ [30] ve $Zr_{50}Cu_{50-x}Al_x$ ($0 \leq x \leq 50$) alaşım serisi [31] için rapor edilen MD simülasyon çalışmalarında da gözlenmiş olup bildiğimiz kadarı ile kullandığımız EAM potansiyeli için Ag atomlarının da Al atomlarına benzer bir davranış sergilediğine dair rapor edilmiş bir çalışma yoktur.



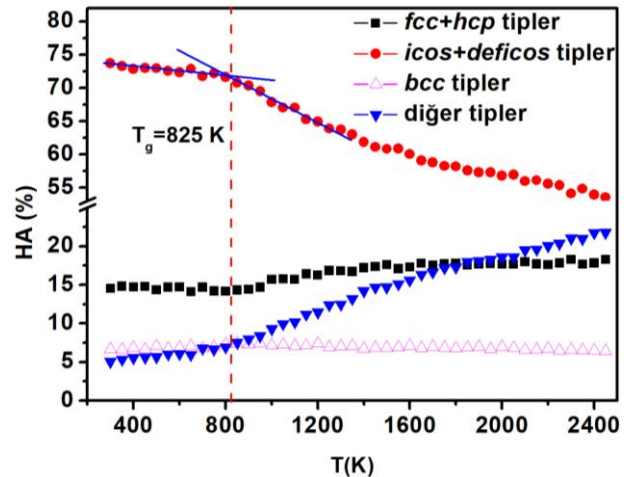
Şekil 7. 2400, 1200 ve 300 K sıcaklıklarda elde edilen MD simülasyon hücresinin görüntüleri. Yeşil, kahverengi, gri ve kırmızı renkleri sırasıyla Zr, Cu, Al ve Ag atomlarını temsil etmektedir.

Sistemin kısa menzil düzeni (SRO) hakkında bilgi almak ve topolojik SRO'sunu karakterize etmek için HA [25, 32, 33] ve Voronoi mozaikleme (VT) [34] yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışmamızda, sistemin mikro yapısının gelişimi hakkında bilgi almak için HA analizi metodu tercih edilmiş olup analiz sonuçlarından elde edilen en baskın bağlı çiftlerin sıcaklığa göre değişimleri Şekil 8'de verilmiştir. Sonuçlarımızda %2'den daha düşük

fraksiyona sahip olan bağlı çiftler gösterilmemiştir. $Zr_{48}Cu_{36}Ag_8Al_8$ alaşımında bütün sıcaklıklar için 1541, 1431 ve 1551 bağlı çiftleri her zaman daha baskın olmuştur. Bu durum daha uygun enerji nedeniyle ikosaedra düzeninin tercih edildiğini gösterir [10, 30]. 1431 bağlı çiftlerinin sayısı sıcaklığın azalmasıyla birlikte azalırken 1541 ve özellikle 1551 bağlı çiftlerinin sayıları keskin bir şekilde artmış (2450 K'de ~%18.12'den ve 300 K'de ~%31.25'e) ve daha sonra bu artış oranı camsı geçiş sıcaklığına karşılık gelen 825 K civarında eğimini değiştirerek farklı bir eğimle artmaya devam etmiştir. 1422 bağlı çiftlerinin fraksiyonu sıcaklığa duyarlı bir şekilde neredeyse değişmemektedir. Daha çok sıvı ve karışık sistemlerde bulunan 1311 ve 1321 bağlı çiftlerinin sayısı sıcaklığın düşmesiyle azalmıştır. *bcc* kristal yapıyı temsil eden 1441 bağlı çiftlerinin sayısında sıcaklığa bağlı çok büyük bir değişim olmazken, 1661 bağlı çiftlerinin sayısı azalan sıcaklıkla birlikte hafifçe artma eğilimindedir.



Şekil 8. 1311, 1321, 1421, 1422, 1431, 1441, 1541, 1551 ve 1661 HA indekslerinin sıcaklığa bağlı değişimi.



Şekil 9. *icos+deficos* tipler, *fcc+hcp* tipler, *bcc* tipler ve diğer tiplerin sıcaklığa bağlı değişimi.

Şekil 9 topolojik tiplerin toplamalarının sıcaklığa bağlı değişimlerini göstermektedir. Burada 1421 ve 1422 bağlı çiftlerinin toplamı *fcc+hcp* tipleri, 1541, 1431 ve 1551 bağlı çiftlerinin toplamı *icos+deficos* tipleri, 1441

ve 1661 bağlı çiftlerinin toplamı ise *bcc* tipleri temsil ederken bunların dışında kalanlar ise *diğer* tipler olarak gösterilmiştir. *icos+deficos* tiplerin toplamı 2450 K'deki toplam bağlı çift türlerinin ~%53.5'ünü oluşturmaktadır. Sıcaklık 300 K'e düştüğünde bu oran ~%73.7 artmıştır. Dörtlü Zr₄₈Cu₃₆Al₈Ag₈ BMG alaşımında hızlı soğutma sürecinde ikosahedral SRO'nun gelişerek artmaya devam ettiğine ve yoğun paketlenmiş atomik yapının varlığına işaret eden sonuçlarımız Xu ve arkadaşlarının [29] deneyden elde ettikleri sonuçları Ters Monte Carlo yöntemi kullanarak analiz ettikleri sonuçlarla büyük oranda uyumludur. Diğer yandan *bcc*-tiplerin toplamı azalan sıcaklıkla neredeyse değişmezken, *fcc*-tiplerin toplamı azalmış ve son olarak *diğer*-tiplerin toplamının hızla azaldığı gözlenmiştir. *icos+deficos* tiplerin sıcaklığa bağlı değişim eğrisinde eğim farklarının olduğu iki sıcaklık bölgesine lineer fit doğruları çizerek belirlenen kesişme noktasının V-T (Şekil 2'de) grafiğinden elde ettiğimiz $T_g=825$ K sıcaklık noktasıyla tutarlı olduğu görülmüştür.

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışmamızda Zr₄₈Cu₃₆Al₈Ag₈ dörtlü alaşım sisteminin hızlı soğutma esnasında cam oluşum süreci ve atomik yapı gelişimi gömülü atom metot potansiyeli kullanılarak klasik moleküler simülasyon ile incelenmiştir. Yapısal gelişim ve cam oluşum sürecini incelemek için ortalama hacim-sıcaklık, çiftler dağılım fonksiyonu ve Honeycutt-Andersen çift analiz metodu kullanılmıştır. Analiz sonuçlarından belirlenen cam geçiş sıcaklığı $T_g=825$ K ve 300 K de elde edilen toplam çiftler dağılım fonksiyonu literatürde rapor edilen deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür. Zr-Zr ve Cu-Cu çiftleri için elde edilen kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının pikleri sıcaklıktaki düşüşe bağlı olarak normal bir artış eğilimi gösterirken, Al-Al ve Ag-Ag çiftleri için bu durumun çok farklı olduğu ve düşük sıcaklıklara doğru çok yüksek pikler ürettiği gözlenmiştir. Yapılan incelemelerle bu davranışın nedeninin simülasyon hücresindeki Al ve Ag atomlarının kendi türleri ile yakın olmayı tercih ettiği ve bunun sonucu olarak ta düşük sıcaklıklara doğru bir araya geldiği (topaklandığı) görülmüştür. Honeycutt-Andersen çift analizi ikosahedral kısa menzil düzeni temsil eden 1431, 1541 ve 1551 bağlı çiftlerinin bütün sıcaklıklarda baskın olduğunu göstermiştir. Ayrıca bütün bağlı çiftler içinde ideal ikosahedral kısa menzil düzeni temsil eden 1551 bağlı çiftlerinin azalan sıcaklıkla yüksek oranda arttığı gözlenmiştir. Bu durum hızlı soğutma sürecinde kısa menzil düzeninin gelişerek artmaya devam ettiğini gösterir. Sonuçlarımız daha önce rapor edilen deneysel ve teorik sonuçlarla tutarlı bulunmuştur.

Sonuç olarak seçilen gömülü atom potansiyeli sistemin yapısal özelliklerini büyük oranda başarılı bir şekilde açıklıyor olsa da, Al ve Ag metalleri için kullanılan potansiyel parametrelerinin alaşım sistemlerinde daha güvenilir sonuçlar üretebilmesi için tekrar gözden geçirilmesi önerilmektedir.

Teşekkür

Çalışmanın tartışma sürecinde eşsiz ve faydalı fikirlerini bizimle paylaşan Dr. Cem CANAN ve Dr. Mutlu ÇOLAKOĞULLARI' na teşekkürü borç biliriz. Ayrıca bu çalışmanın yapılabilmesi için gerekli ortamı sağlayan Trakya Üniversitesi Eğitim Fakültesine teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] Karasu B., Yanar A. O., Erdoğan O., Kartal S., Ak G., Pirangil S. E. 2017. Metallic Glasses,. Şişe Cam Technical Bulletin, 45(2(231)), 5-17.
- [2] Ozdemir Kart S., Tomak M., Uludogan M., Cagin T. 2006. Structural, thermodynamical, and transport properties of undercooled binary Pd-Ni alloys, Materials Science and Engineering A, 435-436, 736-744.
- [3] Xu J., Xiang M., Dang B., Jian Z. 2017. Relation of cooling rate, undercooling and structure for rapid solidification of iron melt, Computational Materials Science, 128, 98-102.
- [4] Qi Y., Cagin T., Kimura Y., Goddard III W. A. 1991. Molecular-dynamics simulations of glass formation and crystallization in binary liquid metals: Cu-Ag and Cu-Ni, Phys. Rev. B, 59(5), 3527-3533.
- [5] Dalgic S. S. S., Çeltek M. 2011. Glass forming ability and crystallization of CuTi intermetallic alloy by molecular dynamics simulation, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 13(11-12), 1563-1569.
- [6] Inoue A., Kita K., Zhang T., Masumoto T. 1989. An Amorphous La₅₅Al₂₅Ni₂₀ Alloy Prepared by Water Quenching, Materials Transactions, 30(09), 722-725.
- [7] Inoue A. 2015. Bulk Glassy Alloys: Historical Development and Current Research, Engineering, 1(2), 185-191.
- [8] Zhong L., Wang J., Sheng H., Zhang Z., Mao S. X. 2014. Formation of monatomic metallic glasses through ultrafast liquid quenching, Nature, 512(7513), 177-80.
- [9] Inoue A., Takeuchi A. 2011. Recent development and application products of bulk glassy alloys, Acta Materialia, 59(6), 2243-2267.
- [10] Chen H. . 1974. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses, Acta Metallurgica, 22(12), 1505-1511.
- [11] Inoue A. 2000. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, Acta Materialia, 48(1), 279-306.
- [12] Wang W. H., Dong C., Shek C. H. 2004. Bulk metallic glasses, Materials Science and Engineering: R: Reports, 44(2-3), 45-89.
- [13] Johnson W. L. 1996. Bulk metallic glasses - A new

- engineering material, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1(3), 383–385.
- [14] Celtek M., Sengul S., Domekeli U., Canan C. 2016. Molecular dynamics study of structure and glass forming ability of Zr₇₀Pd₃₀ alloy, *The European Physical Journal B*, 89(3), 1–6.
- [15] Sengul S., Celtek M., Domekeli U. 2017. Molecular dynamics simulations of glass formation and atomic structures in Zr₆₀Cu₂₀Fe₂₀ ternary bulk metallic alloy, *Vacuum*, 136, 20–27.
- [16] Celtek M., Sengul S. 2018. The characterisation of atomic structure and glass-forming ability of the Zr–Cu–Co metallic glasses studied by molecular dynamics simulations, *Philosophical Magazine*, 98(9), 783–802.
- [17] Zhang Q., Zhang W., Inoue A. 2006. New Cu–Zr-based bulk metallic glasses with large diameters of up to 1.5cm, *Scripta Materialia*, 55(8), 711–713.
- [18] Zhang Q., Zhang W., Inoue A. 2007. Preparation of Cu₃₆Zr₄₈Ag₈Al₈ Bulk Metallic Glass with a Diameter of 25 mm by Copper Mold Casting, *Materials Transactions*, 48(3), 629–631.
- [19] Smith W., Forester T. R. 1996. DL_POLY 2.0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package, *Journal of Molecular Graphics*, 14(3), 136–141.
- [20] Nosé S. 1984. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *The Journal of Chemical Physics*, 81(1), 511–519.
- [21] Zhou X. W., Johnson R. A., Wadley H. N. G. 2004. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers, *Physical Review B*, 69(14), 144113.
- [22] Daw M. S., Baskes M. I. 1984. Embedded atom method: derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metal, *Physical Review B*, 29(12), 6443–6453.
- [23] Celtek M., Sengul S. 2019. Effects of the cooling rate on the atomic structure and the glass formation process of Co₉₀Zr₁₀ metallic glass investigated by molecular dynamics simulations, *Turkish Journal of Physics*, 43, 11 – 25.
- [24] Celtek M., Domekeli U., Sengul S. 2019. Moleküler Dinamik Benzetim Yöntemi ile Isıtma İşlemi Sırasında Platin Metalinin Yapısal Gelişimi ve Erime Noktası Üzerine Atomlar-arası Potansiyel Etkisinin Araştırılması (Investigation of the Effect of Interatomic Potential on the Structural Development, *BEU Journal of Science*, 8(2), 413–427.
- [25] Honeycutt J. D., Andersen H. C. 1987. Molecular Dynamics Study of Melting and Freezing of Small Lennard-Jones Clusters, *Journal of Physical Chemistry*, 91(24), 4950–4963.
- [26] Celtek M., Sengul S. 2018. Thermodynamic and dynamical properties and structural evolution of binary Zr₈₀Pt₂₀ metallic liquids and glasses: Molecular dynamics simulations, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 498, 32–41.
- [27] Zhang Q., Zhang W., Inoue A. 2008. Unusual Glass-Forming Ability of New Zr-Cu-Based Bulk Glassy Alloys Containing an Immiscible Element Pair, *Materials Transactions*, 49(11), 2743–2746.
- [28] Tang R., Zhou B., Ma Y., Jia F., Zhang X. 2015. Numerical Simulation of Zr-based Bulk Metallic Glass During Continuous Casting Solidification Process, *Materials Research*, 18(suppl 1), 3–9.
- [29] Xu Y., Yu M., Xu R., Wang X., Wang Z., Liang Y., Lin J. 2016. Short-to-Medium-Range Order and Atomic Packing in Zr₄₈Cu₃₆Ag₈Al₈ Bulk Metallic Glass, *Metals*, 6(10), 240.
- [30] Ward L., Agrawal A., Flores K. M., Windl W. 2012. Rapid Production of Accurate Embedded-Atom Method Potentials for Metal Alloys, *Materials Science; Computational Physics*, 12(09), 0619.
- [31] Celtek M., Sengul S., Domekeli U. 2017. Glass formation and structural properties of Zr₅₀Cu_{50-x}Al_x bulk metallic glasses investigated by molecular dynamics simulations, *Intermetallics*, 84, 62–73.
- [32] Celik F. A., Kazanc S. 2013. Crystallization analysis and determination of Avrami exponents of CuAlNi alloy by molecular dynamics simulation, *Physica B: Condensed Matter*, 409(1), 63–70.
- [33] Celik F. A. 2014. Molecular dynamics simulation of polyhedron analysis of Cu–Ag alloy under rapid quenching conditions, *Physics Letters A*, 378(30–31), 2151–2156.
- [34] Voronoi G. 1908. New Parametric Applications Concerning the Theory of Quadratic Forms - Second Announcement, *J. Reine Angew. Math*, 134, 198–287.
- [35] Doye J. P. K., Wales D. J. 1996. The Structure and Stability of Atomic Liquids: From Clusters to Bulk, *Science*, 271(5248), 484–487.

Loratadin ve Desloratadin'in İyonlaşma Sabitlerinin HPLC Yöntemi ile Tayini

Dilara BAŞAT DERELİ*¹, Yasemin TEKİN KOCABAY²

¹Bitlis Eren Üniversitesi, Tatvan Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, 13200, Bitlis, Türkiye

²Bitlis Eren Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, 13100, Bitlis, Türkiye

(Alınış / Received: 17.05.2019, Kabul / Accepted: 13.09.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

İyonlaşma sabiti,
HPLC,
Alerjik rinit

Özet: Çağın giderek yaygınlaşan hastalıklarından biri alerjik rinittir. Alerjik rinitin tedavisinde öncelikle alerjenlerden kaçınma ve ilaç tedavisi kullanılır. İlaç olarak daha çok alerjenin etkisini azaltan antihistaminikler kullanılır. Bu sebeple son yıllarda bu ilaçların çözünürlük, biyolojik aktivite, absorpsiyon, lipofilik etkileri ve iyonlaşma sabitleri gibi fizikokimyasal parametreleri, yan etkileri ve ilaç etkileşimleri daha kapsamlı araştırılmaktadır. İyonlaşma sabiti (pK_a) bir molekülün iyonlaşmış ve iyonlaşmamış formlarının birbirine eşit olduğu pH değeridir. pK_a değeri ilaç absorpsiyonunu etkiler. İlaçların çoğu suda çözünürlüğü az olan moleküller olduğu için iyonlaşma sabitlerinin tayinlerinde su-organik çözücü ikili karışımları kullanılır. Bu çalışmada loratadin ve desloratadin'in su-asetonitril çözücü karışımında iyonlaşma sabiti değerleri HPLC yöntemiyle tayin edilmiştir. Non lineer regresyon programı (NLREG) kullanılarak elde edilen pK_a değerlerinden Mol kesri- pK_a yöntemi ve Yasuda-Shedlovsky ekstrapolasyon yöntemiyle sudaki pK_a değerlerine geçilmiştir. Elde edilen verilerin bilgisayar programı ile hesaplanan verilerle uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

Determination of Ionization Constants of Loratadine and Desloratadine by HPLC Method

Keywords

Ionization constant,
HPLC,
Allergic rhinitis

Abstract: One of the increasingly common diseases of the age is allergic rhinitis. In the treatment of allergic rhinitis, primarily allergens and drug treatment are used. Antihistamines are used to reduce the effect of allergens. Therefore, physicochemical parameters, side effects and drug interactions such as solubility, biological activity, absorption, lipophilic effects and ionization constants of these drugs have been investigated in recent years. The ionization constant (pK_a) is the pH at which the ionized and non-ionized forms of a molecule are equal to each other. pK_a value affects the drug absorption. Because most of the drugs are low water-soluble molecules, water-organic solvent binary mixtures are used in the determination of ionization constants. In this study, ionisation constant values of loratadine and desloratadine in water-acetonitrile solvent were determined by HPLC method. The pK_a values obtained by using non linear regression program (NLREG) were changed to aqueous pK_a values by means of Mole fraction- pK_a method and Yasuda-Shedlovsky extrapolation method. It was observed that the data obtained were in harmony with the data calculated by the computer program.

1. Giriş

Rinit burun iltihabı, alerjik rinit ise iltihabın alerji kaynaklı olmasıdır. Alerjik rinit, hapsirme, burun akıntısı ve burun tıkanıklığı bulguları ile ortaya çıkar. Sıklıkla burun, göz ve damak kaşıntısı eşlik eder. Ülkemizde görülme sıklığı çocuklarda %2-37, erişkinlerde %8-30 arasında değişmektedir [1]. Yaygınlığı astıma oranla daha fazladır ve dünya

çapında da giderek artış göstermektedir. Alerjik rinit genel bir halk sağlığı problemi olup, semptomların kontrol altına alınamaması durumunda çocuklarda otit ve sinüzit, yetişkinlerde horlama gibi hastalıklara zemin hazırlamaktadır. Hayatı tehdit eden bir hastalık değildir ancak hayat kalitesini azaltmaktadır. Bu nedenle alerjik rinitin erken dönemde tanısının konulması ve tedavisinin uygulanması önem taşımaktadır [2].

Alerjik rinitin tedavisinde bulguları tetikleyen alerjenlerden uzak durma ve ilaç tedavisi esastır. İlaç tedavisi olarak en sık kullanılan madde antihistaminiklerdir. Bu ilaçlar alerjik reaksiyonlarda rol oynayan histamini azaltmaya yöneliktir. Histamin, vücuttaki dokularda meydana gelen kişinin alerjik olduğu madde ile karşılaştığında veya iltihap durumlarında ortaya çıkan önemli bir kimyasal ajandır [3]. Antihistaminikler ise histaminin etkisiyle vücutta ortaya çıkan etkileri inhibe eden ya da tamamen ortadan kaldırmak için dışarıdan verilen ilaçlardır. Antihistaminikler böcek sokmaları, saman nezlesi, halk arasında taşıt tutması olarak bilinen hareket hastalığında, Meniere hastalığı ve bazı vertigo türlerinin tedavisinde kullanılmasına rağmen en önemli kullanış yeri alerjik hastalıklardır [4,5] Antihistaminik ilaçların bu yaygın kullanımlarından dolayı etkileri, yan etkileri ve ilaç etkileşimleri son yıllarda daha dikkatli incelenmeye başlanmıştır.

Antihistaminikler üretim ve gelişim süreçlerine göre 1. 2. ve 3. kuşak olmak üzere üç gruba ayrılmaktadırlar. Birinci kuşak antihistaminikler (klasik-eski), lipofilik yapıda olduğundan kan-beyin bariyerini kolayca geçebilir. İkinci kuşak antihistaminikler, klasik olmayan ya da yeni antihistaminik grubu olarak da bilinirler. İkinci ve üçüncü kuşak antihistaminikler ise lipofobik yapıdadırlar. Bu sebepten dolayı kan-beyin bariyerini geçemezler. Dolayısıyla birinci kuşak antihistaminiklerde görülen yan etkiler bunlarda ya çok hafif görülür ya da hiç görülmez [3]. Tablo 1.'de bu çalışmada kullanılan antihistaminik ilaçlardan 2.kuşak olan Loratadin ve 3.kuşak olan Desloratadin'in kimyasal yapısı verilmiştir.

Loratadin 1.kuşak antihistaminik olan N-metilazetedin'in etilkloroformat ile tepkimesinden elde edilen bileşiğe klor bağlanması ile elde edilmiştir [6]. Desloratadin ise loratadinden sentezlenmektedir. Her iki bileşikte piperidin grubu içeren bazik bileşiklerdir.

İyonlaşma sabiti (pK_a), bir molekülün iyonlaşma davranışını belirleyen temel parametredir. İlaçların iyonlaşma sabitlerinin belirlenmesi ile biyolojik sıvılardaki çözünürlük, lipofilisite, asitlik, transfer davranışı, reseptörlere bağlanma ve geçirgenlik gibi özellikleri hakkında kritik bilgiler elde edilebilir. Ayrıca ilaç formülasyonlarının tayinlerinde ve ilaçların analizlerinde metot geliştirme işlemlerinde bu değerlerin bilinmesi gerekir. İlaçların iyonlaşma sabitlerinin sudaki tayinleri, bileşiğin sudaki çözünürlüğünün az olması durumunda su-organik çözücü ikili karışımlarının kullanılmasını zorunlu kılar. Bu ikili karışımlar kullanılarak organik çözücünün yeterli çözme gücünden yararlanılabilmektedir.

Bir bileşiğin iyonlaşma sabitinin belirlenmesi için, spektrofotometri [7,8], potansiyometri [9,10], iletkenlik [11, 12], proton manyetik rezonans

spektrometresi [9, 13], çözünürlük [14], kromatografik [15], voltametik [16], kalorimetrik [17], elektroforetik [18], florometrik [19], polarimetrik [20], kinetik [21], bilgisayar destekli programlar [22] gibi çeşitli deneysel yöntemler mevcuttur. Suda çözünürlüğü az olan bileşiklerin su-organik çözücü karışımlarında yapılan iyonlaşma sabiti tayinlerinde klasik yöntemler olan potansiyometrik titrasyon ve spektrofotometri yöntemleri kullanılır. Günümüzde daha çok yüksek performanslı sıvı kromatografik (HPLC) yöntem ve kapiler elektroforez yöntemleri tercih edilmektedir. Bu yöntemlerde su-organik çözücü ikili karışımı kullanıldığında ekstrapolasyon yöntemleriyle ilacın su-organik çözücü ikili karışımlarından elde edilen iyonlaşma sabiti değerlerinden sudaki iyonlaşma sabiti değerine ulaşılır.

Bu çalışmada antihistaminik ilaçlardan piperidin grubu olan loratadin ve desloratadinin sudaki çözünürlükleri az olması nedeniyle 4 farklı su-asetonitril yüzdeleri için iyonlaşma sabiti değerleri HPLC yöntemiyle tayin edilmiştir. pK_a değerleri hesaplanırken sıvı kromatografik verilerden iyonlaşma sabiti hesaplamayı sağlayan non lineer regresyon programı (NLREG) kullanılmıştır. Bu 4 farklı ortamdan elde edilen iyonlaşma sabiti değerlerinden sudaki iyonlaşma sabiti değerleri Mol kesri- pK_a yöntemi ve Yasuda-Shedlovsky ekstrapolasyon yöntemiyle belirlenmiştir. HPLC ile iyonlaşma sabiti değerleri tayininde pH 'nın kapasite faktörü üzerinde etkisi incelenmiştir. İyonlaşma sabitlerinin sıvı kromatografik yöntemle tayininden elde edilen veriler bu ilaç aktif bileşiklerle çalışan AR-GE çalışanlarına kaynak bilgi oluşturacaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan kimyasallar

HPLC ile pK_a tayini yapılan bileşikler desloratadin ve loratadin, Sigma Aldrich (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Mobil faz için kullanılan organik çözücü olan asetonitril ve kolonda tutunmayan tür olan urasil, Sigma Aldrich (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Mobil faz pH 'sının ayarlanmasında kullanılan Sodyum hidroksit Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından, mobil faz pH 'sının ayarlanmasında kullanılan fosforik asit Riedel-de Haën (Seelze, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Elektrot kalibrasyonunda kullanılan pH 4,01; 7,01; 10,01 tampon çözeltileri ise Hanna firmasından temin edilmiştir.

2.2. Cihazlar

Çalışılan bileşiklerin pK_a değerlerinin tayininde, Agilent 1260 Infinity (Santa Clara, Amerika Birleşik Devletleri) marka Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi cihazı kullanılmıştır. Sistemde, 1260 Quat Pump VL pompa, 1260 DAD VL dedektör, 1260 ALS otomatik numune enjeksiyon kısmı bulunmaktadır.

HPLC mobil fazının pH ölçümlerinde Hanna HI 221 pH metre (Carrollton, Teksas) cihazı kullanılmış ve ölçümlerde Hanna HI 1131 cam elektrottan yararlanılmıştır. Elektrot kalibrasyonu için elektrot pH 4,01; 7,01 ve 10,01 değerlerine kalibre edilerek pH ayarlaması yapılmıştır. Mobil faz pH' sının ayarlanması esnasında sıcaklık $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ de sabit tutulmuştur.

Zorbax Eclipse Plus kolonları, silika bazlı diğer kolonlarla karşılaştırıldığında üstün performans göstermesi nedeniyle çok tercih edilen bir kolondur. Eclipse Plus kolonları en zorlu bazik bileşiklerde bile düzgün pik şekli verir ve bu tür bazik bileşikler için verimliliği ve çözünürlüğü artırır. Tüm bu özelliklerinden dolayı bu çalışmada Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 3,5 μm , 4,6x100 mm kolon kullanılmıştır.

2.3. HPLC yöntemi

Elektrot, pH değerleri belirlenirken pH 4,01; 7,01 ve 10,01 tampon çözeltileri ile kalibre edilmiştir. Elektrot, okunan değerlerin kararlı olabilmesi için çalışılan su-organik çözücü karışımında bekletilmiştir. Asetonitril-su ikili karışımları için pH ayarlamaları her bir ortam için pH değeri 2,5-6 aralığında olacak şekilde mobil fazlar hazırlanmıştır. Bu ayarlama işlemlerinde tampon aralığı dikkate alınarak 50 mM fosforik asit kullanılmıştır.

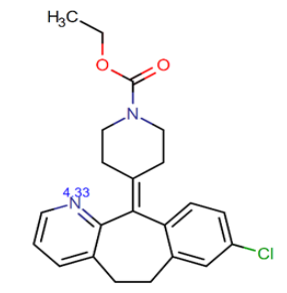
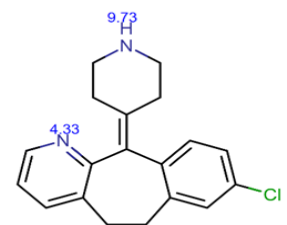
Kromatografik çalışmada, pK_a değerlerinin tayini yapılan bileşiklerden loratadinin pikleri bir gün sonraki çalışmada bozulduğu için her iki bileşik günlük olarak hazırlanmıştır. Analitik saflıkta temin edilen bileşiklerin her birinden 1 mg tartılıp, 10 mL mobil fazda çözülerek 100 ppm'lik stok çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden 20 μL sıvı kromatografi cihazına enjekte edilmiştir. HPLC çalışmasında kapasite faktörlerinin belirlenmesi için gerekli t_0 değeri urasilin sudaki %0,01 (a/h) derişimindeki çözeltisi kullanılarak belirlenmiştir. Bu çalışmada gerek urasil ve gerekse bileşiklerin alıkonma faktörleri, her bir bileşik için iki kez enjeksiyon yapılarak ortalama alıkonma faktörleri belirlenmiştir. Bileşiklerin iyonlaşma sabitlerinin tayini için asetonitril-su ikili karışımı kullanılmış, kolon sıcaklığı 25°C , akış hızı 1 mL/dakika olarak belirlenmiştir. Loratadin, ve desloratadin için 210 nm, urasil için 254 nm dalga boyunda çalışılmıştır. Loratadinin iyonlaşma sabitinin tayini için %35, %40, %45 ve %50 (h/h) asetonitril-su ikili karışımlarında çalışılmıştır. Desloratadinin iyonlaşma sabitinin tayini için %20, %25, %30 ve %35 (h/h) asetonitril-su ikili karışımlarında çalışılmıştır.

3. Bulgular

Bu tez çalışmasında loratadin ve desloratadinin iyonlaşma sabitleri değerlerinin tayini HPLC metodu ile gerçekleştirilmiştir. Loratadin ve desloratadin piperidin grubu bileşiklerdir. Loratadin yapısında

bulunan piridin halkasına ait olan pK_a ve desloratadin yapısında bulunan piridin ve piperidin grubuna ait pK_a değerleri Chemicalize programı ile belirlenmiştir. Loratadin ve desloratadin'in Chemicalize programıyla hesaplanmış tahmini pK_a değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Loratadin ve desloratadin'in Chemicalize programıyla hesaplanmış tahmini pK_a değerleri

Bileşikler	Tahmini pK_a değerleri
Loratadin	
Desloratadin	

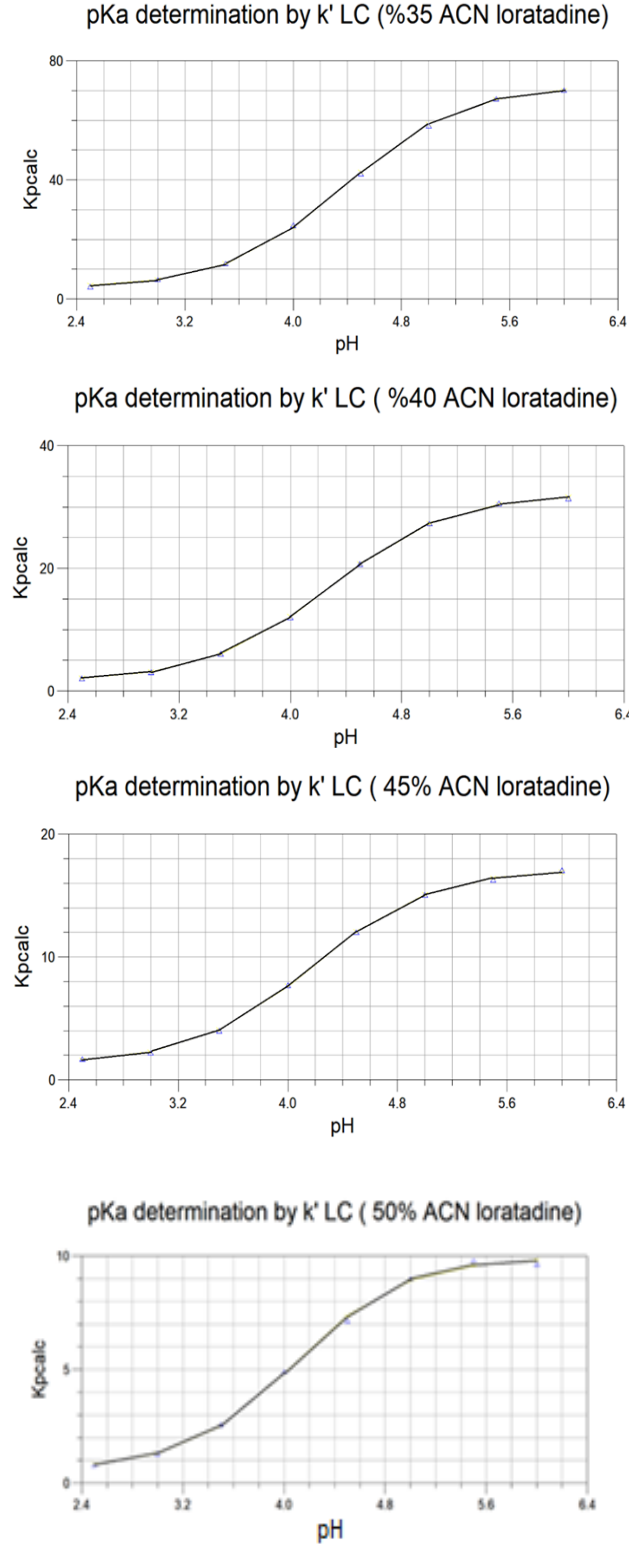
Bu çalışmada loratadin için iyonlaşma sabiti tayini %35, %40, %45 ve %50 (h/h) asetonitril-su ortamında, desloratadin için iyonlaşma sabiti tayini %20, %25, %30 ve %35 (h/h) asetonitril-su ortamında çalışılmıştır. Her bir asetonitril-su ikili karışımlarında farklı pH değerleri 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6 olan mobil fazlar hazırlanmıştır. Bileşiklere ait pK_a değerleri, kapasite faktörü ile pH arasındaki ilişki kullanılarak non lineer modeli esas alan NLREG programıyla hesaplanmıştır. Bu dört farklı koşulda pH-tr ilişkisini gösteren grafikler ise non lineer regresyon (NLREG) programı kullanılarak çizilmiştir (Şekil 1 ve Şekil 2).

Loratadin yapısında bulunan piridin fonksiyonel grubu bazik davranış gösterdiği için bu bileşiğin alıkonma zamanı mobil faz pH değerinin artmasıyla artmıştır. Mobil fazdaki asetonitril oranının artmasıyla birlikte alıkonma zamanı azalmıştır.

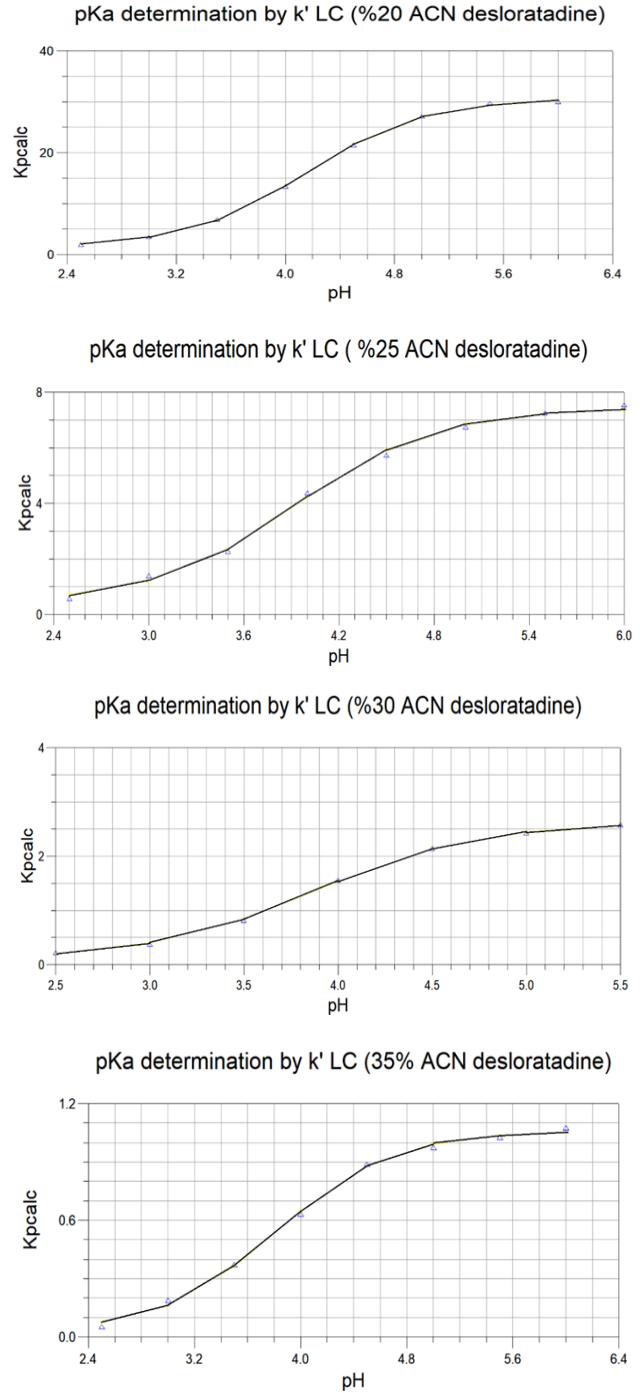
Desloratadin yapısında bulunan piridin fonksiyonel grubu bazik davranış gösterdiği için bu bileşiğin alıkonma zamanı mobil faz pH değerinin artmasıyla artmıştır. Bu bileşiğin piperidin bazik fonksiyonel grubuna ait pK_a değeri HPLC yöntemiyle tayin edilememiştir. Bunun sebebi çalışmada seçilen kromatografik kolonun pH aralığının 2-9 arasında olmasıdır.

Mol kesri- pK_a yöntemi kullanılarak loratadin için %35, %40, %45 ve %50 (h/h) asetonitril içeren ortamlarda ve desloratadin için %20, %25, %30 ve

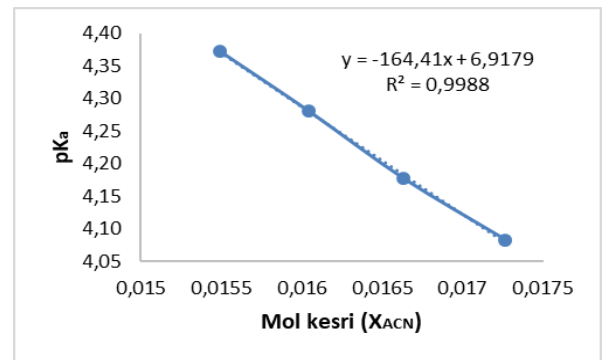
%35 (h/h) asetonitril içeren ortamlardaki mol kesri (X) değerlerine karşı NLREG programı kullanılarak hesaplanan pK_a değerlerine karşı çizilen grafikten elde edilen doğrusal eşitliklerin kesim noktaları bu iki bileşiğin sudaki pK_a değerini vermiştir. Loratadin için elde edilen doğru denklemi, Şekil 3'te, Desloratadin için elde edilen doğru denklemi ise, Şekil 4'te verilmiştir.



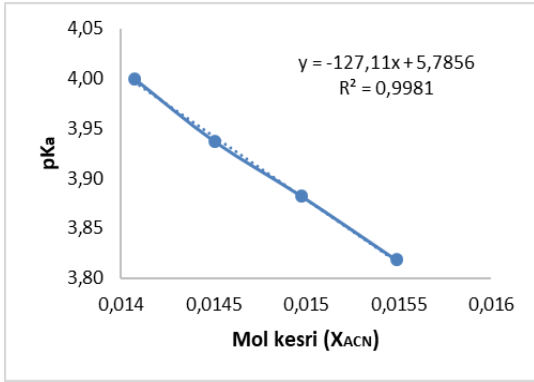
Şekil 1. Loratadin için %35, %40, %45 ve %50 (h/h) asetonitril içeren asetonitril-su ikili karışımlarındaki pH-tr ilişkisi



Şekil 2. Desloratadin için %20, %25, %30 ve %35 (h/h) asetonitril içeren asetonitril-su ikili karışımlarındaki pH-tr ilişkisi

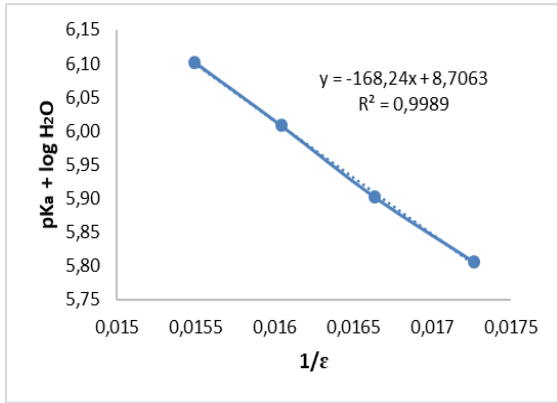


Şekil 3. Loratadin için mol kesri- pK_a yöntemiyle sudaki pK_a değerinin hesaplanması

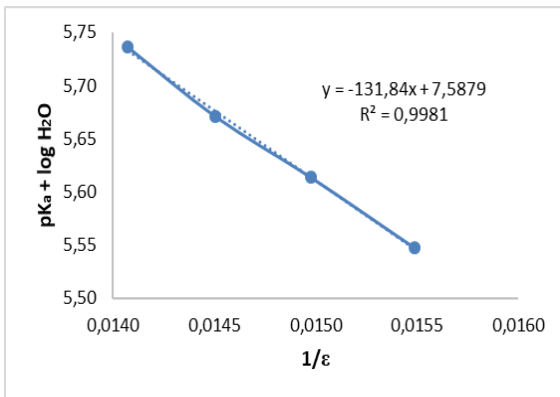


Şekil 4. Desloratadin için mol kesri-pKa yöntemiyle sudaki pKa değerinin hesaplanması

Yasuda - Shedlovsky metoduyla, loratadin için %35, %40, %45 ve %50 (h/h) asetonitril ve desloratadin için %20, %25, %30 ve %35 (h/h) asetonitril ortamındaki $1/\epsilon$ değerlerine karşı $pK_a + \log H_2O$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen bağıntıdan sudaki pKa değerlerine geçilmiştir. Loratadin için elde edilen doğru denklemi, Şekil 5' de, desloratadin için elde edilen doğru denklemi, Şekil 6' da verilmiştir.



Şekil 5. Asetonitril-su ortamında Loratadinin Yasuda-Shedlovsky ekstrapolasyon grafiği



Şekil 6. Asetonitril-su ortamında Desloratadinin Yasuda-Shedlovsky ekstrapolasyon grafiği

4. Tartışma ve Sonuç

Antihistaminik ilaçlar alerjik reaksiyonlarda rol oynayan histaminin etkisiyle vücutta ortaya çıkan etkileri inhibe eden ya da tamamen ortadan

kaldırmak için dışarıdan verilen ilaçlardır. En sık kullanılan antihistaminik ilaçlardan Loratadin ve Desloratadin piperidin grubu zayıf bazik özellik gösteren ilaç aktif maddeleridir. Bu ilaç aktif maddelerinin sulu ortamda iyonize olma oranları ortamın pH'sı ve ilacın iyonlaşma sabiti değeri ile ilgilidir. İyonlaşma sabiti değerinin bilinmesiyle ilaçların protonlanmış ve protonlanmamış oranları bilinebilir ve böylece vücutta hücre membranından geçip geçmeyeceği yani absorpsiyon özellikleri kolaylıkla anlaşılabilir.

Loratadin ve Desloratadin suda çözünürlüğü az olan ilaç aktif maddeleri olduğu için öncelikle su-asetonitril çözücü ortamında çözünürlükleri sağlanmıştır. Loratadin %20, %25 ve %30 (h/h) asetonitril-su ortamında kolondan alınamamıştır o yüzden %35, %40, %45 ve %50 (h/h) asetonitril- su ortamında çalışılmıştır. Desloratadin ise %20, %25, %30 ve %35 (h/h) ortamında çalışılmıştır. Her iki bileşik için piridin grubuna ait pKa değeri hesaplanmıştır ancak desloratadin için piperidin grubuna ait pKa değeri kolonun pH aralığının 2-9 aralığında olması sebebiyle piklerde gözlenen genişlemeden dolayı hesaplanamıştır. İyonlaşma değerleri HPLC yöntemi ile her bir ortam için NLREG programı ile hesaplanmıştır. Bileşikler için NLREG programıyla hesaplanmış iyonlaşma sabiti (pKa) değerleri ve türlere ait kapasite faktörü değerleri standart sapmalarıyla, Tablo 2 ve Tablo 3' de verilmiştir.

Tablo 2. Loratadin için NLREG programıyla hesaplanmış pKa değerleri ve türlere ait kapasite faktörü değerleri

Bileşik	%ACN	pKa	k _{HA}	k _A
Loratadin	%35	4,373 (±0,015)	3,697 (±0,395)	71,644 (±0,446)
	%40	4,281 (±0,009)	1,606 (±0,116)	32,163 (±0,119)
	%45	4,177 (±0,014)	1,284 (±0,094)	17,144 (±0,087)
	%50	4,083 (±0,032)	0,595 (±0,130)	9,924 (±0,110)

Tablo 3. Desloratadin için NLREG programıyla hesaplanmış pKa değerleri ve türlere ait kapasite faktörü değerleri

Bileşik	%ACN	pKa	k _{HA}	k _A
Desloratadin	%20	4,000 (±0,014)	1,456 (±0,166)	30,707 (±0,151)
	%25	3,937 (±0,052)	0,481 (±0,169)	7,430 (±0,124)
	%30	3,882 (±0,021)	0,101 (±0,023)	2,627 (±0,020)
	%35	3,818 (±0,044)	0,028 (±0,023)	1,057 (±0,015)

Deneysel olarak bulunan pKa değerleri kullanılarak mol kesri-pKa yöntemiyle ve Yasuda-Shedlovsky metodu ile su ortamındaki pKa değerleri hesaplanmıştır. Bu ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak, elde edilen doğrusal eşitliklerin kesim noktalarından su ortamındaki pKa değerleri tayin edilmiştir (Tablo 4).

Tablo 4. Bileşiklerin mol kesri-pK_a yöntemiyle ve Yasuda-Shedlosky yöntemiyle hesaplanan su ortamındaki pK_a değerleri

Bileşikler	Mol kesri-pK _a	Yasuda-Shedlosky	Literatür verileri
Loratadin	4,821	4,817	4,58 ^[23] 5,25 ^[24]
Desloratadin	4,159	4,169	8,65 ^[23] 4,41-9,97 ^[24]

Bu veriler Chemicalize bilgisayar programı ile hesaplanmış değerlerle kıyaslandığında (Şekil 1) ve literatür verileri ile kıyaslandığında uyum içinde olduğu görülmüştür (Tablo 4).

Bu çalışma üzerinde yapılan detaylı literatür taraması sonucunda bileşiklerin HPLC yöntemiyle iyonlaşma sabiti tayinine rastlanmamıştır. Bu çalışmada çalışılan bileşiklerin hedef yapısındaki yapısal grupların neler olduğu, etkileşmelerinin hangi yönde olduğu, vücutta hücre membranından geçişinin nasıl değerlendirileceği gibi hususlar iyonlaşma sabiti değerinin bilinmesiyle aydınlatılabilir. Bu değerlerin bilinmesiyle yapısal özellik, biyolojik aktiflik çalışanlara ve ilaç etken maddesi tasarımı konusunda çalışanlara önemli bir kaynak olacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma Bitlis Eren Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünde BEBAP 2018.05 nolu proje ile desteklenmiştir. Çalışmamızı maddi olarak destekleyen Bitlis Eren Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] Anonim, 2015. Türkiye Ulusal Allerji ve Klinik İmmünoloji Derneği. <http://www.aid.org.tr/tr/allerjik-hastaliklar-menu/allerjik-rinit-allerjik-nezle.html> (Erişim Tarihi: 25.08.2016).
- [2] Bousquet, J., Van Cauwenberge, P., Khaltaev, N. 2001. Allergic rhinitis and its impact on asthma. *Journal of allergy and clinical immunology*, 108(5), 147-334.
- [3] Kaleli, E. 2010. Loratadin'den desloratadin sentezi ve polimorfik yapılarının incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [4] Özluoğlu, L.N., Saydan, L., Kızılay, A., 1994. Antihistaminikler. KBB ve Baş Boyun Cerrahi Dergisi, 2(1), 71-74.
- [5] Anonim, 2003. tippedu.cumhuriyet.edu.tr/Donem3/.../Farmakoloji/.../HistaminveAntihistaminikler.doc (Erişim Tarihi: 25.08.2016).

- [6] Li, J.J., Johnson, D.S., Sliskovic, D.R., Roth, B.D. 2004. *Contemporary drug synthesis*. John Wiley & Sons. New Jersey, 221s.
- [7] Rossotti, J. C., Rossotti, H. 1961. *The Determination of Stability Constants*. McGraw-Hill. New York, 425s.
- [8] Paul, W.W., Lois, E.W. 1966. Spectrophotometric determination of the acid dissociation constants of 3-hydroxypyridine. *Analytical Biochemistry*, 15(3), 421-425.
- [9] Albert, A., Serjeant, E. P. 1971. *The Determination Of Ionization Constants and Laboratory Manual*. Chapman and Hall, 115s.
- [10] Benet, L.Z., Goyan, J.E. 1967. Potentiometric determination of dissociation constants. *J Pharm Sci* 56(6), 665-680.
- [11] Sixma, F. L. J., Wynberg, H. 1964. *A Manual of Physical Methods in Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc. New York, 342s.
- [12] Kroflic, A., Apelblat, A., Bešter-Rogac, M. 2012. Dissociation constants of parabens and limiting conductance's of their ions in water. *J Phys Chem B*. 116(4), 1385-1392.
- [13] Rabenstein, D.L., Sayer, T.L. 1976. Carbon-13 chemical shift parameters for amines, carboxylic acids, and amino acids. *Journal of Magnetic Resonance*, 24,27.
- [14] Zimmerman, I. 1982. Determination of pK_a values from solubility data. *International Journal of Pharmaceutics*, 13(1), 57-65.
- [15] Horvath, C., Melander, W., Molnár, I. 1977. Liquid chromatography of ionogenic substances with nonpolar stationary phases (Solvophobic Theory of Reversed Phase Chromatography, Part II). *Anal Chem* 49(1), 142-154.
- [16] Chung, T.D., Kim, H. 2001. Voltammetric determination of the pK_a of various acids in polar aprotic solvents using 1,4-benzoquinone. *J Electroanalytical Chemistry* 498(1-2), 209-215.
- [17] Tajc, S.G., Tolbert, B.S., Basavappa, R., Miller, B.L. 2004. Direct determination of thiol pK_a by isothermal titration microcalorimetry. *J Am Chem Soc* 126(34), 10508-10509.
- [18] Fuguet, E., Ràfols, C., Bosch, E., Roses, M. 2009. Fast highthroughput method for the determination of acidity constants by capillary electrophoresis. *J Chromatogr A*, 1216(17), 3646-3651.
- [19] Rosenberg, L.S., Simons, J., Schulman, S.G. 1979. Determination of pK_a values of N-heterocyclic bases by fluorescence spectrophotometry. *Talanta* 26(9), 867-871.
- [20] Katzin, L.I., Gulyas, E. 1960. Dissociation constants of tartaric acid with the aid of polarimetry. *J Phys Chem*. 64(11), 1739-1741.

- [21] Bunnett, J.F., Nudelman, N.S. 1969. Independent Kinetic Method for Determining Acid Dissociation Constants in Methanol. *Journal of Organic Chemistry* 34(7), 2043-2046.
- [22] Tehan, B.G., Lloyd, E.J., Wong, M.G., Pitt. W.R., Montana, J.G. 2002. Estimation of pK_a using semi empirical molecular orbital methods. Part 1: Application to phenols and carboxylic acids. *QSAR* 21(5), 457-472.
- [23] ter Laak, A.M., Tsai, R.S., Donne-Op den Kelder, G.M., Carrupt, P.A., Testa, B., Timmerman, H. 1994. Lipophilicity and hydrogen-bonding capacity of H1-antihistaminic agents in relation to their central sedative side-effects. *Eur. J. Pharm. Sci*, 2, 373-384.
- [24] Popovic', G., Cakar, M., Agbaba, D. 2009. Acid-base equilibria and solubility of loratadine and desloratadine in water and micellar media. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 49, 42-47.

Geraghty Contractions in Ordered Uniform Spaces

Vildan OZTURK*¹ 

¹Ankara Hacı Bayram Veli University, Faculty of Polatli Science and Arts, Department of Mathematics, Ankara, Turkey

(Alınış / Received: 23.05.2019, Kabul / Accepted: 21.11.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Keywords

Fixed point,
E-distance function,
Geraghty contraction,
Uniform space

Abstract: Banach contraction principle is first and most essential result in the fixed point theory. There are many generalisations of this principle in the literature. One of them is Geraghty contraction. In this work, Geraghty type contraction was defined via E-distance and common fixed point theorems were proved for two mappings satisfying Geraghty type contraction in ordered uniform spaces. Also, some results of these theorems were obtained.

Sıralı Düzgün Uzaylarda Geraghty Büzülmeler

Anahtar Kelimeler

Sabit nokta,
E-uzaklık fonksiyonu,
Geraghty büzülme,
Düzgün uzay

Özet: Banach büzülme prensibi, sabit nokta teoreminin ilk ve en önemli sonucudur. Bu prensibin literatürde pek çok genelleştirmesi vardır. Bunlardan biri de Geraghty dönüşümüdür. Bu çalışmada, sıralı düzgün uzaylarda, E-uzaklık fonksiyonu yardımıyla, Geraghty tipli büzülme tanımlanmış ve Geraghty tipli büzülmeyi sağlayan iki dönüşüm için ortak sabit nokta teoremleri ispatlanmıştır. Ayrıca bu teoremlerin bazı sonuçları elde edilmiştir.

1. Introduction

Let M be any set and the diagonal set $\Delta = \{(u, u) : u \in M\}$ in $M \times M$. Let \mathcal{H} and \mathcal{T} are sets in $M \times M$ then,

$$\mathcal{H} \circ \mathcal{T} = \{(\sigma, t) : (\sigma, u) \in \mathcal{T}, (u, t) \in \mathcal{H}\}.$$

Let β be nonempty family of subsets of $M \times M$,

- (i) if $\mathcal{H} \in \beta$, then $\Delta \subseteq \mathcal{H}$,
- (ii) if $\mathcal{H} \in \beta$ and $\mathcal{H} \subseteq \mathcal{T} \subseteq M \times M$, then $\mathcal{T} \in \beta$,
- (iii) if $\mathcal{H}, \mathcal{T} \in \beta$ then $\mathcal{H} \cap \mathcal{T} \in \beta$,
- (iv) if $\mathcal{H} \in \beta$ then there exists $\mathcal{T} \in \beta$ and if $(\sigma, t), (t, u) \in \mathcal{T}$, then $(\sigma, u) \in \mathcal{H}$,
- (v) if $\mathcal{H} \in \beta$ then $\{(t, \sigma) : (\sigma, t) \in \mathcal{H}\} \in \beta$.

Then (M, β) is a uniform space. If $\mathcal{H} \in \beta$ and $(\sigma, t) \in \mathcal{H}$, $(t, \sigma) \in \mathcal{H}$ then σ and t are called \mathcal{H} -close. Also a sequence $\{u_n\}$ in M , is said to be a Cauchy sequence if for any $\mathcal{H} \in \beta$, there exists $N \geq 1$ such that u_n and u_m are \mathcal{H} -close for $m, n \geq N$. An uniformity β defines a unique topology $\tau(\beta)$ on M for which the neighborhoods of $u \in M$ are the sets $\mathcal{H}(u) = \{t \in M : (u, t) \in \mathcal{H}\}$ when \mathcal{H} runs over β [1].

If $\bigcap \{\mathcal{H} : \mathcal{H} \in \beta\} = \Delta$, then (M, β) is said to be Hausdorff (we Show H.U.S.). In Hausdorff uniform spaces, limit of a convergent sequence is unique.

Aamri and El-Moutawakil defined E-distance in uniform spaces and proved new fixed point theorems for weakly compatible contractive and expansive mappings [2]. Altun and Imdad proved fixed point theorems using a partial ordering in uniform spaces [3]. Ozturk and Turkoglu and Ozturk and Ansari gived some generalized results in ordered uniform spaces [4,5]. Recently, Olisama et.al. proved best proximity results in uniform spaces [6,7]. (Also see [8,9,10,11]).

In last years, lost of fixed point theorems obtained using concept of partially ordered relation [12,13,14].

On the other hand, Geraghty introduced a generalization of Banach contraction principle in metric spaces [15]. In this work, we will defined generalized Geraghty contraction in ordered uniform spaces for commuting mappings. In main theorem, we will prove a common fixed point theorem for two continuous mappings satisfying this type contraction. Secondly, we will use S-completeness without continuity of mappings. In last section, we will give fixed point result of main theorems for a mapping.

Definition 1.1 Let (M, \preceq) be a partially ordered set and $J, L: M \rightarrow M$ be mappings. J is called L-nondecreasing if for $u, v \in M$, $Lu \preceq Lv$ implies $Ju \preceq Jv$ [13].

* Corresponding author: vildan.ozturk@hbv.edu.tr

Definition 1.2 Let (M, β) be a uniform space. A function $p: M \times M \rightarrow \mathbb{R}^+$ is called an A-distance if for any $\mathcal{U} \in \beta$ there exists $c > 0$, such that $p(y_1, y_2) \leq c$ and $p(y_1, y_3) \leq c$ for some $y_1 \in M$ imply $(y_2, y_3) \in \mathcal{U}$ [2].

Definition 1.3 Let (M, β) be a uniform space. If

- (p1) p is an A-distance,
- (p2) $p(y_1, y_2) \leq p(y_1, y_3) + p(y_3, y_2), \forall y_1, y_2, y_3 \in M$.

Then, $p: M \times M \rightarrow \mathbb{R}^+$ is called an E-distance [2].

Lemma 1.4 Let (M, β) be a H.U.S., p be E-distance, $\{x_n\}, \{y_n\} \subseteq M$ be arbitrary sequences and $\{\delta_n\}, \{\gamma_n\} \subseteq \mathbb{R}^+$ be convergent sequences to zero. For $u, w, z \in M$ and $n \in \mathbb{N}$,

- (i) If $p(x_n, w) \leq \delta_n$ and $p(x_n, z) \leq \beta_n$ then $w = z$ and if $p(u, w) = 0$ and $p(u, z) = 0$ then $w = z$.
- (ii) If $p(x_n, y_n) \leq \delta_n$ and $p(x_n, z) \leq \beta_n$ then $y_n \rightarrow z$.
- (iii) If $p(x_n, x_l) \leq \delta_n$ every $l > n$, then $\{x_n\} \subseteq M$ is a Cauchy sequence [2][3].

A sequence in M is called p-Cauchy if it satisfies usual metric condition.

Definition 1.5 Let (M, β) be a uniform space.

- i) M is called S-complete if for every p-Cauchy sequence $\{u_n\}$ there exists $u \in M$ with $\lim_{n \rightarrow \infty} p(u_n, u) = 0$,
- ii) M is called p-Cauchy complete if for every p-Cauchy sequence $\{u_n\}$ there exists $u \in M$ with $\lim_{n \rightarrow \infty} u_n = u$ with respect to $\tau(\beta)$,
- iii) $H: M \rightarrow M$ is p-continuous if $\lim_{n \rightarrow \infty} p(u_n, u) = 0$ implies $\lim_{n \rightarrow \infty} p(Hu_n, Hu) = 0$,
- iv) $H: M \rightarrow M$ is $\tau(\beta)$ -continuous if $\lim_{n \rightarrow \infty} u_n = u$ implies $\lim_{n \rightarrow \infty} Hu_n = Hu$ respect to $\tau(\beta)$ [2][3].

Remark 1.6 S-completeness implies p-Cauchy completeness [2].

2. Fixed Point Results

In this work, we suppose (M, \mathcal{Y}, \leq) be an ordered H.U.S., p be an E-distance on S-complete space M and $\Gamma = \{\beta: [0, \infty) \rightarrow [0, 1) : \beta(t_n) \rightarrow 1 \Rightarrow t_n \rightarrow 0\}$.

Theorem 2.1 Let $J, L: M \rightarrow M$ be two commuting selfmappings with $J(M) \subseteq L(M)$ such that

- (i) J, L are p-continuous or $\tau(\mathcal{Y})$ -continuous,
- (ii) J is L-nondecreasing,
- (iii) there exists $u_0 \in M$ such that $Lu_0 \leq Ju_0$,
- (iv) $p(Ju, Jv) \leq \beta(p(Lu, Lv))p(Lu, Lv)$ for all $u, v \in M$ with $Lu \leq Lv$. Then, J and L have a unique common fixed point.

Proof. Let $u_0 \in M$ be as in (iii). Since $J(M) \subseteq L(M)$, for $u_1 \in X, Ju_0 = Lu_1$. Then $Lu_0 \leq Ju_0 = Lu_1$. Using (ii), $Ju_0 \leq Ju_1$. Continuing this way,

$$Lu_n = Ju_{n-1} \tag{1}$$

for which

$$Lu_0 \leq Ju_0 = Lu_1 \leq Ju_1 = Lu_2 \leq \dots \leq Ju_{n-1} = Lu_n \leq \dots$$

From (iv),

$$\begin{aligned} p(Ju_n, Ju_{n+1}) &\leq \beta(p(Lu_n, Lu_{n+1}))p(Lu_n, Lu_{n+1}) \\ &\leq \beta(p(Ju_{n-1}, Ju_n))p(Ju_{n-1}, Ju_n) \\ &\leq p(Ju_{n-1}, Ju_n). \end{aligned}$$

Then, $\{p(Ju_n, Ju_{n+1})\}$ is a nonincreasing and bounded below. So converging to some $r \geq 0$. Suppose that $r > 0$. Then it follows

$$\frac{p(Ju_n, Ju_{n+1})}{p(Ju_{n-1}, Ju_n)} \leq \beta(p(Ju_{n-1}, Ju_n)) \leq 1$$

passing to the limit when $n \rightarrow \infty$, we have

$$\beta(p(Ju_{n-1}, Ju_n)) = 1$$

By definition of β ,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} p(Ju_{n-1}, Ju_n) = 0 \tag{2}$$

Similarly we can show that $\lim_{n \rightarrow \infty} p(Ju_n, Ju_{n-1}) = 0$.

Now, suppose that $\{Ju_n\}$ is not a Cauchy sequence in M . Then there exists an $\epsilon > 0$ for which we can find two sequences of positive integers $\{m(\omega)\}$ and $\{n(\omega)\}$ such that, $n(\omega) > m(\omega) > \omega$ for all positive integers ω ,

$$\begin{aligned} p(Ju_{n(\omega)}, Ju_{m(\omega)}) &\geq \epsilon, \\ p(Ju_{n(\omega)-1}, Ju_{m(\omega)}) &< \epsilon. \end{aligned}$$

Using (p2),

$$\begin{aligned} \epsilon &\leq p(Ju_{n(\omega)}, Ju_{m(\omega)}) \\ &\leq p(Ju_{n(\omega)}, Ju_{n(\omega)-1}) + p(Ju_{n(\omega)-1}, Ju_{m(\omega)}). \end{aligned}$$

Thus,

$$\epsilon \leq p(Ju_{n(\omega)}, Ju_{m(\omega)}) \leq p(Ju_{n(\omega)}, Ju_{n(\omega)-1}) + \epsilon$$

letting $\omega \rightarrow \infty$ in the above inequality, from (2)

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} p(Ju_{n(\omega)}, Ju_{m(\omega)}) = \epsilon.$$

On the other hand, from (p2), we get

$$p(Ju_{n(\omega)}, Ju_{m(\omega)}) \leq p(Ju_{n(\omega)}, Ju_{n(\omega)-1}) + p(Ju_{n(\omega)-1}, Ju_{m(\omega)-1}) + p(Ju_{m(\omega)-1}, Ju_{m(\omega)})$$

and

$$p(Ju_{n(\omega)-1}, Ju_{m(\omega)-1}) \leq p(Ju_{n(\omega)-1}, Ju_{n(\omega)}) + p(Ju_{n(\omega)}, Ju_{m(\omega)}) + p(Ju_{m(\omega)}, Ju_{m(\omega)-1}).$$

As $\omega \rightarrow \infty$,

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} p(Ju_{n(\omega)-1}, Ju_{m(\omega)-1}) = \varepsilon.$$

From (iv),

$$\begin{aligned} & p(Ju_{n(\omega)}, Ju_{m(\omega)}) \\ & \leq \beta(p(Lu_{n(\omega)}, Lu_{m(\omega)}))p(Lu_{n(\omega)}, Lu_{m(\omega)}) \\ & = \beta(p(Ju_{n(\omega)-1}, Ju_{m(\omega)-1}))p(Ju_{n(\omega)-1}, Ju_{m(\omega)}). \end{aligned}$$

Thus, we have

$$\frac{p(Ju_{n(\omega)}, Ju_{m(\omega)})}{p(Ju_{n(\omega)-1}, Ju_{m(\omega)-1})} \leq \beta(p(Ju_{n(\omega)-1}, Ju_{m(\omega)-1})) < 1$$

and

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \beta(p(Ju_{n(\omega)-1}, Ju_{m(\omega)-1})) = 1.$$

Using definition of β

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} p(Ju_{n(\omega)-1}, Ju_{m(\omega)-1}) = 0$$

which is a contradiction with $\varepsilon > 0$. Hence $\{Ju_n\}$ is a Cauchy sequence in M .

Since M is S -complete, then there exists a $z \in M$ such that

$$\lim_{n \rightarrow \infty} p(Ju_n, z) = 0, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} p(Lu_n, z) = 0.$$

Moreover, the p -continuity of J and L implies that

$$\lim_{n \rightarrow \infty} p(LJu_n, Lz) = \lim_{n \rightarrow \infty} p(JLu_n, Jz) = 0.$$

Since J and L are commuting, then $LJ = JL$. So we have

$$\lim_{n \rightarrow \infty} p(JLu_n, Lz) = \lim_{n \rightarrow \infty} p(JLu_n, Jz) = 0.$$

By Lemma 1.4 (i), $Jz = Lz$.

Now we will prove that, J and L have common fixed point.

Since, $JL = LJ$ we have $JJz = JLz = LJz = LLz$. Suppose that $p(Jz, JJz) \neq 0$. From (iv) and definition of β ,

$$\begin{aligned} p(Jz, JJz) & \leq \beta(p(Lz, LJz))p(Lz, LJz) \\ & = \beta(p(Jz, JJz))p(Jz, JJz) < p(Jz, JJz) \end{aligned} \tag{3}$$

which is a contradiction. Thus $p(Jz, JJz) = 0$. Suppose $p(Jz, Jz) \neq 0$. From (iv), we have

$$\begin{aligned} p(Jz, Jz) & \leq \beta(p(Lz, Lz))p(Lz, Lz) \\ & = \beta(p(Jz, Jz))p(Jz, Jz) < p(Jz, Jz) \end{aligned} \tag{4}$$

which is a contradiction. Thus by (3), (4) and Lemma 1.4 (i), we have $JJz = Jz$. Hence Jz is a common fixed point of J and L .

Now, we show uniqueness.

Assume that there exists $\mu_1, \mu_2 \in M$ such that $J\mu_1 = L\mu_1 = \mu_1$ and $J\mu_2 = L\mu_2 = \mu_2$. If $p(\mu_1, \mu_2) \neq 0$, then by (iv),

$$\begin{aligned} p(J\mu_1, J\mu_2) & \leq \beta(p(L\mu_1, L\mu_2))p(L\mu_1, L\mu_2) \\ & < p(L\mu_1, L\mu_2), \end{aligned}$$

this is a contradiction. Thus $p(\mu_1, \mu_2) = 0$. Similarly, we can prove $p(\mu_2, \mu_1) = 0$. By (p2)

$$p(\mu_1, \mu_1) \leq p(\mu_1, \mu_2) + p(\mu_2, \mu_1)$$

and therefore $p(\mu_1, \mu_1) = 0$. Since, $p(\mu_1, \mu_2) = 0$ and $p(\mu_1, \mu_1) = 0$, from Lemma 1.4 (i), $\mu_1 = \mu_2$.

The proof is similar when J and L are $\tau(\beta)$ -continuous.

Theorem 2.2 Let $J, L: M \rightarrow M$ be two commuting selfmappings with $J(M) \subseteq L(M)$ such that

- (i) $L(M)$ is S -complete,
- (ii) J is L -nondecreasing,
- (iii) there exists $u_0 \in M$ such that $Lu_0 \preceq Ju_0$,
- (iv) $p(Ju, Jv) \leq \beta(p(Lu, Lv))p(Lu, Lv)$ for all $u, v \in M$ with $Lu \preceq Lv$.

Then, J and L have a common fixed point.

Proof. Following the proof of Theorem 2.1, we know that $\{Ju_n\}$ is a p -Cauchy sequence. Since by (1), we have $\{Ju_n\} = \{Lu_{n+1}\} \subseteq L(M)$ and by (i)

$$\lim_{n \rightarrow \infty} p(Lu_{n+1}, Lz) = \lim_{n \rightarrow \infty} p(Ju_n, Lz) = 0. \tag{5}$$

We show that $Jz = Lz$. Using (5) and (iv),

$$p(Ju_n, Jz) \leq \beta(p(Lu_n, Lz))p(Lu_n, Lz).$$

Letting $n \rightarrow \infty$, we have

$$\lim_{n \rightarrow \infty} p(Ju_n, Jz) = 0. \tag{6}$$

Hence by (5), (6) and Lemma 1.4 (i), $Jz = Lz$. Proof proceeds similarly with Theorem 2.1.

Example 2.3 Let $M = [0,1]$ equipped with $d(\mu_1, \mu_2) = |\mu_1 - \mu_2|$ and suppose $\mu_1 \preceq \mu_2 \Leftrightarrow \mu_2 \preceq \mu_1$ and $\beta = \{H \subset M \times M : \Delta \subset H\}$. Define the function p as $p(\mu_1, \mu_2) = \mu_2$ for all μ_1, μ_2 in M and

$$\beta: [0, \infty) \rightarrow [0, 1), \beta(t) = \begin{cases} \frac{1}{2}, & \text{if } t = 0 \\ \frac{1}{1+t}, & \text{if } t > 0 \end{cases}$$

$J, L: M \rightarrow M$ defined by $J(t) = \frac{t}{8}$ and $L(t) = \frac{t}{2}$.

Thus, M is S -complete and $\bigcap_{V \in \beta} V = \Delta$ and (M, β) is Hausdorff uniform space. p is an E -distance. J, L are commuting, p -continuous and J is L -nondecreasing. If $\mu_2 = 0$, then all conditions of Theorem 2.1 are satisfy. If $\mu_2 \neq 0$, then

$$\begin{aligned} p(J\mu_1, J\mu_2) &= p\left(\frac{\mu_1}{8}, \frac{\mu_2}{8}\right) = \frac{\mu_2}{8} \\ &\leq \frac{2}{2 + \mu_2} \frac{\mu_2}{2} = \beta(p(L\mu_1, L\mu_2))p(L\mu_1, L\mu_2). \end{aligned}$$

And zero is the unique common fixed point of J and L .

3. Discussion and Conclusions

If L is identity function in main theorem we give following result.

Corollary 3.1 Let $J: M \rightarrow M$ be a p -continuous or $\tau(\beta)$ -continuous, nondecreasing selfmapping such that for all comparable $u, v \in M$ with

$$p(Ju, Jv) \leq \beta(p(u, v))p(u, v).$$

If there exists $u_0 \in M$ with $u_0 \preceq J(u_0)$, then J has a unique fixed point.

Acknowledgement

The author would like to thank the referees for useful comments.

References

[1] Willard, S. 1970. General Topology. Addison-Wesley Publishing.
 [2] Aamri, M., El Moutawakil, D. 2004. Common fixed point theorems for E -contractive or E -expansive maps in uniform spaces. Acta Mathematica Academiae Peadagogicae Nyiregyhaziensis, 20, 83-91.

[3] Altun, I., Imdad, M. 2009. Some fixed point theorems on ordered uniform spaces. Filomat, 23(3), 15-22.
 [4] Turkoglu, D., Ozturk, V. 2014. (ψ, ϕ) -weak contraction on ordered uniform spaces. Filomat, 28(6), 1265—1269.
 [5] Ozturk, V., Ansari, A.H. 2017. Fixed point theorems for (F, ψ, ϕ) -contractions on ordered S -complete Hausdorff uniform spaces. New Trends in Mathematical Sciences, 5(1), 243-249.
 [6] Olisama, V., Olaleru, J., Akewe, H., 2017. Best proximity point results for some contractive mappings in uniform spaces. International Journal of Analysis, 2017, Article ID 6173468.
 [7] Olisama, V., Olaleru, J., Akewe, H., 2018. Best proximity point results for Hardy–Rogers p -proximal cyclic contraction in uniform spaces. Fixed Point Theory Appl., 2018, Article ID 18.
 [8] Olatinwo, M.O. 2007. Some common fixed point theorems for self-mappings in uniform space. Acta Mathematica Academiae Peadagogicae Nyiregyhaziensis, 23, 47-54.
 [9] Aamri, M., Bennari, S., El Moutawakil, D. 2006. Fixed points and variational principle in uniform spaces. Siberian Electronic Mathematical Reports, 3, 137-142.
 [10] Olatinwo, M.O. 2008. On some common fixed point theorems of Aamri and El Moutawakil in uniform spaces. Applied Mathematics E-Notes, 8, 254-262.
 [11] Shobkolaei, N., Sedghi, S., 2016. Suzuki-type fixed point results for E -contractive maps in uniform spaces. Thai Journal of Mathematics, 14(3), 575-583.
 [12] Ran, A.C.M., Reurings, M.C.B. 2004. A fixed point theorem in partially ordered sets and some applications to matrix equations. Proc. Amer. Math. Soc., 132, 1435-1443.
 [13] Nieto, J.J., Lopez, R.R. 2005. Contractive mapping theorems in partially ordered sets applications to ordinary differential equations. Order., 22, 223-239.
 [14] Ćirić, L.J., Ćakić, N., Rajović, M., Ume, J.S. 2008. Monotone generalized nonlinear contractions in partially ordered metric spaces. Fixed Point Theory Appl., 2008, Article ID 131294.
 [15] Geraghty, M. 1973. On contractive mappings. Proc Amer Math Soc., 40, 604-608

Büyükkuşla Barajı'nda Bulamaç Hendeği Yöntemi ile Geçirimsizlik Perdesi Uygulaması ve Sızma Analizi

Eda Nur ÇAKIR*^{ID}, Yeşim Sema ÜNSEVER^{ID}

Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 16059, Bursa, Türkiye

(Alınış / Received: 28.05.2019, Kabul / Accepted: 25.10.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Ön yüzü beton kaplı kaya dolgu barajlar,
Büyükkuşla barajı,
Geçirimsizlik perdesi,
Bulamaç hendeği,
Sızma analizi,
Seep/w

Özet: Ön yüzü beton kaplı kaya dolgu olan Büyükkuşla Barajı, Bursa'nın Gemlik ilçesinin 10,00 km kuzeybatısında, Büyükkuşla deresi üzerinde yer almaktadır. Gemlik İlçe Merkezi, Küçükkuşla, Büyükkuşla, Narlı, Gençali, Kurşunlu ve Umurbey yerleşim yerlerine yılda 19 milyon m³ içme, kullanma ve endüstri suyu sağlanması amaçlanmaktadır. Temel kotu -10,00 m olan barajın kret kotu 68,00 m, parapet kotu 70,00 m, kret genişliği 10,00 m' dir. Büyükkuşla barajının kret uzunluğu ise 385,00 m' dir. Derivasyon 3,00 m çapında tünel ile sağlanmaktadır. Dolusavak tasarımı eşik genişliği 25,00 m, yandan alışı ve kontrolsüz olarak yapılmıştır. Baraj temeli için kazı çalışmaları deniz seviyesi altında gerçekleşmiştir. Baraj gövde kazılarının kuru bir ortamda yapılabilmesi için deniz suyu ve yer altı suyu etkilerinin uzaklaştırılması zorunlu hale gelmiştir. Bu sebeple geçirimsizlik perdesi uygulanarak deniz suyu etkisi baraj rezervuarından uzaklaştırılmış, baraj gövdesi altındaki sızıntılar kontrol altına alınmıştır. Bu metot, Türkiye'de ilk kez yer altı suyu etkisinden uzaklaşmak amacı ile Aslantaş Barajı'nda uygulanmış ve başarılı olunmuştur. Geçirimsizlik perdesi yönteminde amaç sızmayı engellemek veya sızma boyunu uzatmaktır. Büyükkuşla Barajında memba ve mansap batardoları altında, batardo eksenleri boyunca geçirimsizlik perdesi uygulanmıştır. Bu makalede, Seep/w programı kullanılarak geçirimsizlik perdelerinin modellemesi yapılmış ve analiz sonuçları araziden alınan ölçümlerle karşılaştırılmıştır.

Application and Seepage Analysis of Cutoff Wall with Slurry Trench Method in Buyukkuşla Dam

Keywords

Concrete faced rockfill dams,
Buyukkuşla dam,
Cutoff wall,
Slurry trench,
Seepage analysis,
Seep/w

Abstract: Buyukkuşla Dam, which is a concrete faced rockfill dam is located on Buyukkuşla stream, 10,00 km northwest of Gemlik district of Bursa. It is intended to provide drinking and industrial water of 19 million m³ per year to Gemlik, Kucukkuşla, Buyukkuşla, Narli, Gencali, Kursunlu and Umurbey region. The dam has -10,00 m foundation level and 68,00 m crest level, where the parapet elevation is 70,00 m. The crest width and length of Buyukkuşla Dam are 10,00 m and 385,00 m, respectively. The diversion is provided by a tunnel with a diameter of 3,00 m. Spillway is designed with a threshold width of 25,00 m, hand-held and uncontrolled. The excavation of the foundation of the dam was carried out below sea level. In order to make the dam body excavations in a dry environment, it was mandatory to eliminate seawater and groundwater effects. Therefore, by applying slurry trench, seawater effect was removed from the dam reservoir and the leaks under the dam were taken under control. This method was applied first time at the Aslantas Dam in Turkey and became successful to eliminate the effect of ground water level. In the slurry trench method, the purpose is to prevent leakage or to prolong the infiltration. In Buyukkuşla Dam, slurry trench along the axillary axes was applied under upstream and downstream cofferdams. In this article, cutoff walls were modeled by using Seep/w program and the results of the field measurements were compared with the analysis results.

1. Giriş

Bulamaç hendeği yöntemi ile yapılan geçirimsizlik perdesi, baraj ve diğer yapıların inşası sırasında su sızıntılarını önlemek ve kazıların kuruda yapılmasını sağlamak amacı ile inşa edilir. Bu yapı, temeli derin olan alüvyon dolgu barajların güvenliğinde önemli rol oynamaktadır. Ayrıca barajın altındaki sızıntının kontrolü ile direk bağlantılıdır.

Derinlik arttıkça duvar elemanlarında kayma ve bozulma meydana gelebilmektedir. Ayrıca hepsi tek bir amaca yönelik kullanıldığı için ekonomik olmayabilmektedir. Mevcut özellikleri göz önüne alındığında; istenilen derinlikte inşa edilmesi, ekonomik olması, geçirimsiz olması ve kolay inşa edilebilir olması sebebi ile bulamaç hendeği yöntemi sıklıkla tercih edilmektedir [1].

Geçirimsizlik perdeleri yer altı suyunu kesmek veya kontrol etmek amacı ile tasarlanmaktadır [2]. Alüvyon tabakasının kaldırılmasının mümkün olmadığı durumlarda; derin kazıların yapılacağı temellerde en etkili yöntem, bulamaç hendeği yöntemiyle geçirimsizlik perdesinin oluşturulmasıdır. Bulamaç hendeği yönteminde hendek stabilitesini sağlamak amacıyla vizkozitesi yüksek akışkanlar doldurularak kazılar desteklenir, oluşturulan bu geçirimsizlik duvarlarının taşıyıcılığı yoktur. Geçirimsizlik perdesi, sızma boyunu uzatmak veya sızmayı engellemek için kullanılabilir. Kazı derinlikleri kullanılan makine cinsine göre değişmektedir. Uluslararası Büyük Barajlar Komitesi, farklı ekipmanlar için uygulanabilir en büyük kazı derinliklerini önermiştir [3].

Bulamaç hendeği denemeleri Veder tarafından 1948 yılında başlamıştır. Ancak ilk kez 1950 yılında İtalya'daki Fedala Barajında ve Venafro' daki Volturna Nehri üzerindeki hidrolik çalışmalarda uygulanmıştır [4]. Ülkemizde de çeşitli uygulamaları mevcuttur. Bunlardan birincisi, Aslantaş Barajı' dır. Bulamaç hendeği baraj temeli içerisinde uygulanmıştır [5]. İkinci uygulama, Tahtalı Barajı' nda baraj altı geçirimsizlik perdesi şeklinde olmuştur. Üçüncü uygulama ise Dalaman-Akköprü Barajı memba ve mansap batardolarında yapılmıştır [6].

Geoteknik mühendisliğinde barajlarla birlikte inşa edilen geçirimsizlik perdelerinin sızma davranışını tahmin etmek önemlidir. Bu sebeple birçok çalışmada sızma modeli ve analizleri yapılmıştır.

Rulon (1985) şev içerisine gömülü filtre tabakası bulunan ölçekli şev modeli inşa edip, şev tepesinden suyu damlalar halinde dökmüştür. Oluşturduğu modelde, çeşitli noktalarda boşluk suyu basıncını ölçmek için zemin yüzeyi boyunca ölçüm aletleri yerleştirmiştir. Sonuçlar neredeyse orijinal laboratuvar ölçümleri ile özdeştir. Eş potansiyel çizgilerin konumu biraz farklı fakat su düzeyleri

aynıdır. İki durumda da sızma alanı şev dışındadır [7].

Homojen toprak dolgu bir baraj olan Mardi Barajı Avusturya Wyong' dadır. Baraj gövdesindeki sızmalar ölçülmüş, üzerinde çalışılmış ve sayısal veriler hesaplanarak mevcut verilerle karşılaştırılmıştır. Akım ağlarını belirlemek için sonlu elemanlar metodu kullanılmıştır. Yatay ve düşey iletkenlik katsayı oranlarının sadece debiyi etkilediği, piyozometrik yükseklikleri değiştirmediği görülmüştür. Sonuç olarak ise piyozometre ölçümlerinden alınan sonuçlar ile hesaplamaların uyumlu olduğu görülmüştür [8].

1995 yılında inşa edilen Sazlıdere Barajı gövdesi inşaatı aşamasında, zemindeki alüvyon tabaka kaldırılmış ve gövde kireç taşı tabakası üzerine oturtulmuştur. Sazlıdere Barajı gövde altı sızmaları için matematiksel model olan sonlu farklar metodu kullanılmış, akım fonksiyonları elde edilerek sızma debileri hesap edilmiştir. Metodun uygulanması sonucu baraj gövdesinin altında sızdırmazlığın sağlanabilmesi için 55,00 m' lik enjeksiyon perdesinin yeterli olacağı görülmüştür [9].

İzmir ilinde bulunan Şerefhisar Barajı akarsu yatağından 57,50 m yükseklikte bulunmaktadır. Farklı permeabilite katsayıları için toplam su yükleri gövde boyunca belirlenmiş ancak Seferihisar Barajı' nda gerçek sızma değerleri ölçülmediği için sızma miktarları karşılaştırılmamıştır [10].

Türkiye' nin ilk ön yüzü asfalt kaplı kaya dolgu barajı olan Muratlı Barajı' nın inşaatı sırasında ve rezervuar dolumu sırasında temeldeki sızma durumu incelenmiştir. Kil çekirdek hendeğinin (geçirimsizlik duvarı) ön tarafında yer alan piezometreler rezervuar seviyesine göre değişiklik gösterirken, alt kısımdaki piezometrelerin rezervuar dolumundan fazla etkilenmediği görülmüştür. Eldeki verilerin, yapılan analizlerle kıyaslandığında uyumlu olduğu görülmüştür [11].

Toprak dolgu bir baraj olan İlam Barajı üzerinde Seep/w programı kullanılarak sızma analizleri yapılmıştır. Baraj kesiti boyunca toplam akış hızı ve ağ boyutunun değerlendirilmesi için, kaba, orta, ince ve yapılandırılmamış dört ağ boyutu göz önünde bulundurulmuş ve sonuç olarak, İlam Barajı için farklı ağ boyutu altındaki ortalama kaçak akış hızının, baraj kesiti boyunca saniyede 0,836 litreye eşit olduğu görülmüştür [12].

İçme suyu amaçlı yapılan ve Aydın ilinde bulunan İkizdere Barajı temelden 108,00 m yükseklikte bulunmaktadır. Düzlemsel akım prensibi ile analizler yapılmıştır. Barajın çeşitli gövde kesitleri ve tabanı iki boyutlu olarak incelenmiştir. Yapılan analizlerin amacı, inşaat sonu baraj gövdesinde oluşan sızma değerleri ile teoride olması öngörülen sızma değerlerini karşılaştırmaktır. Analiz sonucunda ise

piezometre cihazlarından elde edilen okumaların analizlerde gözlenen sızma değerlerine göre daha az olduğu tespit edilmiştir. Kısaca İkizdere Barajı gövdesinde oluşan sızma değerleri eldeki verilerle yapılan hesaplarla kıyaslanınca güvenli tarafta kaldığı gözlemlenmiştir [13].

Kula (2016) çalışmasında Acrylamide-grouted kum kolonları kullanarak dolgu barajlarda sızmayı ve ani su düşüşü sırasında memba şev stabilitesini kontrol etmiştir. Modelleme Seep/w programı ile yapılmıştır. Bu çalışmada permeabilite katsayısının dane boyutu ve dağılımından etkilenmediği belirlenmiştir [14].

Büyükkumla Barajının en önemli özelliği baraj temel kotlarının deniz seviyesinin altında olmasıdır. Kazı sırasında baraj denize yakın olduğu için deniz suyu ve yer altı suyu etkisinden dolayı kazı alanı su ile dolmuştur. Alüvyon tabakasının tamamen kaldırılması mümkün olmadığı için sızıntıları kontrol altına almak ve gövde temel kazısına gelecek su miktarını azaltmak amacıyla yeterli geçirimsizliği sağlamak için geçirimsizlik perdesi yapma zorunluluğu doğmuştur. Bu çalışmada da geçirimsizlik perdesi uygulamasına ait sızma analizleri yapılarak sonuçlar; araziden alınan ölçümlerle ile karşılaştırılmıştır.

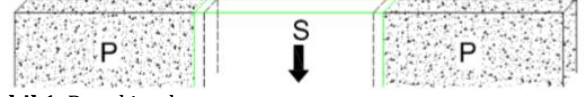
2. Büyükkumla Barajı' nda Bulamaç Hendeği Yöntemi ile Geçirimsizlik Perdesi Uygulaması

Geçirimsizlik perdesi uygulaması, kılavuz duvarların inşasından sonra hendeklerin kazılması ile başlar. Kazıdan hemen sonra hendek; bentonit, su ve bazen polimer katkı karışımı olan bir destekleme malzemesiyle doldurulur. Bu malzeme kazının desteklenmesi için kullanılır. Destekleme işleminden sonra, hendek bentonit, su ve çimentonun uygun bir karışımını içeren plastik beton ile doldurulur. Bu sırada bentonit kazıyı terk eder ve aynı anda plastik beton ile yer değiştirir. Bu işlem hendek eksenini boyunca şaşırtmalı olarak yapılır [15].

Büyükkumla Barajında çalışmalara ilk olarak memba ve mansap batardoları temelinde jeolojik kesitler çıkarılarak başlanmıştır. Jeolojik kesitler Şekil 3'te gösterilmiştir. Daha sonra ise jeolojik yapıya uygun geçirimsizlik perdesi projelendirilmesi yapılmıştır. Projelendirmeler, memba ve mansap batardoları altında, batardo eksenleri boyunca ve alüvyon zeminden ana kayaya 2,00 m soketleme olacak şekilde hazırlanmıştır.

Kazılara başlamadan önce hendeklerin tek bir doğrultu üzerinde olması için çalışma alanı olan kılavuz duvarlar inşa edilmiştir. Bu şekilde kontrollü bir hizalama ve çalışma alanı sağlanmıştır. Öncelikle birincil ano olarak tanımlanan ana (P) panellerin kazısına başlanılır. Ana panel geri dolgu işlemleri bittikten sonra ise ikincil ano olan kesme (S) panelleri kazılır. İkincil panele başlamadan önce her iki yanındaki birincil panel tamamlanmış ve mukavemet

kazanmış olmalıdır. Ano dökümleri Şekil 1' de gösterilmiştir. Genellikle birincil ve ikincil panel arasındaki döküm 48 saat dikkate alınarak yapılmaktadır [16]. Bu sayede zemin göçmelerini en aza indirerek panellerin tek doğrultu üzerinde olması sağlanır.



Şekil 1. Panel imalatı

Memba batardosu geçirimsizlik perdesi hattı uzunluğu 211,94 m olup 39 adet 3,13 metre uzunluğunda Birincil (P) anolar ve 38 adet 3,13 m uzunluğunda İkincil (S) anolar olmak üzere toplamda 77 ano bulunmaktadır. Birincil anolara ana paneller (anolar) ikincil anolara ise kesme panelleri de (anoları) denir.

Mansap batardosu geçirimsizlik perdesi hattı uzunluğu ise 270,65 m' dir. 0+000 - 0+104,65 metreler arası 3,13 m uzunluğunda 19 adet (P) anoları ve bu (P) anolarını kesen 19 adet 3,13 m uzunluğunda (S) anoları mevcuttur. 0+104,65 - 0+269,92 metreleri arasında ise 2,80 m uzunluğunda 35 adet P anoları ve bu anoları kesen 34 adet S anoları olmak üzere toplamda 107 ano bulunmaktadır. Mansap batardosu geçirimsizlik perdesi uygulaması deniz etkisini azaltmak için memba batardosundaki uygulamadan büyük yapılmıştır.

Büyükkumla Barajı memba batardosu ve mansap batardosu üzerindeki geçirimsizlik perdesi imalatlarına 15.04.2015 tarihinde başlanılmış olup 28.08.2015 tarihinde tamamlanmıştır. Büyükkumla Barajı' nda geçirimsizlik perdesi imalatında; 1 adet Hidrolik Kelly Grab, 2 adet vinç, 2 adet bentonit çamuru üretim santrali, 4 adet bentonit çamuru dinlendirme havuzu ve 2 adet kum eleme ünitesi kullanılmıştır. Bentonit havuzunda sürekli hava sirkülasyonu ile bentonit karışımının çökmesi engellenir. Bentonit havuzuna ait fotoğraf Şekil 2' de gösterilmiştir.



Şekil 2. Bentonit dinlendirme havuzu



Şekil 3. Memba ve mansap batardosuna ait jeolojik kesit

3. Büyükkuşla Barajı'nda Geçirimsizlik Perdesi Sızma Analizi

Temelden ve baraj gövdesinden meydana gelebilecek sızıntı miktarının hesaplanması, sızma problemlerini kontrol altına almak veya sızmayı azaltmak için gereklidir [17]. Geoteknik mühendisliğinde sızma davranışını tahmin etmek birçok değişken nedeni ile zordur. Sızma sorunlarının değerlendirilebilmesi için kapsamlı bir araştırma yapılmalıdır.

Hidrodinamik kurallara göre su kendisine sürtünmesiz ve en rahat yolu seçerek gövde içerisinde borulanmalara sebep olabilir. Dolgu barajlarda bu kaçınılmazdır [18].

Permeabilite, sızma davranışında en önemli faktör olup ölçülmesi zor bir parametredir. Yüzeyle gözlemlenen sızmalar, iç kısımlardaki borulanmalar ve tehlikeli sızıntılar hakkında bilgi verebilir. Sızmanın zamana bağlı artıp azalması, borulanmaların kendi kendine tıkanması veya büyümesi sürecini gösterebilir [19].

Sızma analizi Darcy (1956) Yasası ile mümkün olmuştur. Darcy yasası;

$$Q = k * i * A \quad (1)$$

formülü ile gösterilir. Formülde,

Q : Debi

k : Hidrolik iletkenlik katsayısı

i : Hidrolik eğim

A : Kesit alanı ifade etmektedir.

İki boyutlu sızma için;

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k_x \frac{\partial H}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_y \frac{\partial H}{\partial y} \right) + Q = \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (2)$$

formülü kullanılır. Formülde,

H : Toplam hidrolik yük

k_x ve k_y : sırasıyla x ve y yönlerinde ki hidrolik iletkenlik katsayısı

Q : Su miktarı

t : Zaman

Φ : Hacimsel su içeriği'ni vermektedir.

Bu denklem, x ve y yönünde uygulanan akımın zamana bağlı olarak hacimsel su içeriğine eşit olduğunu belirtir. Kararlı durum koşullarında, sisteme giren ve çıkan akış her zaman eşittir [20].

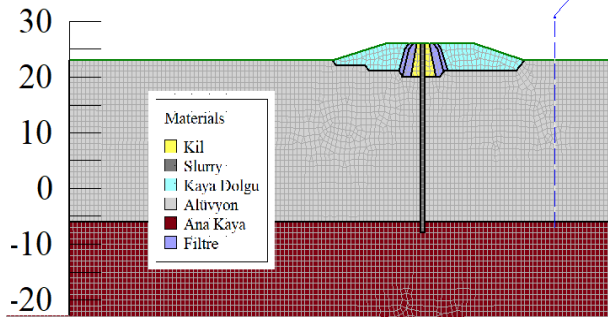
Sızmaya ilişkin geçerli diferansiyel denklemleri çözmek için sonlu elemanlar yaklaşımını yapabildiğimiz Seep/w yazılımı kullanılabilir. Seep/w, gözenekli zeminlerde sızma problemlerini tespit etmek için kullanılan Geo-Slope yazılımının bir alt programıdır [21].

Geçirimsizlik perdesinin yeterliliğini ölçebilmek ve imalat sonrasında oluşabilecek sızma miktarını tespit etmek amacıyla sonlu elemanlar yöntemini kullanan Seep/w gerçek süreçlerin simülasyonudur.

Sayısal modellemenin fiziksel modellemeye göre daha hızlı yapılabilmesi, herhangi bir araç gerektirmemesi, farklı senaryoların incelenebilmesi ve ekipman gerektirmemesi gibi birçok avantajı vardır [20].

Sızma analizinde iki durum vardır. Bunlardan birisi suyun akış hızının ve su basınçlarının değişmediği kararlı durum analizidir. Bu analiz zamanı görmezden gelir ve denklemleri basit hale getirir. Diğeri ise zaman içerisinde basınç değişimini göz önünde bulundurur. Zemin koşullarına göre daha doğru sonuçlar verir ancak kararlı durum analizlerine göre daha karmaşıktır [14]. Yapılan çalışmada kararlı durum analizleri kullanılmıştır.

Memba ve mansap batardoları gerçek inşaat koşullarına göre modellenmiştir. Memba ve mansap şev eğimleri 1/1 olacak şekilde tasarlanmıştır. Memba batardosunun kret kotu 26,00 m, mansap batardosunun ise 18,00 m' dir. Şekil 4'te memba batardosuna ait modelleme gösterilmiştir.



Şekil 4. Memba batardosu, geçirimsizlik perdesi en kesiti ve sonlu elemanlar ağı (1mx1m)

Modellemede kullanılan malzemelerin hidrolik iletkenlik katsayısı değerleri Tablo 1' de verilmiştir. Bu değerler, Büyükkumla Barajı'na ait Doğal Yapı Gereçleri Raporu'ndan elde edilmiştir.

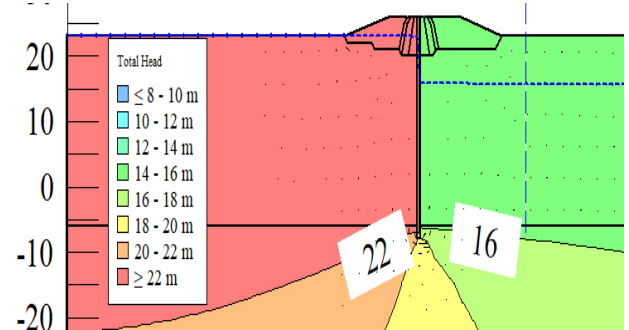
Tablo 1. Modelde yer alan tabakaların hidrolik iletkenlik katsayısı değerleri

Malzeme	k (m/sn)
Kaya Dolgu	1×10^{-4}
Filtre Malzemesi	1×10^{-3}
Kil	6×10^{-8}
Altüvyon	1×10^{-3}
Ana Kaya	1×10^{-6}
Geçirimsizlik Perdesi	1×10^{-9}

Memba batardosu ekseninde bulunan geçirimsizlik perdesi yer altı suyunu kontrol etmek amacıyla inşa edilmiştir. Bu nedenle modelde sınır koşulu olarak yer altı su seviyesi membada 23,00 m olarak programa tanımlanmıştır. Mansapta ise sınır koşulu olarak yerinde yapılan ölçümler sonucu elde edilen 8,00 m programa tanımlanmıştır.

Ağ boyutunun 5mx5m' den 1mx1m olarak değiştirildiğinde, sızmanın azaldığı ancak serbest su akımı yüzeyinin değişmediği Kula [14]'nın çalışmasında bildirilmiştir. Bu sebeple çözüm için en uygun değer 1mx1m olacağına karar verilmiştir. Modelleme Şekil 4'te gösterilmiştir.

Modelleme yapıldıktan sonra sızma analizi yapılarak eş potansiyel eğrileri, sızan toplam debi ve toplam yükler elde edilmiştir. Şekil 5'te görüldüğü üzere toplam yük sağ tarafta 16,00 m' de kalmakta, su vektörleri geçirimsizlik perdesinden sonra azalmaktadır. Serbest su akımı yüzeyi, kil dolgu ve geçirimsizlik perdesi içerisinde azalarak ana kaya içerisinde kalmıştır. Bu durum geçirimsizlik perdesinin geçirimsizliğini ispat etmektedir. Geçirimsizlik perdesi uygulaması sayesinde su seviyesi düşürülmüş ve sızma kontrol altına alınmıştır.



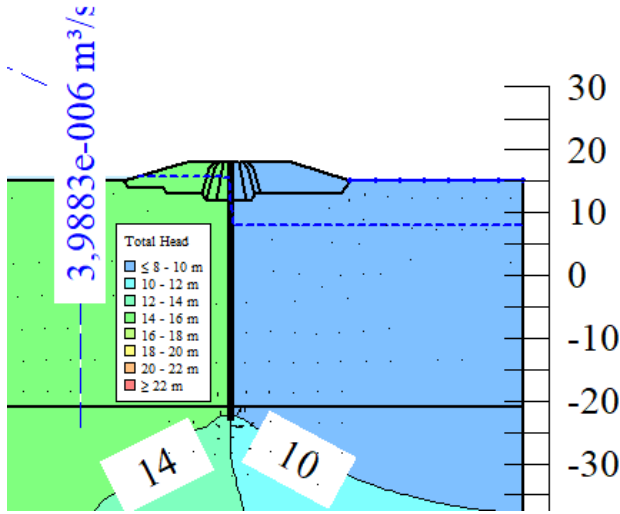
Şekil 5. Sızma analizi sonucu memba batardosunda toplam yükler ve serbest su akımı yüzeyi

Şekil 6'da mansap batardosunun sızma analizi sonuçları görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi geçirimsizlik perdesinin sağ tarafında toplam yük 10 m olmasına rağmen sol tarafta toplam yük 14,00 m' de kalmaktadır. Analiz sonucu elde edilen sızma debisi de aynı şekil üzerinde gösterilmiştir. Mansap batardosu için hız vektörlerinin ana kayada azaldığı ve sızma debisinin ise $3,98 \times 10^{-6}$ m³/sn olduğu görülmüştür.

Geçirimsizlik perdesi yapımı sonrası, arazide kontrol amacıyla memba ve mansap batardosu etrafında kuyular açılmıştır. Memba batardosu kontrol kuyularında toplam yüklerin ortalama 13,00 m olduğu, mansap batardosu etrafındaki kontrol kuyularında ise 8,00 m olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 2' de arazide yapılan ölçümler ve Seep/w sonlu elemanlar yazılımı ile yapılan analizlerin sonuçları karşılaştırılmıştır. Tablodan görüldüğü üzere arazide alınan ölçümler ile analiz sonuçlarının her iki batardonun da memba tarafında yakın değerler verdiği görülmüştür. Batardoların mansap taraflarında ise analizden elde edilen sızma değerlerinin gerçek değerlerden yüksek çıktığı ve programların güvenli tarafta kaldığı tespit edilmiştir. Ana kayaya 2,00 m soketlenen geçirimsizlik perdesi sızmayı azaltarak suyun yükselmesini engellemiştir.

Arazide sızmaya ait ölçüm yapılmadığı için analiz sonuçları ölçümlerle karşılaştırılamamıştır.



Şekil 6. Sızma analizi sonucu mansap batardosunda toplam yükler ve serbest su akımı yüzeyi

Tablo 2. Analizler ve arazi ölçümleri sonucu elde edilen toplam yükler

	Seep/w (m)	Arazi Ölçüm Sonuçları (m)
Memba Batardosu	22	22
	16	13
Mansap Batardosu	10	10
	14	8

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, Büyükkumla Barajı'nın gövde kazılarının kuru ortamda yapılabilmesi ve yer altı su seviyesinin kontrol altına alınması amacıyla memba batardosu altında yapılan ve barajın kullanımı sırasında yer altı su seviyesinin ve deniz suyu etkisinin kontrol altına alınması amacıyla mansap batardosu altında yapılan geçirimsizlik perdesi uygulamalarından bahsedilmiştir. Mansap batardosu altında bulunan geçirimsizlik perdesi memba tarafındakinden daha uzun inşa edilmiştir. Bunun sebebi ise deniz suyu etkisinin baraj çalışma sahasına kadar ulaşmasıdır.

Ayrıca, memba ve mansap batardosu için Seep/w sonlu elemanlar yazılımı ile modelleme ve sızma analizleri yapılmıştır. Modellemeler, gövde kazılarına başlanılmadan önceki zemin şartları göz önünde bulundurularak hazırlanmıştır.

Modellemeler sonucu elde edilen toplam yükler arazi ölçüm değerleri ile de karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma kapsamında arazide yapılan sondaj kuyuları ve kontrol kuyuları ölçüm sonuçları kullanılmıştır. Arazide alınan ölçümler ile analiz sonuçlarının her iki batardonun da memba tarafında yakın değerler verdiği görülmüştür. Sonuçların, daha önce Muratlı Barajı'nın sızma analizi sonuçları gibi gerçek ölçümlerle yakın olduğu tespit edilmiştir [11].

Batardoların mansap taraflarında ise analizden elde edilen sızma değerlerinin gerçek değerlerden yüksek çıktığı ve programların güvenli tarafta kaldığı tespit edilmiştir. İkizdere Barajı'nda yapılan analizlerde de sızmaların gerçek değerlerden yüksek çıktığı ve programın güvenli tarafta kaldığı gözlemlenmiştir [13].

Arazi ölçümleri ve analiz sonuçları göz önünde bulundurulduğunda memba ve mansap batardoları altında bulamaç hendeği yöntemi ile inşa edilen geçirimsizlik perdesinin sızdırmazlık yönünden başarılı olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak sızma analizlerinde kullanılan Seep/w yazılımının sızma hesaplarında oldukça fayda sağladığı, çalışmalarını hızlandırdığı ve sızma davranışını doğru bir şekilde tespit edebildiği gözlemlenmiştir.

İleriki çalışmalarda, toplam yüklerdeki değişimin etkisini gözlemek amacı ile geçici durum analizleri ve gövde dolgusu tamamlandıktan sonraki davranışı incelemek için gövde altı sızma analizleri yapılabilir.

Kaynakça

- [1] Ariyama, M., Naito, T., Ohya, H., Arai, M. 1994. Trust Method–Thin Slurry Walls. ss. 199-206. Chamberlain, D. A., ed. 1994. Automation and Robotics in Construction Xi, Elsevier Publishing, UK, 730s.
- [2] Püsküllüoğlu, A., Türkmen, S. 2012. Ceyhan Hidroelektrik Santrali Projesi (Cevdetiye-Osmaniye) Regülatör Yapılarında Geçirimsizleştirme Yöntemleri. Ç. Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 27(4), 91-100.
- [3] Fenoux, G. Y. 1985. Filling Materials for Watertight Cutoff Walls. International Commission on Large Dams, Paris, 70s.
- [4] Clayton, C. R. I. 1992. Retaining Structures. Thomas Telford Publishing, London, 779s.
- [5] Karaoğullarından, T., Özgüzel, N., Akçanbaş, N. 1977. Alüvyonda Bulamaç Hendeği (Geçirimsizlik perdesi) Yöntemiyle Sızdırmazlık Perdesi Yapımı. Jeoloji Mühendisliği Dergisi, (3), 28-35.
- [6] Tosun, H., Ünal, S. M., Türköz, M. 2002. Dolgu Barajlarda Bulamaç Hendeği Yöntemi ile Plastik Beton Perde İnşası ve Bir Uygulama. Zemin Mekaniği ve Temel Mühendisliği 9. Ulusal Kongresi, 21-22 Ekim, Eskişehir, 48-57.
- [7] Rulon, J. J., Freeze, R. A. 1985. Multiple Seepage Faces on Layered Slopes and Their Implications for Slope Stability Analysis. Canadian Geotechnical Journal, 22(3), 347-356.
- [8] Gan, J. K., Mc Donald, L. A., 1999. Mardi Dam A Case Study on Permeable Structures.

- International Symposium on Dam Foundations: Problems and Solutions, 23 September, Antalya.
- [9] Eynur, Z. 2004. Baraj altındaki sızmaların analiz ve kontrolü: Sazlıdere Barajı uygulaması. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 110s, İstanbul.
- [10] Mesci, S. B. 2006. Dolgu baraj gövdelerindeki sızmaların ve freatik hattın incelenmesi: Seferhisar Barajı uygulaması. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 103s, İstanbul.
- [11] Ünsever, Y. S. 2007. An analysis of deformation behavior of Muratlı asphalt faced rockfill dam. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 112s, Ankara.
- [12] Hasani, H., Mamizadeh, J., Karimi, H. 2013. Stability of Slope and Seepage Analysis in Earth Fill Dams Using Numerical Models (Case Study: Ilam Dam-Iran). Word Applied Sciences Journal, 21(9), 1398-1402.
- [13] Çelik, B. 2014. Aydın İkizdere Barajı sonlu elemanlar yöntemi ile sızma analizi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 63s, Ankara.
- [14] Kula, H. I. 2016. Developing smart grauted sand columns for real time monitoring of the stability, seepage and rapid drawdown in earth dams. University of Huston, Yüksek Lisans Tezi, 88s, Huston.
- [15] Alp, Ö. K., Büyükçoban, H., Pelen, G. M., 2014. Bulamaç Hendeği Yöntemi ile Geçirimsizlik Perdesi İmalatı, Aslancık Barajı ve HES Örneği. 2. Barajlar Kongresi, 13-15 Şubat, İstanbul, 7-11.
- [16] Anonim, 2014. Büyükkuşla Geçirimsizlik Perdesi Yapım Raporu. Sonar Sondaj ve Jeolojik Araştırma Geoteknik Hizmetleri A.Ş., 27s., Ankara.
- [17] Soleymani, S., Akhtarapur, A. 2011. Seepage Analysis for Shurijeh Reservoir Dam Using Finite Element Method. American Society of Civil Engineers Geo-Frontiers Congress, 13-16 March, Dallas-Texas, 3227-3234.
- [18] Mortazavi, S. M., Soleimani, S. 2015. Leakage Analysis of Embankment Dams Using Seep/w, 3D Seep Software. Appl. Environ. Biol. Sci., 5(10), 122-128.
- [19] Anonim, 2014. Seepage Manuel. US Bureau of Reclamation, 150s., US.
- [20] Anonim, 2012. Stability and Seepage Modeling Users Guide. Geo-studio Geo Slope International Ltd., 199s., Canada.
- [21] Arshad, I., Babar, M. M. 2014. Finite Element Analysis of Seepage through an Earthen Dam by Using Geo-Slope (SEEP/W) software. International Journal of Research, 1(8), 619-634.

Artvin Çoruh Üniversitesi Yerleşkelerine Gelen Şebeke Sularının Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Araştırılması

Kazım Onur DEMİRARSLAN*¹, Serden BAŞAK²

¹Artvin Çoruh Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 08000, Artvin, Türkiye

²Artvin Çoruh Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü, 08000, Artvin, Türkiye

(Alınış / Received: 12.06.2019, Kabul / Accepted: 12.11.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Artvin Çoruh Üniversitesi,
İçme suyu,
Su kalite parametreleri,
Şebeke suları

Özet: Dünyada yaşamın devamlılığını sağlayan maddelerin başında su gelmektedir. Yeryüzünde suyun yokluğu şuan için düşünülememekle birlikte insanoğlu elinde bulunan kaynakları kirletmek için neredeyse birbirleri ile yarış halindedir. Her gün evlere, okullara, işyerlerine rahatlıkla ulaşabilen suların belli bir standardı ve kalitesi olmalıdır. Bu da içme suyu kalite standardı olarak adlandırılmakta ve suyun taşınması gereken özellikler Türkiye’de ve dünyada yönetmeliklerle belirlenmektedir. Yapılan bu çalışmada, Artvin Çoruh Üniversitesi yerleşkelerinden alınan (Şehir, Seyitler, Hopa, Arhavi, Borçka Acarlar, Yusufeli, Şavşat) şebeke sularının fiziksel ve kimyasal yönden içme suları standartlarına uygunluğu araştırılmış ve bulunan değerlerin halk sağlığı açısından potansiyel bir risk oluşturup oluşturmadığının belirlenmesi amaçlanmıştır. Su numuneleri ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış olmak üzere dönemsel olarak alınmıştır. Alınan örneklerin bulanıklık, iletkenlik, pH, çözünmüş oksijen (ÇO), sıcaklık, toplam sertlik, klorür, NO₃-N ve NH₃-N tayinleri yapılmıştır. Sonuçlar genel olarak sınır değerler içinde olmasına rağmen NO₃ değeri Şehir Yerleşkesi’nde limit değer olan 50 ppm’in üzerinde bulunmuştur. İnsan sağlığı açısından önemli olan bu parametrenin neden sınır değer üzerinde olabileceği de makalede tartışılmıştır.

Investigation of Some Physical and Chemical Properties of Network Water from Campuses of Artvin Çoruh University

Keywords

Artvin Çoruh University,
Drinking water,
Water quality parameters,
Grid water

Abstract:Water is one of the main substances that ensure the continuity of life in the world. The absence of water on the earth is unthinkable for now, but human beings are in a race with each other to pollute the resources they have. The water that can easily reach homes, schools and workplaces every day should have a certain standard and quality. This is referred to as drinking water quality standards and specifications required for water transport is determined by the regulations in the world and Turkey. In this study, it was aimed to determine whether the water obtained from Artvin Coruh University campuses (Şehir, Seyitler, Hopa, Arhavi, Borçka Acarlar, Yusufeli, Şavşat) according to physical and chemical aspects of drinking water standards and whether the values found constitute a potential risk for public health. Water samples were taken periodically as spring, summer, autumn and winter. Turbidity, conductivity, pH, dissolved oxygen (DO), temperature, total hardness, chloride, NO₃-N and NH₃-N were analyzed in water samples. The results are generally within the limit values, but the NO₃ value is above 50 ppm which is the limit value in the City Campus. This parameter is very important for human health. The reason why it exceeds the limit value is discussed in the article.

1, Giriş

Su tüm canlılar için gerekli ve vazgeçilemez olan, ikame edilemeyen en önemli doğal kaynaklardan

biridir [1,2]. Tüm bu özelliklerine rağmen ne yazık ki sınırlı doğal kaynaklar içerisinde [3]. Su kaynakları endüstri ve tarımsal faaliyetlerin artmasıyla beraber nüfusun ve kentleşmenin

çoğalmasında sonucunda hem aşırı miktarda tüketilmiş hem de kirlenmiştir [4]. Yerkürenin 3/4'ü su ile kaplıdır ancak kullanmaya uygun tatlı su miktarı oldukça kısıtlıdır. Dünyadaki tatlı suyun toplam miktarı yaklaşık 35 milyon km³ (toplam suyun %2,5'i) olup bunun yaklaşık 105000 km³ (%0,3) gibi oldukça küçük bir miktarı insanoğlu ve diğer canlıların kullanımına hizmet edebilecek niteliktedir [5,6]. Hayati öneme sahip su, çevre kirliliği, küresel ısınma gibi sebeplerle gün geçtikçe kullanılamaz hale gelmektedir [7]. Dünyada ve Türkiye'de sanayileşme ve kentleşmeyle beraber mevcut sistemlerin duyarsız kalması sonucunda suyla ilgili olan sorunlar hızla artmıştır. Ayrıca nüfus artış oranındaki hız hem ekolojik dengeyi hem de su kaynaklarını tehdit edecek duruma gelmiştir [8]. Türkiye her ne kadar su açısından zengin bir ülke olarak düşünülse de fert başına düşen su miktarı bakımından dünyadaki ortalamanın oldukça altında kalmaktadır [9]. Tüm bu olumsuz tablolar bir yana bırakılırsa insanlar temel ihtiyaçlarını karşılamak için (içme, kişisel temizlik, banyo, yemek hazırlama) normalde günde 50 L suya ihtiyaç duymaktadır. Ancak daha iyi bir yaşam standardı için 274 L/kşi gün olması gerektiği hakkında tartışmalar da bilgiler de bulunmaktadır [10].

Kentsel su arzı, suların herhangi bir kaynaktan alınarak şehir şebekeleri vasıtasıyla tüketicilere ulaştırılması olarak tanımlanabilmektedir [11]. Gerek suyun kaynağına bağlı olarak gerekse sözü edilen sistemlerle tüketicilere ulaştırılırken suların fizikokimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinde değişiklikler görülmektedir. Suyun insan sağlığı için en önemli çevresel unsurlardan biri olması nedeniyle su analizleri ile suların sağlığa uygun olup olmadığı kontrol edilmelidir. Doğal sularda çözünmüş maddeler, tuzlar, gaz bileşenler, kimyasal bileşikler, hastalık yapan veya yapmayan organizmalar bulunmaktadır [12]. Dünya nüfusuna bakıldığında her beş kişiden biri güvenli içme suyuna sahip değildir ve bu rakam kabul edilemez ölçüde büyüktür. Her yıl 3-4 milyon insanın su kaynaklı hastalıklardan yaşamını yitirdiği Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) raporlarında açıklanmaktadır [13]. Bu nedenle özellikle kentsel su kaynaklarının fizikokimyasal ve bakteriyolojik analizlerinin yapılması oldukça önemlidir. Her birey için "temiz

içme suyuna ulaşım" temel bir konudur ve insan haklarının en önemli olgusudur. İçme suyu dar anlamıyla, herhangi bir kurum ya da kişi tarafından insan tüketimi, yiyecek veya içecek hazırlanması, bu hazırlık ve tüketim aşamasında kullanılan her tür malzemenin temizliğinde kullanılması amacıyla tedarik edilen su olarak tanımlanabilir [14].

Suların fiziksel ve kimyasal yönden incelenmesinde genellikle bulanıklık, sıcaklık, pH değeri, toplam ve karbonat sertliği, çözünmüş oksijen miktarı, orto ve toplam fosfat, amonyum, nitrit, nitrat ve amonyak azotu, klor, iletkenlik gibi parametreler ele alınmaktadır [15].

Bu çalışmada, Artvin Çoruh Üniversitesi (AÇÜ) yerleşkelerinden (Şehir, Seyitler, Hopa, Arhavi, Borçka Acarlar, Yusufeli, Şavşat) alınmış olan şebeke sularının fiziksel ve kimyasal yönden İçme Suları Standartlarına uygunluğunu araştırmak ve halk sağlığı açısından potansiyel bir risk oluşturup oluşturmadığının belirlenmesi amaçlanmıştır. İlgili standartlar Tablo 1 de verilmektedir.

Su numuneleri ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış olmak üzere dört farklı dönemde alınmıştır. Alınan örneklerin bulanıklık, iletkenlik, pH, ÇO, sıcaklık, toplam sertlik, klorür, NO₃-N veNH₃-N tayinleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar TS 266 İçme Suyu Kalite Parametre Değerleri [16], Avrupa Birliği (AB)İnsani Tüketim Amaçlı İstenilen Su Kalitesi Yönetmeliği (98/83/EC, on the quality of water intended for human consumption) [17] ve DSÖ [18] değerleri ile İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelikte [19] verilen sınır değerleri ile karşılaştırılmıştır.

2, Materyal ve Metot

Çalışma alanı Türkiye'nin Karadeniz Bölgesinin kuzeydoğusunda yer almaktadır. Alanın doğusunda Gürcistan, güneyinde Ardahan ve Erzurum, batısında Rize ve Erzurum illeri ile kuzeyinde Karadeniz bulunmaktadır [20]. Artvin ili 8 ilçe ve 310 köyden oluşmaktadır. İl deniz seviyesi ile 3937 m yükselti arasında yer almakta olup 7436 km²'lik yüzey alana sahiptir [21].

Tablo1.Çalışmada analizi yapılan parametreler için farklı standartların karşılaştırılması.

Fiziko-Kimyasal Parametreler Birim	TS 266 İçme Suyu Standartları		İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik	AB İnsani Tüketim Amaçlı İstenilen Su Kalitesi Yönetmeliği	DSÖ İçme Suyu Kalite Rehberi	
	Tavsiye edilen Değer	İzin verilen Maks. Değer				
Sıcaklık	°C	12	25	*	*	
pH		6,5-8,5	6,5-9,2	6,5-9,5	6,5-9,5	
Bulanıklık	NTU	5	25	Tüketicilerce kabul edilebilir ve herhangi bir anormal değişim yok	Tüketicilerce kabul edilebilir ve herhangi bir anormal değişim yok	<5
İletkenlik	µs/cm	400	2000	2500	2500	2500
Klorür	mg/l	25	600	250	250	250
Sertlik	mg/l		50	*	*	*
Nitrat	mg/l	25	50	50	50	50
Amonyum	mg/l	0,05	0,5	0,5	0,5	*

*Yönetmelikte parametre değerleri belirtilmemiştir.

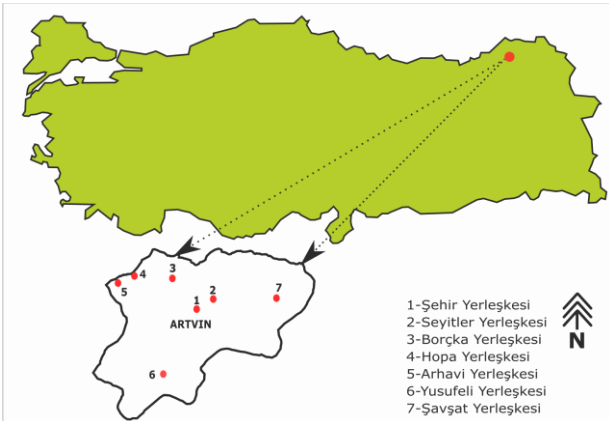
Türkiye İstatistik Kurumu 2018 yılı Adrese Dayalı Nüfus Kayıt Sistemi sonuçlarına göre ilde 174010 kişinin yaşadığı belirtilmiştir [23].

Yapılan bu çalışmada AÇÜ' ye ait yerleşkelerden su numuneleri alınarak fizikokimyasal bakımdan incelemeleri yapılmıştır. AÇÜ Şehir Yerleşkesi, Seyitler Yerleşkesi, Borçka Acarlar, Hopa, Şavşat, Arhavi, Yusufeli olmak üzere yedi yerleşkeden oluşmaktadır. Su numunelerinin alındığı noktalar Şekil 1'de verilmektedir. Çalışma alanında bulunan 7 yerleşkeden ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış aylarında olmak üzere bir yılda dört adet su numunesi alınmıştır. Bu numunelerden bulanıklık, iletkenlik, pH, ÇO, sıcaklık, toplam sertlik, klorür, NO₃-N ve NH₃-N tayinleri yapılmıştır. Bulanıklık ölçümü için WTW TURB 550 cihazı, diğer ölçümler için ise HACH Multimetre HQ40d ve uygun probalar (iletkenlik CDC40101 probu, pH PHC20101 probu, ÇO ve sıcaklık LDO10101 probu,) kullanılmıştır. Toplam sertlik ve klorür tayinleri ise hazır test kitleri (Norateks) kullanılarak yapılmıştır. Tüm parametreler için ilgili ölçüm standartları takip edilmiştir.

Çalışmadaki NO₃-N ölçümleri ISENO3181 probu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda elde edilen NO₃-N değerleri Denklem 1 yardımıyla NO₃ değerine dönüştürülmüştür [22].

$$NO_3 \left(\frac{mg}{L} \right) = NO_3-N \left(\frac{mg}{L} \right) \times 4,42664 \quad (1)$$

Su numuneleri Ağustos 2017-Mayıs 2018 tarihleri arasında alınmıştır. Sular alınmadan önce musluklar ikişer dakika açık bırakılarak borularda bulunan suyun akması sağlanmıştır. ÇO ve sıcaklık ölçümleri, numune alım noktalarında derhal ölçülmüştür. Numuneler AÇÜ Çevre Mühendisliği Bölümü'ne uygun şartlarda nakledilmiştir. Diğer analizler, bölümde bulunan laboratuvarında suların özelliklerini kaybetmemesine dikkat edilerek ivedilikle gerçekleştirilmiştir.

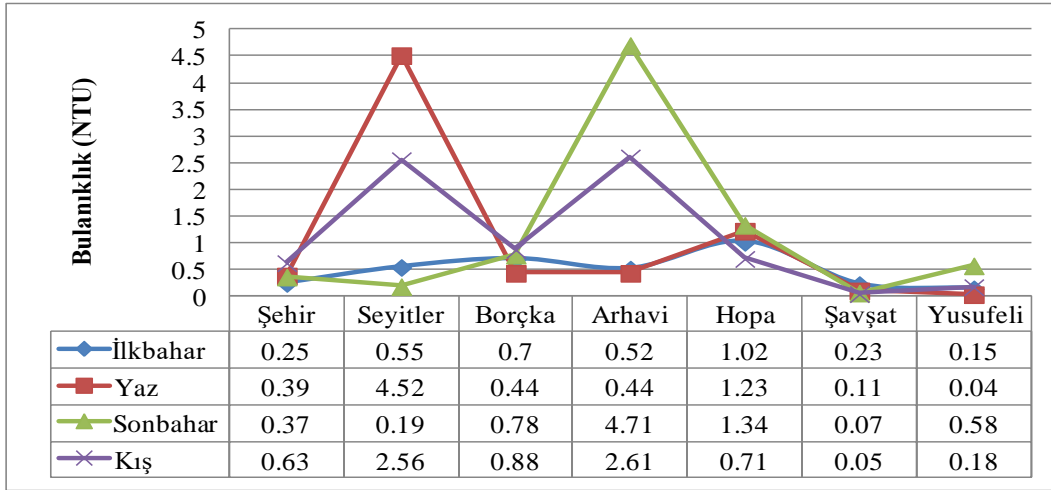


Şekil 1. Su numunelerinin alındığı AÇÜ yerleşkeleri

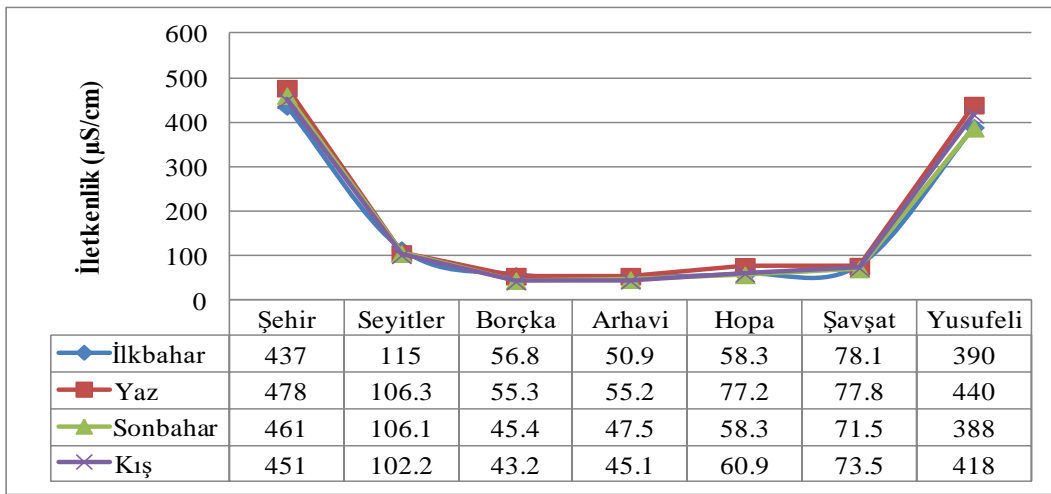
3. Bulgular

3.1 Bulanıklık analizleri

Mevsimlere göre elde edilen bulanıklık sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Bulanıklık değerleri Şehir yerleşkesi için tüm mevsimlerde TS266 Tavsiye Edilen sınır değerini (5 NTU) aşmamaktadır. AB sınır değeri olan 4 NTU ile DSÖ sınır değeri olan 5 NTU'yu da aşmayan örneklerde en yüksek değer kış aylarında olduğu belirlenmiştir. En düşük değer ise ilkbahar aylarında ölçülmüştür. Sonbahar ve yaz aylarının değerleri birbirine yakın olduğu Şekil 2'de görülebilmektedir. Seyitler yerleşkesinin bulanıklık sonuçlarında özellikle yaz aylarında seviyenin oldukça yükseldiği görülebilmektedir. Bu değer AB limit değerini aştığı ancak diğer limit değerler içerisinde kaldığı belirlenmiştir. En düşük değer ise sonbahar aylarında ölçülmüştür. Kış aylarında 2,56 NTU olan değer ilkbahar aylarında 0,55 NTU olarak bulunmuş ve tüm limit değerler çerçevesinde olduğu belirlenmiştir. Borçka Acarlar yerleşkesinde bulunan değerler ise özellikle kış ve sonbahar aylarında yüksektir. İlkbahar aylarında bulanıklığın düştüğü görülmekte ve en düşük seviyenin yaz aylarında olduğu anlaşılmaktadır. Sonuç olarak Borçka yerleşkesindeki şebeke suyunda tüm mevsimlerde bulanıklık değerinin sınır değerlerin altında olduğu görülmüştür. Arhavi yerleşkesinde ise bulanıklık oranı sonbahar mevsiminde en yüksek çıkmıştır. Limit değerlere bakıldığında sonbaharda AB limit değerlerinin aşıldığı da belirlenmiştir. İkinci en yüksek değer ise kış mevsiminde görülmüştür. İlkbahar ve yaz aylarında ise en düşük seviye bulunmuştur. Şekil 2'de görülen mevsimlere göre bulanıklık sonuç grafiğinde Hopa yerleşkesi şebeke suyunda en yüksek değer sonbaharda ikinci olarak da yaz mevsiminde bulunmuştur. İlkbaharda 1,02 NTU değeri ölçülmüşken kış mevsiminde ise 0,71 NTU değeri elde edilmiştir. Tüm bu analiz değerlerinin sınır değerler içerisinde kaldığı belirlenmiştir. Şavşat yerleşkesinden alınan numunelerde sonuçların oldukça düşük olduğu görülebilmektedir. Sonuçlar kendi aralarında karşılaştırıldıklarında ilkbahar mevsiminde en yüksek değer, daha sonra sırasıyla yaz, sonbahar ve kış olarak seyretmektedir. Yusufeli yerleşkesi şehir sularının bulanıklık sonuçlarına bakıldığında ise tüm mevsimlerde sınır değerlerin altında olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 2). Sonuçlar mevsimlere göre değerlendirildiğinde en yüksek değer sonbahar mevsiminde görülmüştür. Kış ve ilkbahar mevsimlerinde düşen bulanıklık sonuçları yaz aylarında en düşük değerine ulaşmaktadır. Mevsimsel analizlerden yıllık ortalamalara geçildiğinde bulanıklık parametresi için yerleşkeler Arhavi > Seyitler > Hopa > Borçka Acarlar > Şehir > Yusufeli > Şavşat şeklinde sıralanabilir.



Şekil 2. Çalışma alanı mevsimlere göre bulanıklık analiz sonuçları



Şekil 3. Çalışma alanı mevsimlere göre iletkenlik analiz sonuçları.

3.2 İletkenlik analizleri

Mevsimlere göre elde edilen sonuçlar Şekil 3'te verilmektedir. Şekil 3'teki iletkenlik ölçüm sonuçları incelendiğinde Şehir yerleşkesinde yaz mevsiminde en yüksek değer elde edilmiştir. Sonbahar mevsiminde değer 461 $\mu\text{S}/\text{cm}$ kış ve ilkbahar aylarında ise sırasıyla 451 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ve 437 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak ölçülmüştür. Şehir yerleşkesinden alınan numunelerin mevsimlere göre değerleri TS266, AB ve DSÖ iletkenlik parametresi olan 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ sınır değerini aşmamaktadır. Seyitler yerleşkesi numunelerinin ölçümlerinde ilkbahar mevsiminde en yüksek değer görülmüştür. Sonbahar ve yaz aylarında değerler yaklaşık olarak aynı olup sırasıyla 106,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ve 106,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'dir. Ölçülen sonuçların sınır değerlerini aşmadığı anlaşılmıştır. Borçka Acarlar yerleşkesi şehir şebekesinden alınan numunelerde değer en fazla olduğu mevsim ilbahardır. Sonbahar ve yaz aylarında değerler sırasıyla 45,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ve 55,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'dir. Yine elde edilen sonuçların sınır değerlerini aşmadığı görülebilmektedir. Arhavi yerleşkesinde değerlerin en yüksek olduğu mevsim yaz olmuştur. İlkbahar aylarında ikinci en yüksek değerinde olan iletkenlik en düşük değerini ise kış aylarında ölçülmüştür. Tüm mevsimlerin değerleri incelendiğinde ise hiçbir sınır değerini aşmadığı görülmektedir. Hopa yerleşkesinin şebeke sularında en yüksek değer yaz mevsiminde bulunmuş sonbahar ve ilkbahar aylarında yakın değerler çıkmıştır. Kış mevsiminde ise ikinci en yüksek değer

ölçülmüştür. Tüm değerler karşılaştırılan sınır değerlerin oldukça altında olduğu belirlenmiştir. Şavşat yerleşkesi şebeke suyu numunelerinde ilkbahar ve yaz mevsimlerinde yüksek değerler bulunmuş, kış ve sonbahar mevsimlerinde ise bu değerlerin düştüğü görülmüştür. Tüm mevsimlerde bulunan sonuçların yönetmeliklerdeki sınır değerlerden düşük olduğu belirlenmiştir. Yusufeli yerleşkesinde tüm mevsimlerde alınan su numunelerinde yönetmeliklerdeki sınır değerlerinin aşmadığı anlaşılmış ve kendi aralarındakarşılaştırıldıklarında en yüksek değer yaz mevsiminde olduğu görülmüştür.

Kış mevsiminde ikinci en yüksek değer gözlemlenmiştir. Sonbahar ve ilkbahar mevsimlerinde ise yaklaşık benzer değerler ölçülmüştür.

İletkenlik analizi sonuçlarının yıllık ortalamaları karşılaştırıldığında Şehir > Yusufeli > Seyitler > Şavşat > Hopa > Borçka Acarlar > Arhavi sıralaması meydana gelmektedir.

3.3 pH analizleri

Analizlerde elde edilen pH değerleri Şekil 4'de gösterilmektedir. Şehir yerleşkesi şebeke suyu pH ölçümlerine bakıldığında (Şekil 4) ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde değerlerin aynı olduğu görülmektedir. Yaz mevsiminde 7,65 olan pH değeri kış aylarında 7,56 olarak

belirlenmiştir. Bu değerler TS 266 ve İTASHY’de bulunan 6,5-9,5 sınırlarını aşmamaktadır. Ayrıca AB sınırı olan yine 6,5-9,5 değeri ile DSÖ sınırı olan 6,5-8,5 değerini aşmadığı görülmektedir. Ancak ilkbahar ve sonbahar aylarında DSÖ sınır değeri olan 8,5’a yaklaştığı belirlenmiştir. Seyitler yerleşkesi şebeke sularında pH değerlerinin tüm mevsimlerde 8,15-8,75 arasında olduğu bulunmuştur. Bu değerler incelendiğinde tüm mevsimlerde TS 266, İTASHY ve AB limit değerler arasında kaldığı ancak ilkbahar ve sonbahar aylarında DSÖ sınır değerlerini aştığı belirlenmiştir. Borçka Acarlar yerleşkesi şebeke suyunda sonbahar ve yaz aylarında pH'nın yükseldiği, ilkbahar ve kış aylarında düştüğü bulunmuştur. Arhavi yerleşkesinde kış aylarında pH artmakta, sonbahar ve ilkbahar aylarında ise yaklaşık olarak eşit değerlerde olduğu görülebilmektedir. En düşük seviye ise yaz aylarında ölçülmüştür. Hopa yerleşkesi şebeke sularının pH değerleri sonbahar mevsiminde yükselmekte ilkbahar ve kış mevsimlerinde düşmekte ve en düşük değerin yaz mevsiminde olduğu anlaşılmaktadır. Tüm mevsimlere bakıldığında yönetmeliklerdeki sınır değerlerin altında oldukları bulunmuştur. Şavşat yerleşkesi analizlerinde 8,21-8,47 arasında değerler elde edilmiştir. Yusufeli yerleşkesi şebeke suyu pH ölçümleri ise sınır değerlerle karşılaştırıldığında uygun olduğu görülebilmektedir. Mevsimler kendi aralarında karşılaştırıldıklarında ise en yüksek değer sonbahar mevsiminde bulunmuştur. İkinci en yüksek değer kış mevsiminde görülmüş, yaz ve ilkbahar mevsimlerinde düşük sonuçlar ölçülmüştür. Şebeke sularındaki pH oranları yıllık ortalamalar bazında Seyitler > Şavşat > Arhavi > Yusufeli > Hopa > Borçka Acarlar > Şehir olarak bulunmuştur.

3.4 Çözünmüş Oksijen analizleri

Elde edilen ÇO verileri Şekil 5'te görülebilmektedir. Şekil 5 incelendiğinde Şehir yerleşkesi şebeke suyu ÇO değerinin en yüksek olduğu mevsim kış olarak görülmektedir. En düşük seviye ilkbahar aylarında gözlenirken yaz ve sonbahar aylarında sırasıyla 8,23 mg/L, 8,05 mg/L olarak ölçülmüştür. Seyitler yerleşkesi ÇO değerlerinin en yüksek olduğu mevsim yine kış aylarıdır. En düşük seviye yaz aylarında gözlenirken ilkbahar ve sonbahar aylarında ise sırasıyla 9,02 mg/L, 9,07 mg/L olarak ölçülmüştür. Borçka Acarlar yerleşkesindeki en yüksek ÇO değeri kış aylarında

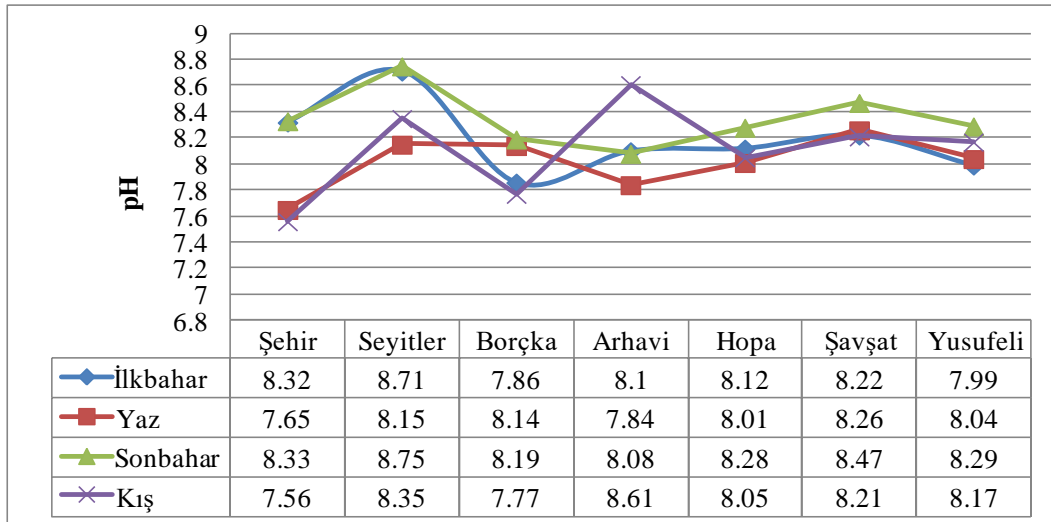
ölçülmüş, en düşük değerse yaz aylarında görülmüştür. Sonbahar aylarında 9,32 mg/L, ilkbahar aylarında ise 8,76 mg/L ölçülmüştür. Arhavi yerleşkesinde diğer yerleşkelerde olduğu gibi en yüksek değer kış en düşük değer yaz aylarında ölçülmüştür. Hopa yerleşkesinde diğer yerleşkelerden farklı olarak ÇO miktarının sonbahar aylarında daha fazla olduğu görülebilmektedir. İlkbahar mevsiminde 7,79 mg/L olan ÇO seviyesi kış mevsiminde 7,48 mg/L yaz mevsiminde ise 7,23 mg/L olarak ölçülmüştür. Şavşat yerleşkesinde kış mevsiminde en yüksek değer ölçülürken en düşük değer yaz mevsiminde belirlenmiştir. Yusufeli şebeke suyunun ÇO miktarı kış ve sonbahar aylarında yüksek iken en düşük miktar ilkbahar aylarında belirlenmiştir.

Mevsimsel yapılan analiz sonuçlarının yıllık ortalamaları alındığında ÇO için sıralama Borçka Acarlar > Arhavi > Şavşat > Seyitler > Şehir > Hopa > Yusufeli, yıllık sıcaklık ortalamaları için Arhavi > Borçka Acarlar > Şehir > Hopa > Yusufeli > Seyitler > Şavşat sıralaması elde edilmiştir.

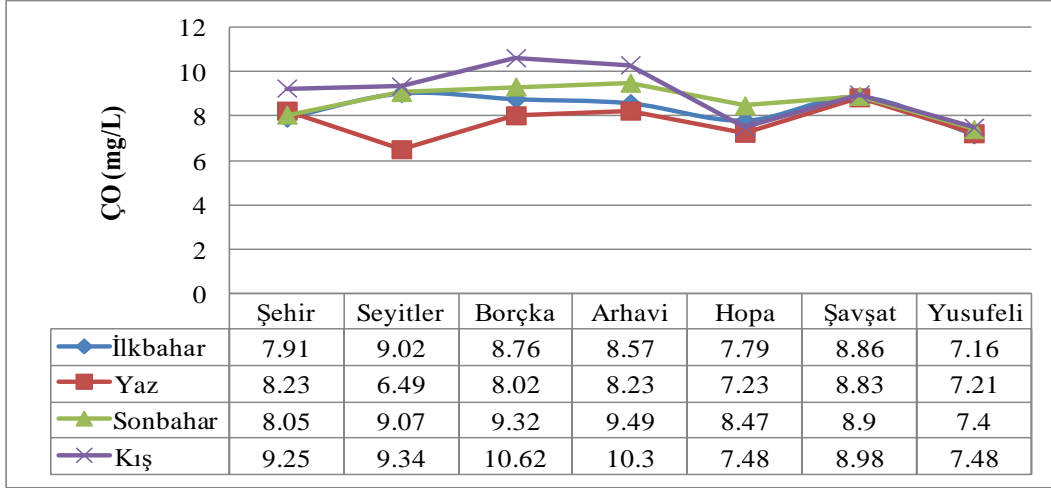
3.5 Sıcaklık ölçümleri

Yerleşkelerde yapılan sıcaklık ölçümlerinin sonuçları Şekil 6'da verilmektedir. Normal olarak en düşük sıcaklık değeri kış ayında en yüksek değer ise yaz ayında ölçülmüştür. İlkbahar ve sonbahar aylarında ise sırasıyla 21,7 °C ile 20,3 °C değerleri bulunmuştur. Seyitler yerleşkesi şebeke sularında da en düşük sıcaklık değeri kış ayında en yüksek değer ise yaz ayında ölçülmüştür. İlkbahar ve sonbahar aylarında ise sırasıyla 16,2 °C ile 18,3 °C değerleri bulunmuştur.

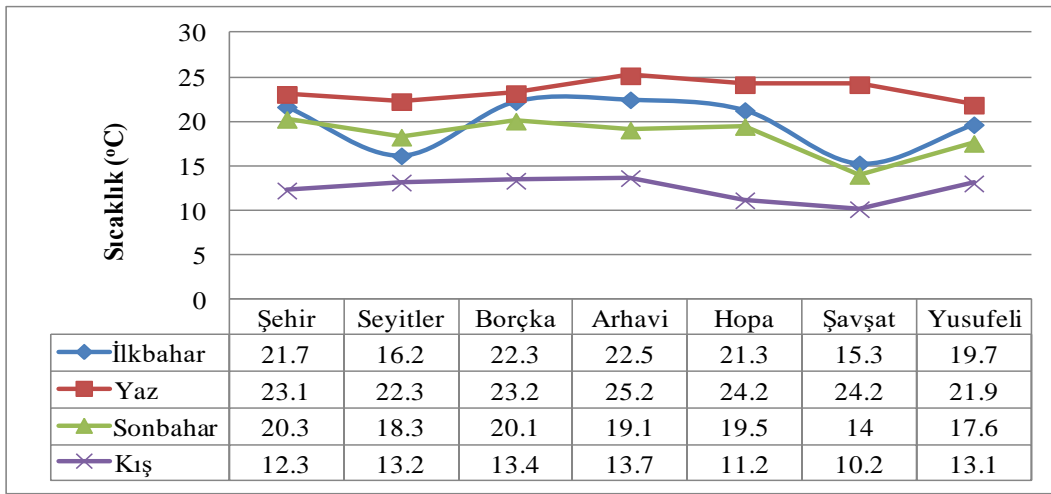
Şekil 6' daki Borçka Acarlar yerleşkesi şebeke suyu sıcaklıkları incelendiğinde, ilkbahar ve yaz aylarında yüksek olan su sıcaklığının sonbahar aylarında düşmeye başladığı ve kış aylarında ise en düşük seviyeye geldiği görülebilmektedir. Arhavi yerleşkesinde ise şebeke suyu sıcaklık değerinin en düşük ölçüldüğü mevsim kış aylarıdır (13,7 °C). En yüksek değer ise yaz aylarında (25,2 °C) bulunmuştur. İkinci en yüksek değer ilkbahar aylarındadır (22,5 °C) ve ardından sonbahar ayları (19,1 °C) gelmektedir.



Şekil 4. Çalışma alanı mevsimlere göre pH analiz sonuçları



Şekil 5.Çalışma alanı mevsimlere göre ÇO analiz sonuçları



Şekil 6.Çalışma alanı mevsimlere göre sıcaklık ölçüm sonuçları

Hopa yerleşkesinde sıcaklık yaz aylarında yüksek olmakla birlikte (24,2 °C), ilkbahar mevsiminde 21,3 °C ve sonbahar mevsiminde 19,5 °C olarak ölçülmüştür. Kış mevsiminde ise sıcaklık en düşük değer olan 19,5 °C bulunmuştur. Şavşat yerleşkesinde yine diğer yerleşkelerde olduğu üzere en yüksek sıcaklık yaz mevsiminde ölçülmüş olup sıcaklık değerlerinde sırasıyla ilkbahar, sonbahar ve kış mevsimlerine göre değişiklik görülmüştür. Yusufeli şebeke sularında ise sıcaklık değerleri sırasıyla ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış olarak ölçülmüştür.

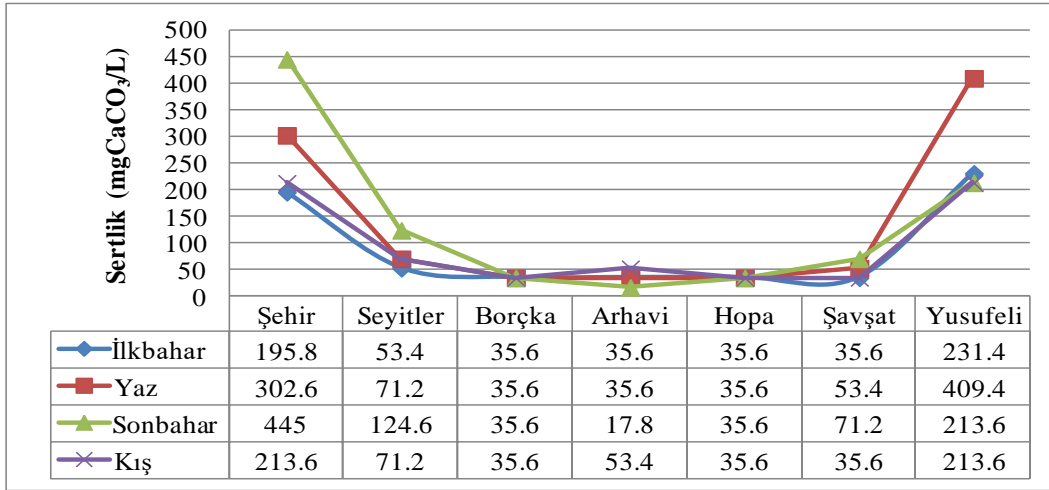
3.6 Toplam sertlik tayinleri

Deneylerde elde edilen mevsimlik sonuçlar Şekil 7'de gösterilmiştir. Şekil 7'deki sertlik analizi grafiği incelendiğinde Şehir yerleşkesi şebeke suları ilkbahar ve kış aylarında sert, yaz ve sonbahar aylarında ise çok sert özellikte olduğu söylenebilir. Seyitler yerleşkesinde ise suların sonbahar aylarında sert, kış, yaz ve ilkbahar aylarında ise yumuşak özellikte olduğu belirlenmiştir. Borçka Acarlar şebeke suyunun sertlik derecesinin her mevsimde sabit olduğu (35,6 mg CaCO₃/L) ve bu da suyun yumuşak su olduğunu göstermektedir. Arhavi

yerleşkesi şebeke suyunun her mevsim yumuşak su olduğu belirlenmiştir. Hopa yerleşkesi sertlik ölçümlerinde ise her mevsimde 35,6 mg CaCO₃/L değeri elde edilmiş ve suyun tüm mevsimlerde çok yumuşak olduğu belirlenmiştir. Şavşat yerleşkesi şebeke sularının tüm mevsimlerde yumuşak su özelliği taşıdığı Şekil 7'den anlaşılmaktadır. Mevsimler kendi aralarında karşılaştırıldıklarında ise sonbahar mevsiminde CaCO₃ oranının 71,2 mg olduğu, yaz mevsiminde bu değer 53,4 mg'a düştüğü belirlenmiştir.

Kış ve ilkbahar mevsimlerinde ise değerler 35,6 mg olarak birbirine eşit çıkmışlardır. Değerler incelendiğinde tüm mevsimlerde suyun sert nitelikte olduğu söylenebilir. Yusufeli yerleşkesinde mevsimler arasında karşılaştırma yapıldığında özellikle yaz mevsiminde 1 L su içerisinde bulunan CaCO₃ miktarının 409,4 mg olduğu, kış ve ilkbahar mevsimlerinde bu miktarın 213,6 mg, yazın ise 231,4 mg olduğu analiz sonuçlarına göre bulunmuştur.

Yıllık ortalama sertlik değerlerinin Şehir > Yusufeli > Seyitler > Şavşat > Borçka Acarlar > Arhavi > Hopa olduğu görülmektedir.



Şekil 7. Çalışma alanı mevsimlere göre sertlik tayin sonuçları.

3.7 Klorür tayinleri

Klorür sonuçları Şekil 8' deki grafikte verilmiştir. Şehir yerleşkeden alınan su numunelerinde en yüksek değer sonbahar aylarında 3 ppm olarak ölçülmüştür. En düşük değer ise ilkbahar aylarında görülmüştür (<0,03 ppm). Yaz aylarında 1 ppm olan klor miktarı kış aylarında 0,1 ppm'e kadar düşebilmektedir. Seyitler yerleşkesinde klor değeri tüm mevsimlerde 0,03 ppm'den azdır. Borçka Acarlar yerleşkesinden alınan su numunelerinde klor miktarı tüm mevsimlerde 0,3 ppm'den az bulunmuştur. Arhavi yerleşkesinden alınan su numunelerindeki klor seviyelerine bakıldığında sonbahar aylarında 3 ppm diğer mevsimlerde 0,3 ppm'den küçük olduğu belirlenmiştir. Hopa şebeke suyunda yapılan klor analizlerinde en yüksek değerin 0,5 ppm ile sonbahar mevsiminde olduğu, yaz ve kış mevsiminde bu değerin 0,3 ppm'den düşük olduğu ve ilkbahar mevsiminde en düşük seviyede 0,05 ppm'den düşük olduğu bulunmuştur. Şavşat yerleşkesinden alınan numunelerde klor ölçümleri de yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Buna göre sonbahar mevsiminde 0,5 ppm olan klor değeri yaz mevsiminde 0,3 ppm olmuştur. Kış mevsiminde 0,3 ppm çıkan klor seviyesi ise ilkbahar mevsiminde 0,03 ppm'e kadar düşmüştür. Yusufeli yerleşkesi şebeke suyu numunelerinde yapılan klor testinde ise en yüksek değerin (0,3 ppm) yaz, sonbahar ve kış mevsimlerinde olduğu görülmüştür. İlkbahar mevsiminde alınan numuneden elde edilen sonuç ise 0,03 ppm' dir.

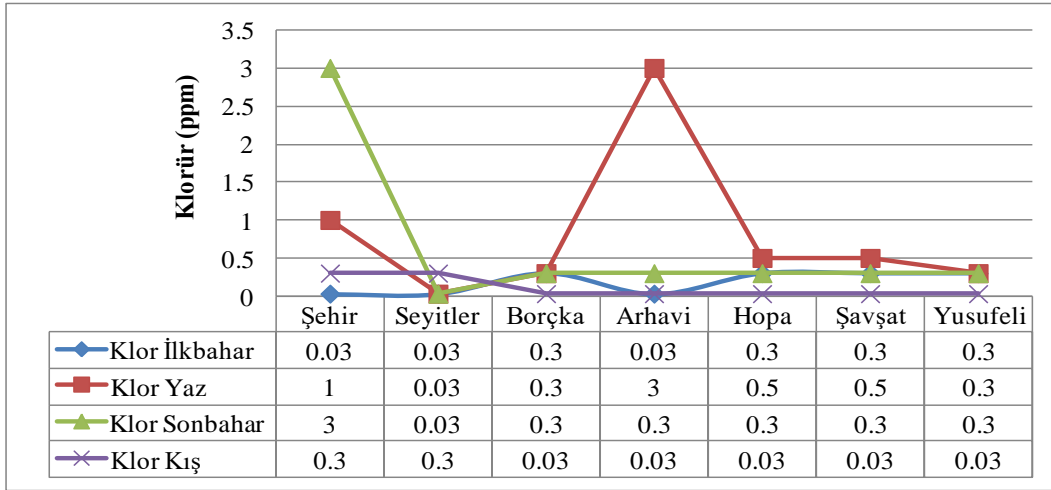
Klor analizine göre Şehir > Arhavi > Hopa > Şavşat > Borçka Acarlar > Yusufeli > Seyitler sıralaması elde edilmektedir.

3.8 NO₃ Analizleri

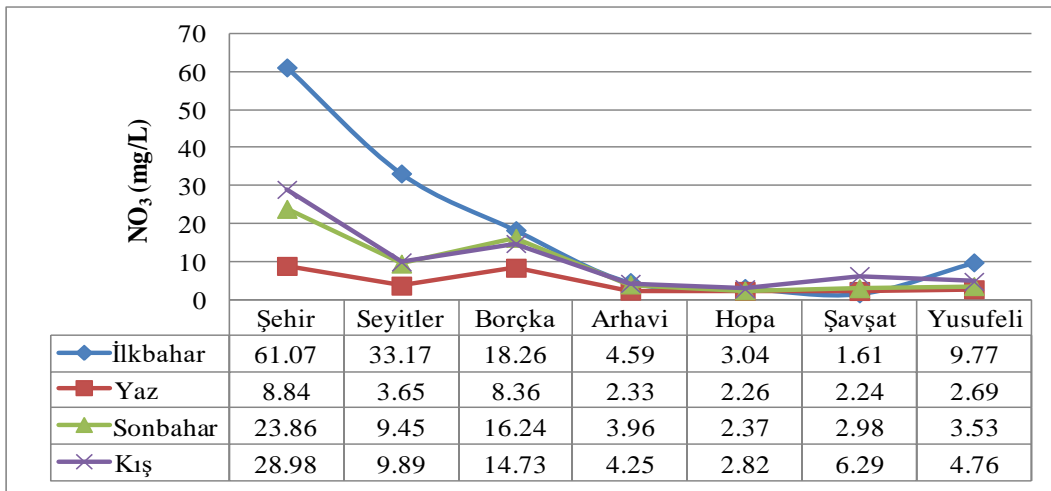
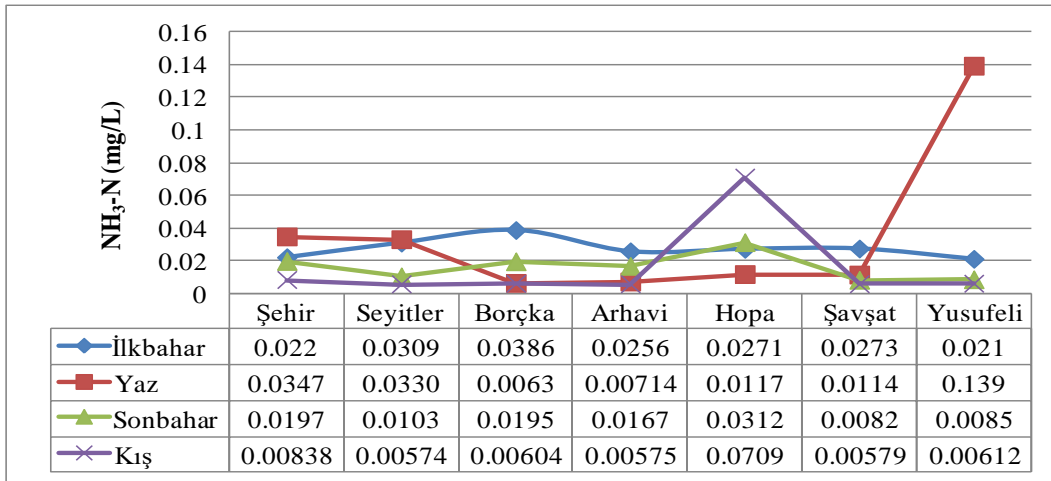
Elde edilen sonuçlardan Şekil 9'daki NO₃ grafiği oluşturulmuştur. Bu veriler TS 266 değeri (50 mg/L), AB ve DSÖ değerleri (50 mg/L) ile İTASHY verilen sınır değerle (50 mg/L) karşılaştırılmıştır.

Şehir yerleşkesinin şebeke suyunda ilkbahar mevsiminde tüm sınır değerlerin aşıldığı görülebilmektedir. İkinci olarak en yüksek değerin ölçüldüğü mevsim ise kıştır. Ardından sonbahar gelmekte ve en düşük NO₃ değerinin bulunduğu mevsimin ise yaz olduğu görülebilmektedir. İlkbahar, sonbahar ve kış ayları bölgede en çok yağışın görüldüğü mevsimlerdir. Seyitler yerleşkesi şebeke suyunda hiçbir mevsimde sınır değerlerin aşılmadığı görülebilmektedir. Ancak en yüksek değer ilkbahar aylarında bulunmuştur.

Diğer mevsimlerde alınan su numunelerindeki NO₃ miktarlarına göre karşılaştırıldığında sırasıyla kış, sonbahar ve yaz mevsimleri gelmektedir. Borçka Acarlar yerleşkesinde ise hiçbir mevsimde sınır değerlerin aşılmadığı görülebilmektedir. En yüksek değer ise yine ilkbahar aylarında ölçülmüştür. Diğer mevsimler karşılaştırıldığında kış, sonbahar ve yaz mevsimleri gelmektedir. Arhavi yerleşkesi şehir şebeke suyundaki en yüksek NO₃ değerleri ilkbahar, kış, sonbahar aylarında ölçülmüştür. Yaz aylarında ise en düşük değer bulunmuştur. Tüm değerler limitlerle karşılaştırılırsa oldukça altında oldukları söylenebilir. Hopa yerleşkesi şebeke sularının analiz sonuçları incelendiğinde ise mevsimlere göre farklılık görülse de bu değerlerin yönetmeliklerdeki sınır değerlerin bir hayli altında olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 9 'a göre Şavşat yerleşkesinde tüm mevsimlerde ölçülen NO₃ değerlerinin yönetmeliklerdeki sınır değerlerin oldukça altında olduğu görülebilmektedir. Değerler mevsimler arasında karşılaştırıldığında en yüksek değer kış mevsiminde ölçülmüştür. Sonbahar ve yaz aylarında düşen NO₃ değerinin en düşük miktarı ilkbahar mevsiminde belirlenmiştir. Şekil 9'daki analiz sonuçlarına göre Yusufeli yerleşkesi şebeke sularındaki NO₃ miktarı tüm mevsimlerde sınır değerlerin altında kalmaktadır. Mevsimlere göre karşılaştırıldıklarında ilkbahar mevsiminde değerler oldukça yüksektir. İkinci en yüksek değer ise kış mevsiminde ölçülmüştür. Sonbahar ve yaz mevsimlerinde ise şebeke suyundaki NO₃ miktarı düşüş göstermektedir.



Şekil 8. Çalışma alanı mevsimlere göre klorür tayini sonuçları.

Şekil 9. Çalışma alanı mevsimlere göre NO₃ tayini sonuçlarıŞekil 10. Çalışma alanı mevsimlere göre NH₃-N tayini sonuçları

Yerleşkelerin şebeke sularındaki NO₃ miktarlarının yıllık ortalaması alındığında Şehir > Borçka Acarlar > Seyitler > Yusufeli > Arhavi > Şavşat > Hopa sıralaması oluşmaktadır.

3.9 NH₃-N Analizleri

Şebeke sularının NH₃-N ölçümleri ise laboratuvar koşullarında ISENH318103 probu ile

gerçekleştirilmiştir. Şehir yerleşkesi şebeke suyunun NH₃-N ölçüm sonuçlarını gösteren Şekil 10 incelendiğinde amonyak azotunun yaz aylarında en yüksek seviyeye geldiği görülmektedir. İlkbahar ve sonbahar aylarında seviye yaklaşık olarak benzer iken en düşük değer ise kış aylarında görülmüştür. Seyitler yerleşkesinde amonyak azotunun yaz aylarında en yüksek seviyeye gelmektedir. Diğer en yüksek mevsim ise ilkbahar aylarıdır. Sonbahar

aylarında değer 0,0103 mg/L olurken en düşük değer kış aylarında 0,00574 mg/L olarak ölçülmüştür. Borçka Acarlar analizleri incelendiğinde amonyak azotunun ilkbahar aylarında en yüksek seviyeye ulaştığı görülmüştür. Diğer en yüksek mevsim sonbahar aylarıdır. Kış ve yaz aylarında değerler birbirine yakın olup sırasıyla 0,00604 mg/L ile 0,0063 mg/L olarak bulunmuştur. Arhavi yerleşkesi $\text{NH}_3\text{-N}$ ölçüm sonuçları incelendiğinde ilkbahar aylarında en yüksek değere ulaştığı belirlenmiştir. Sonbahar aylarında 0,0167 mg/L olan amonyak azotu değeri yaz ve kış aylarında düşmekte ve sırasıyla 0,00714 mg/L ve 0,00575 mg/L olmaktadır. Hopa yerleşkesi için yapılan analizlerde kış mevsiminde amonyak azotunun yüksek çıktığı belirlenmiştir. Ancak diğer mevsimlere bakılacak olursa sonbaharda 0,0312 mg/L, ilkbaharda 0,0271 mg/L ve yaz mevsiminde ise 0,0117 mg/L sonuçları bulunmuştur. Şavşat yerleşkesi analiz sonuçlarına göre mevsimler arasındaki değişimlere bakıldığında en yüksek değer ilkbahar mevsiminde olduğu anlaşılmaktadır. Yaz mevsimi için alınan numune analizi sonucunda 0,0114 mg/L olan amonyak azotu miktarı sonbahar mevsiminde ise 0,0082 mg/L'ye düşmüştür. En düşük değer ise kış mevsiminde 0,00579 mg/L olarak bulunmuştur. Yusufeli yerleşkesi analiz sonuçlarında mevsimler arasındaki değişimlere bakıldığında en yüksek değer yaz mevsiminde olduğu anlaşılmaktadır. İlkbahar mevsimi için alınan numune analizi sonucunda 0,021 mg/L olan amonyak azotu miktarı sonbahar mevsiminde ise 0,0085 mg/L'ye düşmüştür. En düşük değer ise kış mevsiminde 0,00612 mg/L olarak bulunmuştur.

Amonyak azotu miktarlarına bakıldığında Yusufeli > Hopa > Şehir > Seyitler > Borçka Acarlar > Arhavi > Şavşat sıralaması elde edilmiştir.

4 Tartışma ve Sonuç

Yapılan bu çalışmada, AÇÜ yerleşkelerinden (Şehir, Seyitler, Hopa, Arhavi, Borçka Acarlar, Yusufeli, Şavşat) alınmış olan şebeke sularının fiziksel ve kimyasal yönden İçme Suları Standartlarına uygunluğunu araştırmak ve halk sağlığı açısından potansiyel bir risk oluşturup oluşturmadığının belirlenmesi amaçlanmıştır. Su numuneleri ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış olmak üzere dönemsel olarak alınmıştır. Alınan örneklerin bulanıklık, iletkenlik, pH, ÇO, sıcaklık, toplam sertlik, klorür, $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NH}_3\text{-N}$ tayinleri yapılmıştır.

Şebeke suları Artvin ilinin her ilçesinde yeraltı ve yerüstü suları gibi farklı kaynaklardan dağıtılmaktadır. Kaynak çeşitliliği ise ölçülen parametrelerin değerlerinde farklılığa sebebiyet vermektedir.

Dünyada en çözücü sıvı olan "Yağmur Suyu" toprakta bulunan azotlu maddeleri kısmen çözer,

böylece azotlu bileşikler suya geçmiş olur. Bu nedenle yer üstünden veya yeraltından alınan sularda azotlu bileşiklerin bulunması doğaldır. Tarımsal bölgelerdeki kuyularda da tehlikeli miktarlarda NH_4^+ iyonuna rastlanabilmektedir. Azotlu suni gübreler yağmur suları ile yeraltına geçmekte ve kuyu sularının kalitelerini riskli duruma getirmektedirler. Doğal olarak toprakta bulunan bazı bakteriler amonyumun okside olmasını sağlarlar, böylece amonyum önce nitrit ve daha çok okside olduktan sonra nitrat şekline dönüşür. Oksijene doymamış olan nitrit insan vücudu içine girdiğinde kanda bulunan oksijeni kısmen tüketerek insana, özellikle bebeklere zarar verir. Bu nedenle ülkemizde kullanılan içme suyu yönetmeliğinde nitrit miktarı 0,5 mg/L olarak sınırlandırılmıştır [24].

Yusufeli ilçesinde şebeke suları 3 farklı kaynaktan elde edilmektedir. Bu kaynaklar kuyu, sondaj ve keson kuyularıdır. İlçedeki ölçümlerde özellikle iletkenlik ve sertlik değerlerinin fazla olduğu görülmektedir. Bunun en büyük nedenlerinden biri suların kaynakları olarak gösterilebilir. Belediyeden alınan sözlü bilgiye göre şebeke hatlarının eski olması iletkenlik parametresinin yüksek olmasının etkenlerinden bir diğeridir. Türkiye'nin en büyük inşaat projelerinden olan Yusufeli barajı ve buna bağlı olarak ilçenin yeni yerine taşınacak olmasından dolayı şu an için şebeke hatların yenilenmesi de söz konusu değildir.

Artvin merkez ilçesinde bulunan ve Şehir Yerleşkesine gelen şebeke suları Çoruh Nehri'nde açılan 2 adet keson kuyudan içme suyu deposuna pompalanmakta ve orada klolarlandıktan sonra yerleşke ve çevresine verilmektedir. Bu alandaki hatlar 1976 yılında İller Bankası tarafından inşa edilmiş olup günümüze kadar herhangi bir yenileme yapılmamıştır. İletkenlik ve klordaki yüksek değerler yüksek ihtimalle bununla bağlantılıdır. Nitrat miktarındaki fazlalık nedeni ile Çoruh Nehri'nde ve yeraltı sularında kontaminasyon olabilir. Standartlara göre sınır değerleri ilkbahar aylarında aşıldığından dolayı bu parametrenin düzenli olarak izlenmesi ve esas kaynağının araştırılması gerekmektedir.

Merkez ilçe Seyitler Köyü sınırları içerisinde yer alan Seyitler Yerleşkesi'nin şebeke sularının dağıtımını Yedigözel kooperatifi yapmaktadır. Söz konusu bu sular memba kaynaklıdır. Merkez yerleşkenin bulunduğu alana göre yoğun olarak yapılan tarım ve hayvancılık faaliyetleri özellikle ilkbahar aylarında nitratin yüksek çıkmasına neden olmaktadır.

Şavşat ilçesinin içme ve kullanma suları ilçeye 8 km mesafedeki Nazlıkara membasından karşılanmaktadır. Parametre karşılaştırmalarına göre fizikokimyasal özellikleri en iyi şebeke suyunun Şavşat ilçesine ait olduğu söylenebilir.

Arhavi ilçesine gelen şebeke suları Lome su paket arıtma tesisinden sağlanmaktadır. Türkiye'nin en çok yağış alan yerlerinden biri olan Arhavi'de bulanıklığın özellikle sonbahar aylarında artması yağışların fazla olması ve paket arıtma tesis kapasitesinin yetersiz kalması gösterilebilir.

Hopa ilçesindeki şebeke suları, ilçe sınırlarında bulunan Balıklı Deresi'nin başlangıcındaki su toplama merkezinden sağlanmaktadır. Şebeke suları fizikokimyasal parametreler bakımından sınır değerleri aşmamaktadır.

Borçka'da ise Kameni bölgesinde bulunan içme suyu arıtma tesisinden ilçeye su verilmektedir. İlçede yapılan tarımsal ve hayvansal faaliyetler nedeniyle ilkbahar aylarında nitrat değeri yüksek bulunmuştur.

Nitrat parametresinin özellikle kış aylarında artışına neden olarak yağışlar sonucu toprağın yıkanmasıyla bünyesinde nitratlar birikebilmesi ve yeraltı sularına karışabilmesi olarak yorumlanabilir. Yaz mevsiminde yağışların nispeten az olması ile birlikte şebeke suyundaki nitrat miktarında azalmalar meydana gelebilmektedir.

Genel olarak ÇO değerinin en yüksek olduğu mevsim kış olarak görülmektedir. Bu duruma havaların soğuması ile su sıcaklığının düşmesi gösterilebilir.

Dünya standartları arasında sıcaklık için herhangi bir limit değer olmamasına rağmen; soğuk su, genellikle ılık sudan daha tatlıdır. Ayrıca sıcaklığı fazla olan sularda mikroorganizmaların büyüme hızında artış ve buna bağlı olarak; tat, koku, renk ve korozyon sorunları gözlenebilir.

Yerleşkelerde bazı personelin ve özellikle de öğrencilerin su ihtiyaçları için musluklardan akan suları kullandığı tespit edilmiştir. Bu durum musluk suları kalitesinin önemini arttırmaktadır. Nitrat haricinde elde edilen değerler TS 266 İçme Suyu Kalite Parametre Değerleri, AB, DSÖ ve İTASHY'de verilen limit değerleri içerisinde kaldığı tespit edilmiştir. Ancak suların farklı kaynaklardan gelmeleri ve mevsimsel farklılıklar nedenleriyle hem yerleşkelerdeki numuneler hem de aynı yerleşkelerde mevsimsel alınan numuneler arasında farklar mevcuttur. Çalışma alanındaki yerleşkelerde kullanılan şebeke sularının insan sağlığı için güvenli olup olmadığının tespiti adına yapılan bu analizlerin sıklaştırılması, izlenecek parametrelerin artırılması ve ayrıca mikrobiyolojik etkinliklerinin de incelenmesi gerekmektedir. Böylelikle bu yerleşim merkezlerindeki suların özellikleri hakkında daha sağlıklı bir değerlendirme yapılabilir.

5 Teşekkür

Bu çalışma "Artvin Çoruh Üniversitesi yerleşkelerine gelen şebeke sularının bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılması" isimli ve 2016.F40.02.04 kodlu Artvin Çoruh Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP) kapsamında gerçekleştirilmiştir.

6 Kaynaklar

- [1] Mahmood Y, Kütük M, Ahmed T. 2014. Kerkük (Irak) ili içme suyunun kimyasal parametreleri açısından değerlendirilmesi. *Caucasian Journal of Science*, 1 (1), 62-72.
- [2] Kırtoran E, Karaer F. 2018. Su Yönetimi ve Suyun Sürdürülebilirliği. *Sürdürülebilir Mühendislik Uygulamaları ve Teknolojik Gelişmeler Dergisi*, 1(2), 151-159.
- [3] Tekeli T, Yücel Y, Tekeli Y. 2018. Hatay'da kullanılan kuyu sularının içme suyu kalite parametreleri bakımından incelenmesi ve kemometrik yöntemlerle karakterizasyonu. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 8(2), 70-83.
- [4] Solak S, Kılıç MY, Solmaz SKA. 2019. Bursa ilinde sürdürülebilir kentsel su yönetimi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergi*, 24(1), 111-124.
- [5] Muluk ÇB, Kurt B, Turak A, Türker A., Çalışkan MA, Balkız Ö, Gümrükçü S, Sarıgül G, Zeydanlı U. 2013. Türkiye'de Suyun Durumu ve Su Yönetiminde Yeni Yaklaşımlar: Çevresel Perspektif. *İş Dünyası ve Sürdürülebilir Kalkınma Derneği-Doğa Koruma Merkezi*, http://www.dkm.org.tr/dosyalar/yayindosya_rnf27jiq.pdf (15.04.2019)
- [6] Demirel M. 2009. Su kaynakları yönetimindeki politika ve sorunlar: Denizli örneğinde bir değerlendirme, Y.L. Tezi, Pamukkale Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Kamu Yönetimi Anabilim Dalı, Denizli.
- [7] Yılmaz A. 2015. Küresel ısınmanın dünya su rezervleri üzerindeki etkileri. *Kent Akademisi*, 8(22), 63-72.
- [8] Kılıç S. 2008. Küresel iklim değişikliği sürecinde su yönetimi". *İstanbul Üniversitesi Siyasal Bilgiler Fakültesi Dergisi*, 0(39), 161-186.
- [9] Birici N, Karakaya G, Şeker T, Küçükylmaz M, Balcı M, Özbey N, Güneş M. 2017. Evaluation of Coruh River (Bayburt) water quality in accord with water pollution control regulation. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 3 (1), 54-64.
- [10] Feitelson E. 2012. What is water? A normative perspective, *Water Policy*, 14, 52-64.

- [11] Akdağ R. 2015. Kentsel su sunumunda bir yönetim aracı olarak su talep tahmini. Niğde Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 8(3), 69-81.
- [12] Dedekayoğulları H, Önal A. 2009. Çevre-İnsan Sağlığı İlişkisi Açısından Su ve Su Analizinin Önemi", İstanbul Tıp Fakültesi Dergisi, 72(2), 65-70.
- [13] Anonim. 2019. The Use of Water Today. <https://www.worldwatercouncil.org/fileadmin/www/Library/WWVision/Chapter2.pdf> [Erişim Tarihi: 10.03.2019].
- [14] Süphandağ ŞA, Uyguner CS, Bekbölet M. 2007. İstanbul'da tüketilen ticari ve şebeke bazı içme sularının kimyasal ve spektroskopik profilleri. İtüdergisi/e su kirlenmesi kontrolü, 17(2), 23-35.
- [15] Şengörür B, Demirel A. 2002. Akgöl'de (Gölkent-Sakarya) ötrofikasyon ve su kalite sınıfının belirlenmesi". Sakarya University Journal of Science, 6 (3), 1-8.
- [16] Anonim. 1997. TS-266. ICS 13.060.20. Sular-İçme ve Kullanma Suları. TSE, Türk Standardı, 35s., Ankara.
- [17] Anonim. 1988. İçme Suları Rehber Kitabı. T.C. Sağlık Bakanlığı Yayını, 225s. Ankara.
- [18] Anonim. 2006. Guidelines for Drinking-water Quality. Vol.I. World Health Organization. 595 s. Switzerland
- [19] itashy, 2005. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, Resmî Gazete Tarihi: 17.02.2005 Resmî Gazete Sayısı: 25730
- [20] Yüksek T, Ölmez Z. 2002. Artvin yöresinin iklim, toprak yapısı, orman alanları, ağaç serveti ve ormancılık çalışmalarıyla ilgili genel bir değerlendirme. Kafkas Üniversitesi Artvin Orman Fakültesi Dergisi,1, 50-62.
- [21] Eminağaoğlu, Ö., Beğen, H.A., Aksu, G. 2015. Artvin'in Genel Tanımı. ss 1-26. Eminağaoğlu, Ö., ed. 2015. Artvin'in Doğal Bitkileri, Promat Basım Yayın, İstanbul, 456s.
- [22] Anonim. 2019. What is the factor to convert from NO3-N and NO3? Document ID TE387. <https://support.hach.com/> [Erişim Tarihi: 25.04.2019].
- [23] Türkiye İstatistik Kurumu. 2019. Adrese Dayalı Nüfus Kayıt Sistemi. <http://www.tuik.gov.tr> [Erişim Tarihi:25.04.2019].
- [24] Burkut, E. 2018. Suda Amonyum, Nitrit ve Nitrat. Su ve Çevre Teknolojileri, 13(120), 20-22.

Modern Kontrol Yöntemleri ile Bulanık Mantık Temelli Oda Sıcaklık Kontrolü

Mustafa Fatih TOSUN¹ , Ahmed Aycan GENÇKAL¹ , Ramazan ŞENOL*¹ 

¹Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 19.06.2019, Kabul / Accepted: 16.11.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Bulanık mantık,
STM32F4,
Waijung blokları

Özet: Bu çalışmada, bilgisayar ortamında Waijung blok setleri ve STM32F4 Mikrodenetleyicisi kullanılarak oda sıcaklığının kontrolünün gerçekleştirilmesi için simülasyon yapılmıştır. LM35 sıcaklık sensörü ile alınan anlık değerler neticesinde, simülasyon içerisinde hazırlanan bulanık mantık sistemi ile değerlendirilerek gerektiği taktirde fanların ısıtma ya da soğutma yapmasına karar veren oda sıcaklık kontrolü çalışması yapılmıştır. Bunun için bilgisayar ortamında yazılımsal olarak waijung setlerinden, kontrolör olarak da STM32F4 Mikrodenetleyicisinden faydalanılmıştır.

Fuzzy Logic Based Room Temperature Control with Modern Control Methods

Keywords

Fuzzy logic,
STM32F4,
Waijung

Abstract: In this study, simulation was performed to control room temperature by using Waijung block sets and STM32F4 Microcontroller in computer environment. As a result of the instantaneous values obtained with the LM35 temperature sensor, the room temperature control study, which decided to heat or cool the fans, was carried out by evaluating with fuzzy logic system prepared in the simulation. For this purpose, waijung sets were used in software and STM32F4 microcontroller was used as controller.

1. Giriş

Uygulanmakta olan yöntemler göz önüne alındığında, bir odanın sıcaklığını istenilen sabit bir sıcaklıkta tutmak için harcanan enerji miktarı oldukça fazladır. Oda sıcaklığını istenilen sıcaklık değerine getirmek amacıyla kullanılan kontrol yöntemleri çeşitlilikler göstermektedir. Oda sıcaklığının istenilen değerden farklı olması durumunda sistemin tekrar dengeye gelebilmesi için ısıtma elemanının harcayacağı enerjinin optimize edilmesi gerekir. Bu çalışmada bulanık mantık sistemi ile oda sıcaklığını belirlenen değerde sabit olarak tutabilmek için STM32F4 mikrodenetleyici kartına yazılan kural tablosuna göre çıkarım yapılarak sistemin harcayacağı enerji miktarı azaltılmaya çalışılacaktır. PWM ile fan kontrolü yaparak ısıtma soğutma ihtiyacını karşılayacak şekilde optimum enerji tüketimini gerçekleştirecektir. Bilgisayar ortamında simülasyon programında Waijung blok setleri ve bulanık mantık blokları kullanılarak oluşturulan kontrol yapısının STM32F4 denetleyicisine aktarılması ve bu denetleyicinin oda sıcaklığı için gerekli olan algoritmayı sıcaklık sensöründen alınan anlık değerlere göre hazırlaması sağlanmıştır. Bulanık

mantık sistemi ile değerlendirilerek gerektiği taktirde fanların ısıtma ya da soğutma yapmasına karar veren oda sıcaklık kontrolü çalışması enerji tasarrufu sağlayacaktır. Literatür taramasında, bulanık mantık kullanılarak oda sıcaklık kontrolünde çeşitli uygulamalar göze çarpmaktadır. Das vd.'nin çalışmasında bulanık teoriye dayalı bir odanın sıcaklık ve nem kontrolü yapılmıştır. Odayı ısıtmak veya soğutmak için fan farklı yönlerde çalıştırılmaktadır. Odanın ideal sıcaklığı 18 ile 26 derece arasında ayarlanmıştır. Odanın sıcaklığı ve hata değeri 7 farklı kademede tanımlanmıştır. Isıtma fan hızı 4 kademe, soğutma fan hızı ise 5 kademe olarak belirlenmiştir. Bulanık mantık yönteminde çıkarım tekniği olarak "Mamdani" yöntemi kullanılmıştır [1]. Etik, yüksek lisans tezinde bir ameliyathanenin en uygun çalışma konforunun sağlanmasını amaçlamıştır. Bunun için ameliyathanenin sıcaklık, nem, oksijen ve partikül değerlerini ölçerek bulanık mantık yöntemiyle klimanın hızını ve egzoz fanının devir sayısını kontrol etmektedir [2]. Singhala vd. 2014 yılında yaptıkları çalışmada mikrodenetleyici kullanarak bulanık mantık temelli sıcaklık kontrolü uygulaması gerçekleştirmişlerdir [3]. Ayan ve Şenol, yapmış

oldukları çalışma da bulanık mantık temelli PLC tarafından kontrol edilen, 3G ile uzaktan kontrol edilebilen bir sera otomasyonu gerçekleştirilmiştir [4]. Li vd. PLC temelli akıllı bir sera kontrol sistemi ile bitkilerin ihtiyaç duyacakları sıcaklık, nem ve ışık miktarlarını karşılayacak şekilde bir sistem tasarlamışlardır [5]. Revathi ve Sivakumaran sera içerisindeki sıcaklığı ölçmekte ve akıllı kontrol cihazları kullanarak, sera temel hacminin enerji dengesine bağlı olarak ısıtma gücünü hesaplamaktadır [6]. Alpay, yüksek lisans çalışmasında seraların sıcaklık, bağıl nem, toprak nemi ve ışık yoğunluğu gibi çevresel parametrelerini gerçek zamanlı olarak izlenmesi için bulanık mantık temelli sera sistemi geliştirmiştir [7]. Önerilen çalışmada ise literatürde mevcut olmayan bir yöntem ele alınmıştır. Burada işlemci olarak STM32F4 kullanılmış ve kontrol tekniği için yazılımsal olarak Waijung bloklarından yararlanılmıştır. Önerilen çalışmada kullanılan ekipman ve yöntemler hem güvenilir çalışma hem de ekonomik çözüm sunması açısından öne çıkmaktadır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Bulanık mantık (Fuzzy logic)

1965 yılında Azeri asıllı Lotfi A. Zadeh tarafından geliştirilen bulanık mantık [fuzzy logic] kuramı, iki değerli mantık kuramlarına bir alternatif oluşturmuş, sibernetik ve onunla doğrudan ilgili bilimlerde akıl almaz derecede hızlı gelişmeleri tetiklemiş, sibernetik ve yapay zekâ çalışmalarını hızlandırmıştır [8]. Bulanık mantık temelli kontrolörler çıkış değerlerinin hesaplanması için insan beyninin karar verme mekanizmasını taklit eden kural tabanlı bir sonuç çıkarım sistemine sahiptir. Sıcaklık gibi ortam parametrelerinin düzenlenmesi amacıyla bulanık gömülü kontrolör kullanılması ısıtma ve havalandırmaya yönelik enerji tüketimini minimuma düşürmek için oldukça güçlü bir yaklaşım sağlar [9]. Bulanık Mantık günlük yaşantımızda kullandığımız ve davranışlarımızı yorumladığımız yapıya ulaştıran matematiksel bir disiplindir. Bulanık Mantık kavramlarını yaşantımızın birçok yerinde görmekteyiz. Bu kavramlar yüksek, orta ve düşük değerlerdir. Bunun yanında; çok düşük, orta ve çok yüksek gibi ara değerleri de içerir. Bulanık Mantığın temelini bulanık küme oluşturmaktadır. Bulanık kümeler bulanık sistemlerin en temel konusudur. Klasik küme yaklaşımında elemanlar ya o küme aittir (1) ya da değildirler (0). Oysa Bulanık Mantık yaklaşımında ise elemanların o küme aitliği 0 ile 1 arasında değişir. Herhangi bir sıcaklık derecesi klasik kümeye göre ya sıcak olabilir ya da sıcak olmayabilir. Bulanık kümeye göre bu sıcaklık ait olduğu kümede belirli bir üyelik derecesine sahiptir. Örneğin; 5 °C sıcaklık değeri çok düşük kümesine göre 0.667 üyelik derecesi ile ait olabilir [10]. Bulanık mantık denetleyici sistemlerde ilk olarak ne yapılacağına karar vermek

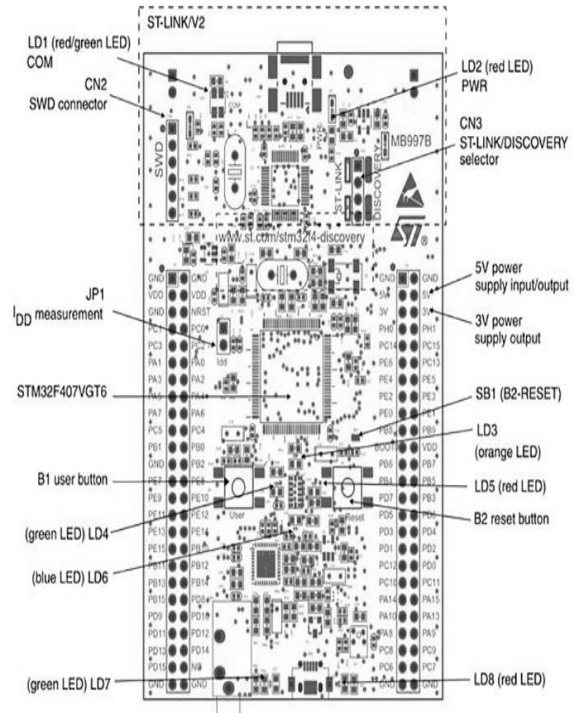
daha sonra bulanık mantık kural tablosunu çıkarmak gerekmektedir. Bu kurallar sonucunda sistem kontrol edilir [11]. Bulanık mantık çalışma durumu kurallardan oluşan çıkarımlar sistemi olarak ele alınabilir [12].

2.2. Simulasyon ortamı

Simulasyon ortamı bize kompleks sistemleri dizayn etme ve gerçek zamanlı sonuçlara ulaşma imkanı vermektedir. Sistem tasarımında büyük ölçüde bilgisayar ortamından yararlanılmakta, gerektiğinde sistemin test adımları da bilgisayarlar ile yapılmaktadır. Simülasyon ortamı analog ve dijital sistemleri ya da ikisini de kapsayan sistemleri destekleyebilmektedir. Simülasyon ortamına waijung bloklarının dahil edilmesiyle bulanık mantık işlemlerinin STM32 denetleyicisi içerisinde kullanım imkanı doğmaktadır.

2.3. STM32F4 ve Waijung blok seti

STM32F4 ARM tabanlı olup yüksek performans sergiler. Bilgisayar ortamında Waijung blok setleri ve diğer bloklar ile kolayca programlanabilmektedir. Kart üzerinde bulunan TX ve RX pinleri ile ve mini USB girişi sayesinde bilgisayar veya çevre birimler ile haberleştirilmektedir. Kartın üzerinde toplam 100 adet pin bulunmaktadır. Üzerindeki sarı, kırmızı, yeşil, turuncu renkli ledler sayesinde kullanıcı projelerinin anlık durumlarını kolaylıkla kontrol edebilmektedir. Bunun yanında kart üzerinde reset butonu ve kullanıcı butonu bulunmaktadır. Bilgisayar ortamında waijung blok setler kullanıcılara birçok kolaylık sağlar. STM32F4'e ait genel görüntü ve bağlantı uçları şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. STM32F4 Kartı [13]

Waijung blok seti Tayvanlı bir firma tarafından geliştirilmiş ve kullanıcılara simülasyon ortamında uygulama geliştirme imkânı veren blok set tabanlı çalışan bir yapıya sahiptir. "ToolBox" ve "BlockSet" uygulamaları elektronik devrelerin gerçekleştirilmesine yardımcı olur. STM32F4 kiti ve Waijung BlockSet ile gerçekleştirilebilecek uygulamalardan bazıları ve bu uygulamalarda kullanılan bloklar Tablo 1'de görülmektedir.

Bilgisayardan STM32F4'e veri göndermek için gerekli olan sürücülerin bilgisayara yüklenmelidir. Bilgisayar ile STM32F4 haberleşmek için USB-UART dönüştürücüsüne ihtiyaç duymaktadır. Terminal programlarından biri olan Docklight programı ile de bu haberleşme gözlemlenebilmektedir.

2.4. Akış diyagramı ve bağlantı şeması

Odanın sıcaklığını algılamak için LM35 sıcaklık sensörü kullanılmıştır. Set edilen oda sıcaklığına ulaşıp ulaşılmadığı, ısıtma modu veya soğutma modu çalışma durumu bulanık mantık temelli olarak STM32 tarafından icra edilmektedir. Hata değeri ise odanın olmasını istediğimiz sıcaklık ile sensörden okunan sıcaklık değeri arasındaki fark olarak ifade edilir. Bu iki bilgi girmiş olduğumuz bulanık mantık kurallarına göre değerlendirilip durulaştırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Durulaştırma işleminden sonra çıkıştaki anlamlı bilgiyi ortam koşullandırıcı

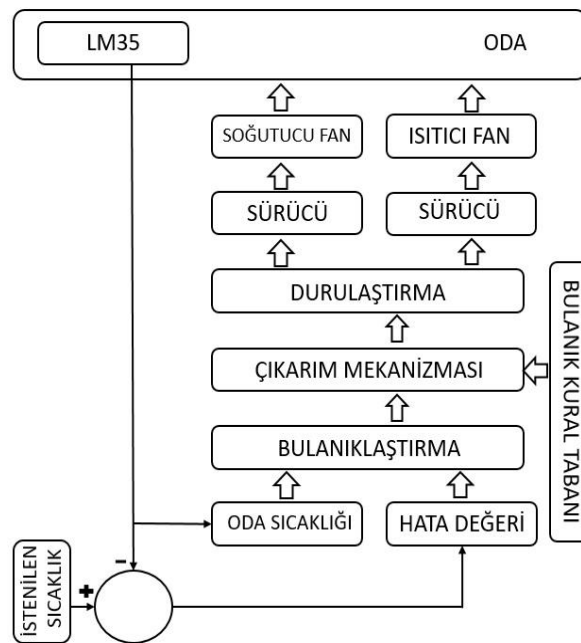
ünitenin soğuk ve sıcak kısımlarını kontrol etmek amacıyla sürücü üniteye aktarılmaktadır (Şekil 2). Şekil 3'te sıcaklık sensörü ve FT232 USB-UART dönüştürücünün bağlantısı görülmektedir. LM35 sıcaklık sensörü -55°C ile 150°C arasında ölçüm yapabilmektedir [14].

Negatif sıcaklık değerlerini görebilmek için şekil 3'teki gibi bir bağlantı ve tablo 2'de verilen sensör değerlerinden yararlanılmıştır. STM32'nin PA5 bacağından pozitif sıcaklık değerlerinin PA6 bacağından ise negatif sıcaklık değerlerinin algılanması yapılmıştır. Çıkış gerilimi $V_{out} = (PA5 - PA6) * (3300/4095)$ ifadesi ile bulunur. Ft232 USB-UART dönüştürücü STM32 ile bilgisayarın haberleşme işlemi yapmaktadır.

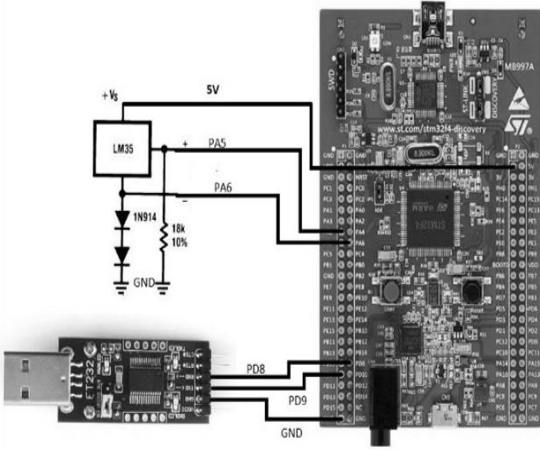
Ft232'nin TX bacağı STM32'nin D9 bacağına; RX bacağı ise D8 bacağına bağlanmaktadır. Ortamdaki her bir derecelik değişim için LM35 sıcaklık sensörü çıkış bacağından analog olarak 1°C için 10mV gerilim üretmektedir. Docklight iki seri cihaz arasında iletişimi izlemek için ya da tek bir cihazın seri haberleşmesini test etmek için kullanılan bir yazılımdır. Docklight ile seri protokol simülasyonu, RS232 veri günlüğü, belirli veri dizileri algılama ve gelen verilere tepki uygulamaları yapılabilir. Şekil 4'te denemeler esnasında alınan sıcaklık verileri, ısıtma ve soğutma çalışma durumlarına ait veriler görülmektedir.

Tablo 1. STM32F4 kiti ile Waijung blok seti kullanarak gerçekleştirilebilecek örnekler

Uygulama Adı	Kullanılacak Waijung Blokları
Buton kontrollü Led yakıp söndürme	Digital Input, digital output
Sıcaklık sensörü kullanılarak adc uygulaması	Regular adc
Seri porttan bilgisayara veri gönderme ve alma	Uart setup, uart rx, uart tx
Dc motor yön ve pozisyon bilgilerinin elde edilmesi	Encoder read, uart tx



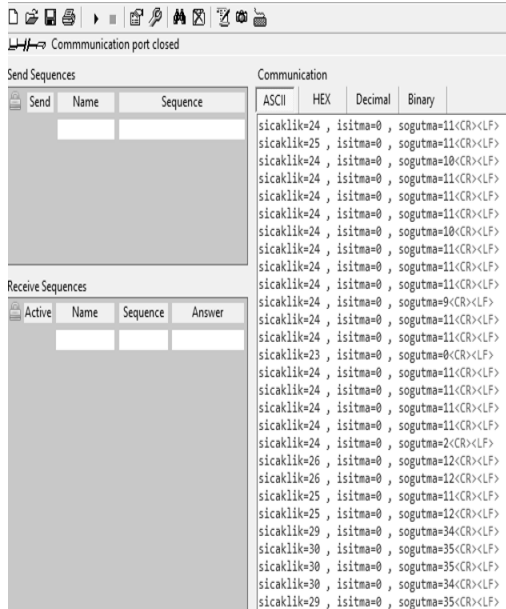
Şekil 2. Blok diyagramı



Şekil 3. Projenin bağlantı şeması

Tablo 2. LM35 Ölçüm Aralığı [14]

	Vout	Sıcaklık (derece)
1.	1500mV	150°C
2.	250mV	25°C
3.	-550mV	-55°C



Şekil 4. Elde edilen verilerin bilgisayar ekranında izlenmesi

2.5. Simülasyon ve Waijung blokları

Bilgisayar ortamında Waijung blok diyagramında odanın sıcaklığını istenilen sıcaklıkta tutmak için iklimlendirici ünite kontrol edilmektedir. Sistem tasarımı 0°C ile 38°C arasında çalışma durumuna göre yapılmıştır. Tasarımda kullanılan blok setler aşağıda kısaca tanıtılmıştır.

2.5.1. Waijung Target Setup bloğu

STM32F4 kitinde uygulama geliştirmek için simülasyon ortamına Waijung blockset içerisindeki STM32F4 Target bloğunun eklenmesi (Şekil 5) gerekmektedir. Target setup bloğu geliştirilen uygulamayı STM32F4 için kod satırlarına dönüştürülmesi ve derlenmesi işlemlerini yapmaktadır. Derleme işleminin gerçekleşmesi için

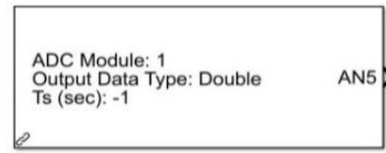
bu blok Waijung blok setleri ile oluşturulan her uygulamada olmak zorundadır [15].



Şekil 5. Waijung target setup bloğu

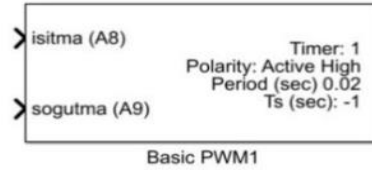
2.5.2. Analog Digital Converter (ADC) bloğu

Dış ortamdan elde edilen analog verilerin okunup dijital verilere dönüştürülmesi için şekil 6'da görülen waijung ADC modülü kullanılır.



Şekil 6. Analog dijital dönüştürücü (ADC) bloğu.

2.5.3. PWM bloğu



Şekil 7. Pwm bloğu

İklimlendirici üniteye fanların hızı pwm sinyalleri ile ayarlanmaktadır. Fuzzy bloğunun çıkışından elde edilen veri ısıtma ve soğutma olmak üzere iki adet pwm sinyaline dönüştürülmektedir.

2.5.4. UART bloğu

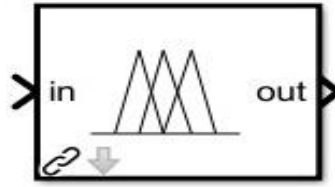


Şekil 8. Uart tx bloğu

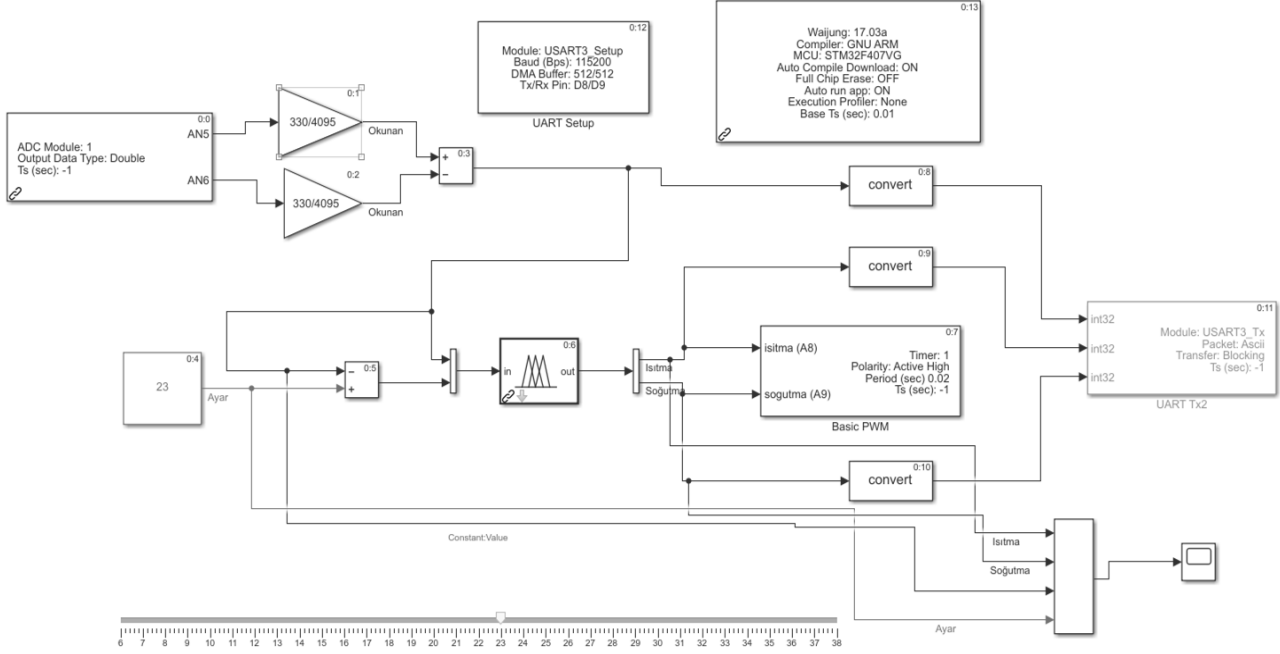
UART bloğu STM32 ile bilgisayarın haberleşmesi için eklenmiştir. Odanın sıcaklığı ile ısıtma ve soğutma değerlerini docklight programı sayesinde anlık olarak bilgisayar ekranından da izleyebilmek ve sistemin ön testlerini yapabilmek amacıyla kullanılmıştır.

2.5.5. Fuzzy bloğu

Bulanık mantık yöntemiyle girişlerden elde edilen verileri değerlendirerek karar veren blok yapısı şekil 9'da görülmektedir. Şekil 10'da ise sistemin hazırlanan simülasyonu ve STM32 kitine yüklenen hali görülmektedir.



Şekil 9. Fuzzy bloğu



Şekil 10. STM32 içerisine aktarılan bloklar

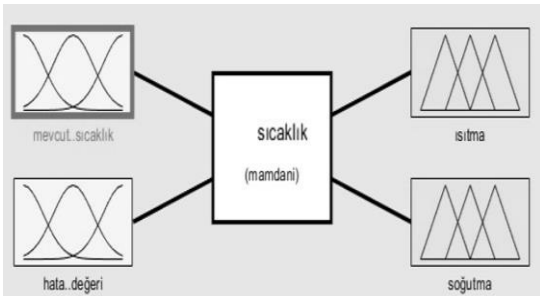
2.6. Giriş üyelik fonksiyonları

Odada bulunan sıcaklık sensörü tarafından odanın o anki okunan sıcaklığı giriş olarak alınmıştır. Odanın mevcut sıcaklığı soğuk, serin, ılık, sıcak ve çok sıcak olmak 5 gruba ayrılmıştır. Bu aralıklar odanın sıcaklık üyelik fonksiyonlarını vermektedir.

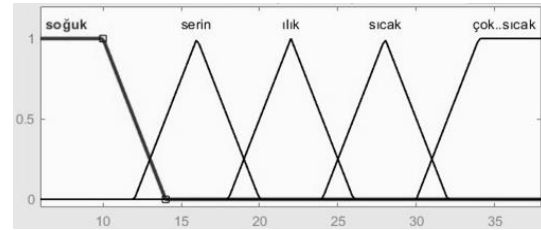
Tablo 3. Odanın sıcaklık üyelik fonksiyonu

SICAKLIK FONKSİYONU	SICAKLIK ARALIKLARI
SOĞUK	0 ile 14
SERİN	12 ile 20
ILIK	18 ile 26
SICAK	24 ile 32
ÇOK SICAK	30 ile 38

Simülasyon ortamında hazırlanan bulanık mantık sistemi genel yapısı görülmektedir.



Şekil 11. Bulanık mantık giriş ve çıkışları

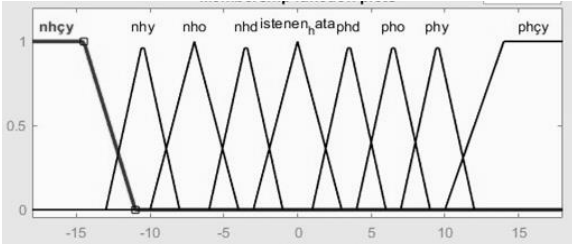


Şekil 12. Mevcut sıcaklık üyelik fonksiyonu

Mevcut sıcaklık üyelik fonksiyonu bulunurken trimf (üçgen) yöntemi kullanılmaktadır. Giriş için kullanılan hata değeri odanın sıcaklığının istenilen sıcaklıktan sapma değeri olarak ifade edilebilir. Odanın sıcaklığı 0°C ile 38°C arasında olabilmektedir. Odanın sıcaklığı ise istenilen sıcaklıkta ayarlanabilmektedir. Odanın mevcut sıcaklığının istenilen sıcaklığa olan uzaklığı hata değeri olarak adlandırılmaktadır. 9 adet hata üyelik fonksiyonu bulunmaktadır. Hata değeri üyelik fonksiyonu bulunurken trimf (üçgen) yöntemi kullanılmaktadır.

Tablo 4. Odanın hata üyelik fonksiyonları

HATA FONKSİYONU	HATANIN UZAKLIĞI (C)
NHÇY	-18 ile -11
NHY	-13 ile -8
NHO	-10 ile -4
NHD	-6 ile -1
İSTENEN HATA	-3 ile 3
PHD	1 ile 6
PHO	4 ile 9
PHY	7 ile 12
PHÇY	10 ile 18



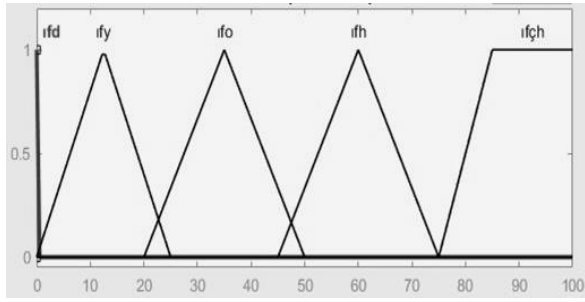
Şekil 13. Hata değeri üyelik fonksiyon grafiği

2.7. Çıkış üyelik fonksiyonları

Isıtma fan hızı, odayı ısıtmak için kullanılacak olan fanın dönme hızıdır. Fanın hızı yüz üzerinden değerlendirilmektedir. Fan hızı dur, yavaş, orta, hızlı ve çok hızlı olmak üzere 5 adet üyelik grubuna ayrılmıştır.

Tablo 5. Odayı ısıtmak için fanın çalışma hızı üyelik fonksiyonu

ISITMA FAN FONKSİYONU	FAN HIZI ARIKLARI
IFD - DUR	0
IFY - YAVAŞ	0 ile 25
IFO - ORTA	20 ile 50
IFH - HIZLI	45 ile 75
IFÇH - ÇOK HIZLI	75 ile 100

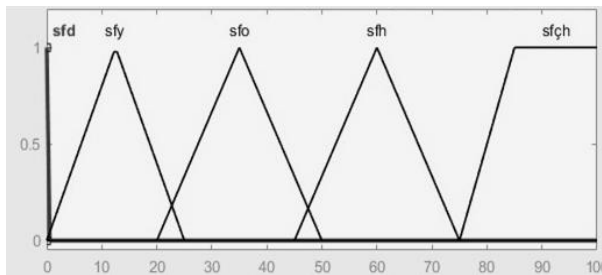


Şekil 14. Isıtma fan hızı üyelik fonksiyonları

Odayı soğutmak için kullanılan fanın hızı ise soğutma fan hızıdır. Fanın hızı yüz üzerinden değerlendirilmektedir. Dur, yavaş, orta, hızlı ve çok hızlı olmak üzere 5 kademeye ayrılmaktadır.

Tablo 6. Odayı soğutmak için fanın çalışma hızı üyelik fonksiyonu

SOĞUTMA FAN FONKSİYONU	FAN HIZI ARIKLARI
SFD - DUR	0
SFY - YAVAŞ	0 ile 25
SFO - ORTA	20 ile 50
SFH - HIZLI	45 ile 75
SFÇH - ÇOK HIZLI	75 ile 100



Şekil 15. Soğutma fan hızı üyelik fonksiyonu grafiği

2.8. Kural tablosu ve durulaştırma

Sistemi bulanıklaştırdıktan sonra kural tablosu oluşturulmaktadır. Bulanık sistem kural tablosuna göre bir çıkış üretecek; bu çıkışa durulaştırma işlemi uygulanacaktır. Bu sistemde 45 adet kural bulunmaktadır. Durulaştırma neticesinde ısıtma ve soğutma fan hızları kontrol edilmektedir. Girişteki sıcaklık ve hata değerine göre 0 ile 100 arasında değer üretmektedir. Bu değerleri basit PWM bloğuna göndermektedir. Durulaştırma yöntemi olarak centroid yöntemi kullanılmıştır.

Tablo 7. Bulanık mantık üyelik fonksiyonları kural tablosu

KURAL NO	ODANIN SICAKLIĞI	HATA	ISITMA FAN	SOĞUTMA FAN
1	SOĞUK	NHÇY	IFD	SFÇH
2	SOĞUK	NHY	IFD	SFH
3	SOĞUK	NHO	IFD	SFO
4	SOĞUK	NHD	IFD	SFY
5	SOĞUK	İH	IFD	SFD
6	SOĞUK	PHD	IFY	SFD
7	SOĞUK	PHO	IFO	SFD
8	SOĞUK	PHY	IFH	SFD
9	SOĞUK	PHÇY	IFÇH	SFD
10	SERİN	NHÇY	IFD	SFÇH
11	SERİN	NHY	IFD	SFH
12	SERİN	NHO	IFD	SFO
13	SERİN	NHD	IFD	SFY
14	SERİN	İH	IFD	SFD
15	SERİN	PHD	IFY	SFD
16	SERİN	PHO	IFO	SFD
17	SERİN	PHY	IFH	SFD
18	SERİN	PHÇY	IFÇH	SFD
19	ILIK	NHÇY	IFD	SFÇH
20	ILIK	NHY	IFD	SFH
21	ILIK	NHO	IFD	SFO
22	ILIK	NHD	IFD	SFY
23	ILIK	İH	IFD	SFD
24	ILIK	PHD	IFY	SFD
25	ILIK	PHO	IFO	SFD
26	ILIK	PHY	IFH	SFD
27	ILIK	PHÇY	IFÇH	SFD
28	SICAK	NHÇY	IFD	SFÇH
29	SICAK	NHY	IFD	SFH
30	SICAK	NHO	IFD	SFO
31	SICAK	NHD	IFD	SFY
32	SICAK	İH	IFD	SFD
33	SICAK	PHD	IFY	SFD
34	SICAK	PHO	IFO	SFD
35	SICAK	PHY	IFH	SFD
36	SICAK	PHÇY	IFÇH	SFD
37	ÇOK SICAK	NHÇY	IFD	SFÇH
38	ÇOK SICAK	NHY	IFD	SFH
39	ÇOK SICAK	NHO	IFD	SFO
40	ÇOK SICAK	NHD	IFD	SFY
41	ÇOK SICAK	İH	IFD	SFD
42	ÇOK SICAK	PHD	IFY	SFD
43	ÇOK SICAK	PHO	IFO	SFD
44	ÇOK SICAK	PHY	IFH	SFD
45	ÇOK SICAK	PHÇY	IFÇH	SFD

3. Bulgular

Uygulama bağlantısı şekil 16'da görülmektedir. STM32, ft232 ve sıcaklık sensörü bağlantısı şekil 3'te gösterildiği gibi yapılmıştır. Şekil 16'da görülen sistemde STM32 içerisine şekil 10'da gösterilen bloklar aktarılmıştır. Sistemin anlık olarak çıkışları hem bilgisayar ortamında hem de osiloskop ekranında gözlenmiştir. Sistemin harici sinyaller ile test edilmesine ait görüntü şekil 17'de verilmiştir. Test işlemleri için; ayarlanan ortam sıcaklık değerine karşılık ortamdaki okunan değer yerine bir sinyal jeneratöründen sinüs işareti giriş olarak alınmıştır.

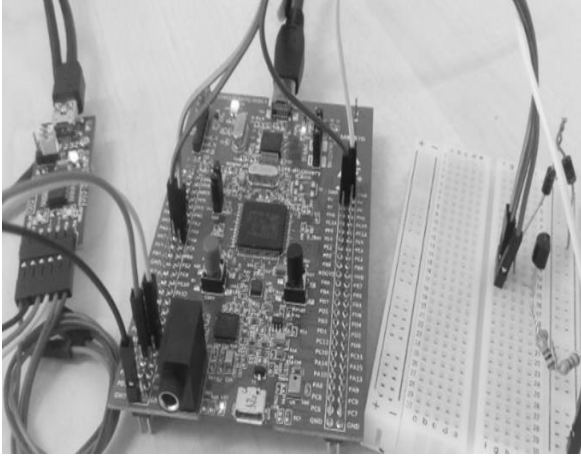
Okunan değer, ısıtma çıkış değeri, soğutma çıkış değeri ve ayar değerleri osiloskop ekranında gözlenmiştir.

Sistemin LM35 sensörü ile ortam sıcaklığı kontrolünde kullanımı esnasında elde edilen test görüntüsü ise şekil 21’de verilmiştir.

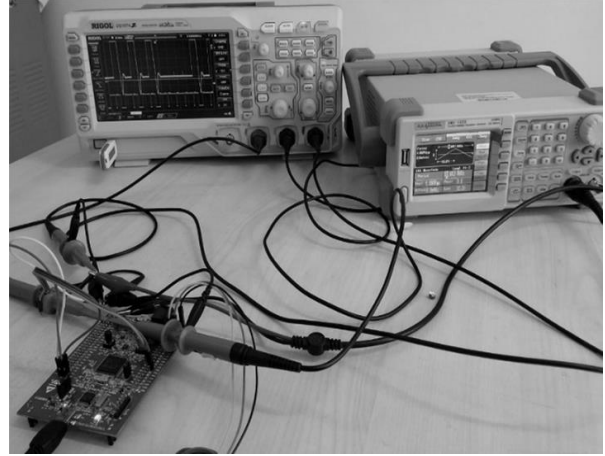
Şekil 19 ve şekil 20 incelendiğinde tasarlanan sisteme ait simülasyon sonuçları görülmektedir. Sisteme ortam sıcaklığı olarak 0’den başlayarak 20’nin üzerine kadar sıcaklık artışı giriş olarak uygulanmış

ve sonrasında bu giriş değeri 20 derecenin altındaki ve üzerindeki farklı değerlere değiştirilerek sistemin çalışma modlarının değişimi Şekil 19 da, ısıtma veya soğutma fan hızlarının değişimi ise şekil 20’de verilmiştir.

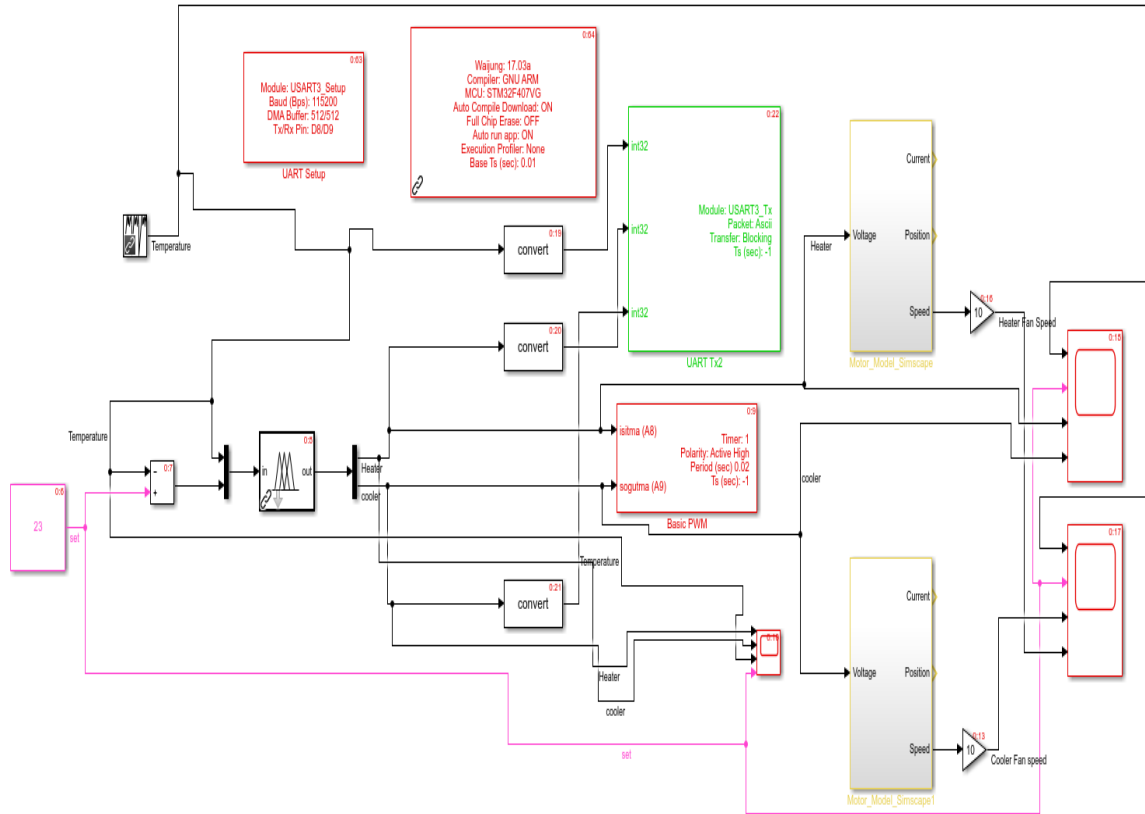
Şekil 21’de ise gerçekleştirilen sistemin gerçek zamanlı ve oda sıcaklığı şartlarındaki test sonuçları ısıtma modu için gösterilmiştir. Osiloskop görüntüsünde üstteki eğri LM35 üzerine ortamdan uygulanan sıcaklık değişimini göstermektedir. Altteki eğri ise sistemin ısıtma çıkışını gösterir.



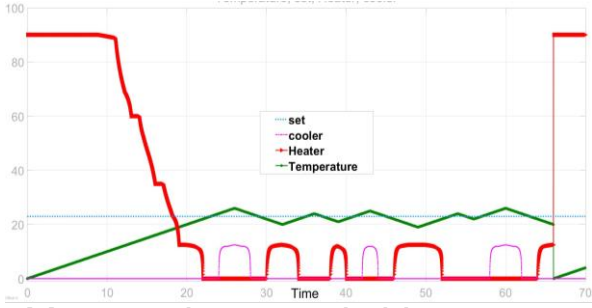
Şekil 16. Uygulama bağlantısı



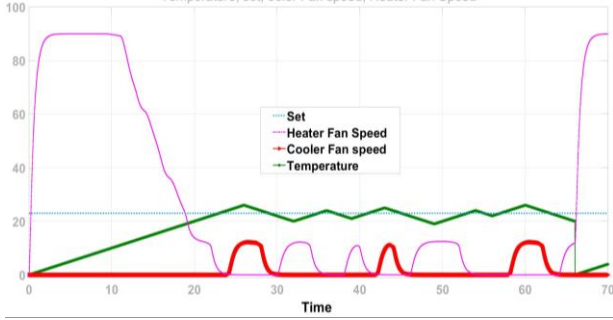
Şekil 17. Sistemin harici sinyaller ile test edilmesine ait görüntü



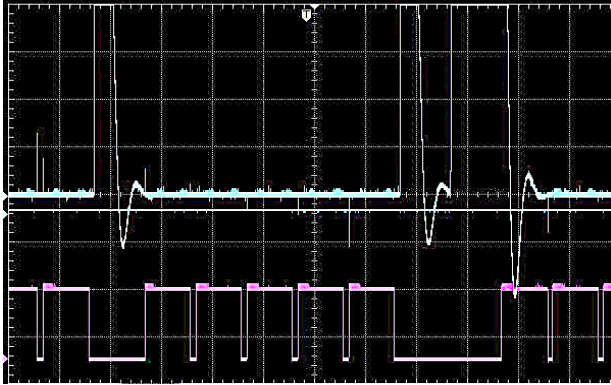
Şekil 18. Uygulama öncesinde bilgisayar ortamında gerçekleştirilen testin blok bağlantıları



Şekil 19. Uygulama öncesinde bilgisayar ortamında gerçekleştirilen testte elde edilen çalışma modlarının görünümü.



Şekil 20. Uygulama öncesinde bilgisayar ortamında gerçekleştirilen testte elde edilen ısıtma veya soğutma fan hızlarının değişimi



Şekil 21. Sisteme ait gerçek zamanlı test görüntüsü

4. Tartışma ve Sonuç

Kurulan simülasyon modeli ile çalışmanın amaçları doğrulanmıştır. Simülasyon modeli ile STM32 içerisine aktarılan bulanık mantık temelli kontrolcünün bir odanın sıcaklık kontrolünde nasıl uygulanabileceği gösterilmiştir. Bir oda için istenilen konfor şartlarının sağlanmasında STM32 ve bulanık mantık kullanımının simülasyon ve uygulama arasındaki elde edilen tutarlılık sonucunda mümkün olacağı görülmüştür.

Kaynakça

- [1] Das, T.K, Das, Y. 2013. Design of A Room Temperature And Humidity Controller Using Fuzzy Logic. American Journal of Engineering Research (AJER), Volume-02, Issue-11, pp-86-97.
- [2] Etik, N. 2007. Ameliyathane Klima Kontrol Sistemleri İçin Bulanık Uzman Sistem Tasarımı.

Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 62s, Konya.

- [3] Singhala, P., Shah, D. N., Patel, B. 2014. Temperature Control using Fuzzy Logic. International Journal of Instrumentation and Control Systems (IJICS) Vol.4, No.1.
- [4] Ayan, M., ve Şenol, R. 2016. Bulanık Mantık Tabanlı-Uzaktan Erişimli Sera Otomasyonu. Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 4, 734-746.
- [5] Li, L., Cheng, K.W.E., and Pan, J.F. 2017. Design and Application of Intelligent Control System for Greenhouse Environment, Power Electronics Systems and Applications - Smart Mobility, Power Transfer & Security (PESA). 7th International Conference.
- [6] Revathi, S., and Sivakumaran, N. 2016. Fuzzy Based Temperature Control of Greenhouse, International Federation of Automatic Control, 49-1: pp.549- 554.
- [7] Alpay, Ö. 2018. Sera Uygulamalarında Bulanık Mantık Tabanlı Uzaktan Kontrol Sistemi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 62s, Elazığ.
- [8] Işıklı, Ş. 2008. Bulanık Mantık ve Bulanık Teknolojiler. Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Felsefe Bölümü Dergisi Cilt: 19 Sayfa: 105-126.
- [9] Ayan, M., Şenol, R. 2016. Bulanık Mantık Tabanlı Uzaktan Erişimli Sera Otomasyonu. Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 4 734-746.
- [10] Ödük, M., N. 2010. Bulanık Kontrol, Yöntemiyle Sera Otomasyonu. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 119s, Konya.
- [11] Ayan, M. 2015. Bulanık mantık tabanlı-uzaktan erişimli sera otomasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- [12] Ayvaz, T. Bulanık Mantık Nedir? <https://www.mediaclick.com.tr/blog/bulanik-mantik-fuzzy-logic-nedir> (Erişim Tarihi: 19.04.2019).
- [13] STM32F407VG ürün kataloğu, <https://www.st.com/en/microcontrollers-microprocessors/STM32F407vg.html> (Erişim Tarihi: 19.04.2019).
- [14] LM35 ürün kataloğu. 2011. <http://www.alldatasheet.com/datasheet/pdf/pdf/517588/TI1/LM35.html> (Erişim Tarihi: 19.04.2019).
- [15] Yaren, T., Süel, V., Yeniaydın, Y. 2014. STM32F4 Kiti ile Simulink Tabanlı Kontrol Eğitimi Uygulamaları Geliştirme. TOK Bildiri Kitabı, Kocaeli, 65s.

Çumra- Konya Bölgesindeki Yüksek Genlikli Gravite Anomalilerine Neden Olan Yapıların Araştırılması

Ezgi ERBEK^{*}, M. Nuri DOLMAZ

Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeofizik Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 03.07.2019, Kabul / Accepted: 16.09.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Gravite anomalisi,
Tilt açısı,
Analitik sinyal

Özet: Konya ili sınırları içerisinde yer alan Çumra bölgesindeki yüksek gravite anomalilerinin nedeni olan yapılar spektral analiz ve yapı sınırı yöntemleri ile araştırılmıştır. Gravite verilerinin güç spektrumundan anomalilere neden olan yapıların ortalama derinlikleri hesaplanmıştır. Tilt açısı yöntemi ile ise bu yapıların sınırları ve üst yüzey derinlik değerleri belirlenmiştir. Gravite verilerine uygulanan analitik sinyal yönteminden yararlanılarak elde edilen tahmini taban derinlik dağılım haritasında derinlik değerlerinin 1.6 km ile 9.4 km arasında değiştiği görülmektedir.

Investigation of The Structures Causing High Gravity Anomalies in Çumra-Konya Region

Keywords

Gravity anomaly,
Tilt angle,
Analytic signal

Abstract: The structures which are the cause of high gravity anomalies in Cumra, Konya province were investigated by spectral analysis and boundary analysis methods. The average depths of the structures causing anomalies were calculated from the power spectrum of the gravity data. Tilt angle method was also used to determine the boundaries of these structures and the upper surface depth values were determined. Using the analytical signal method applied to the gravity data, the estimation basement depth distribution map was drawn and it was shown that the depth values ranged between 1.6 km and 9.4 km.

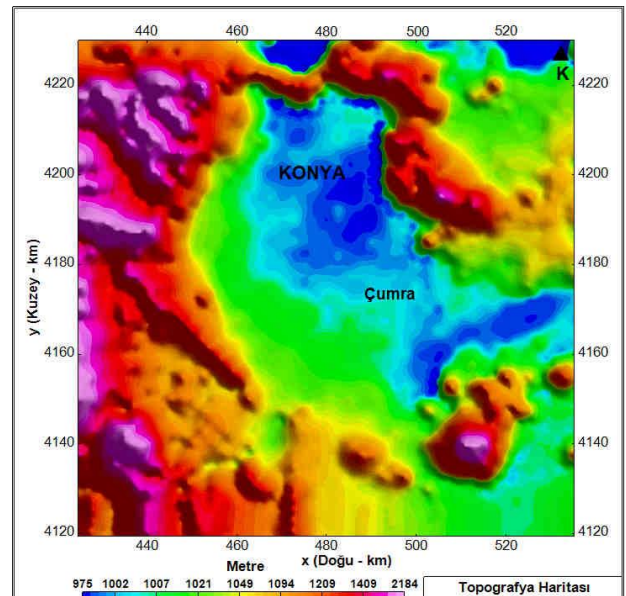
1. Giriş

Çalışma alanını içine alan Çumra bölgesi Konya ili sınırları içerisinde yer almakta olup, havza yapısında ve ova olarak nitelendirilebilecek bir birikinti alanıdır [1]. Bölgedeki topografik yükseklik 975 m ile 2184 m arasında değişmektedir. Çalışma alanında ova kısmın deniz seviyesinden yüksekliği ortalama 1000 m civarında değişirken, batı kısımlara doğru yükseklik değerleri 2184 m'ye ulaşmaktadır (Şekil 1).

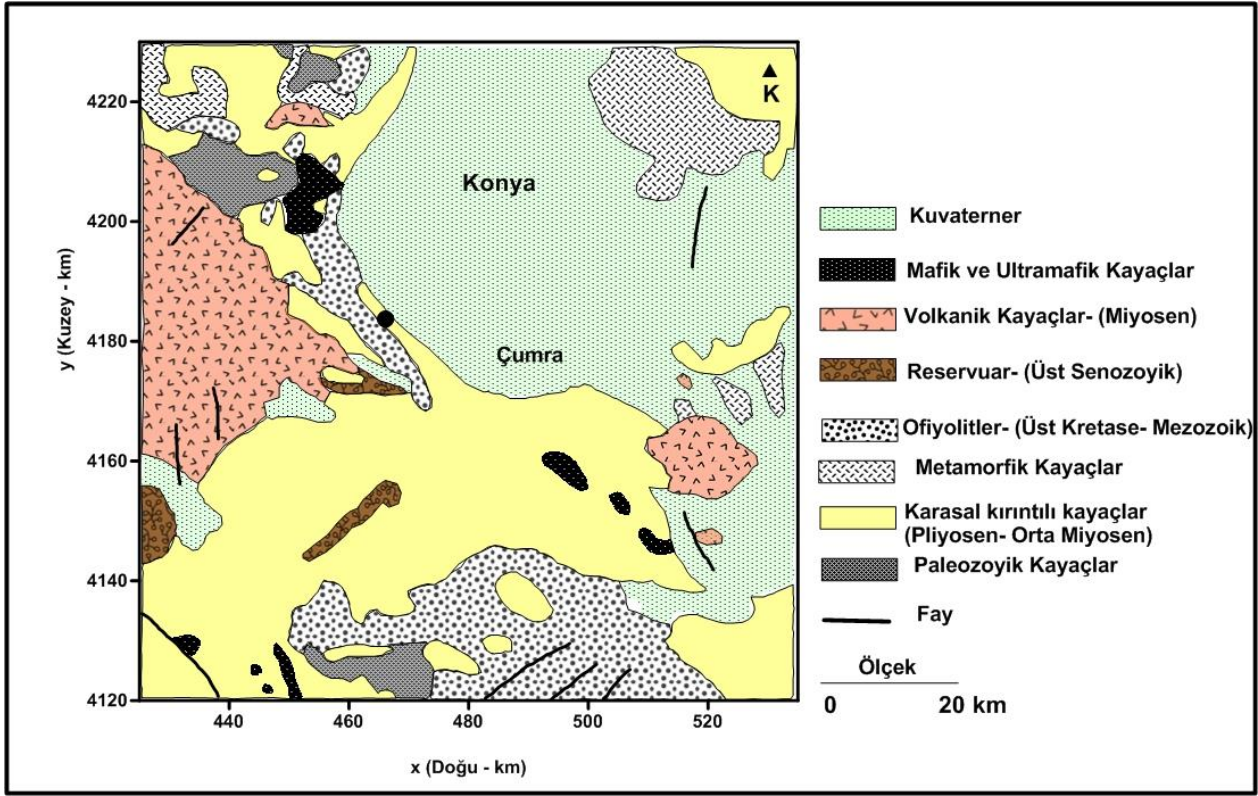
İç Anadolu'da yer alan çalışma alanı geçmiş dönemde bu bölgede yer alan Tetis Okyanusunun varlığından etkilenmiştir. Geç Paleozoyik dönemde doğmuş olan Tetis Okyanusu tektonik evrim sonucunda Tersiyer'de kapanmıştır. Son dönemdeki aşaması olan Neo-Tetis'de meydana gelen havzaların kalıntıları Anadolu'da kolayca gözlenebilmektedir [2].

Bölgede yer alan kayalar Paleozoyik- Kuvaterner yaş aralığında değişmekte olan çökelmiş jeolojik birimlerden oluşmaktadır. Bölgede yaygın olan

Mesozoyik birimler üzerinde ise mafik ve ultramafik kayalar yer almaktadır.



Şekil 1. Bölgenin topografik değişimini gösteren harita.



Şekil 2. Bölgenin sadeleştirilmiş jeoloji haritası [6 ve 8]' den değiştirilmiştir.

Özellikle Çumra ova bölgesinde Kuvaterner'e ait formasyonlar yaygın olarak görülmekte olup, Hakyemez vd. tarafından Çumra, Okçu, Türkmençamili, Güvercinlik ve Karkın formasyonları olmak üzere beş grupta toplanmıştır [3]. Çumra formasyonu silttaşı ve kiltaşlarından oluşmakta ve Okçu, Türkmençamili ve Arıkören formasyonları yanal geçişlidir. Okçu formasyonu ise çapraz ve paralel tabakalı bol gastropod ve dreissensia kavkılı, kavkılı kırıntılı az çimentolu çakıltası ve kum taşlarından oluşmuştur. Türkmençamili Formasyonu beyaz, krem rengi, açık gri ve gri renkli marn ve kumlu marnlardan oluşurken Güvercinlik Formasyonu koyu gri, koyu kahverengi ve siyahımsı kahverengi renklerde gevşek yapılı çamur taşlarından oluşmaktadır [3,4]. Karkın formasyonu ise Sarımsı kahverengi ince kumtaşı, silttaşı ve kiltaşlarını içermektedir [5]. Bölgedeki ofiyolitler okyanus tabanı yayılmalarının ürünü olup bu durum Tetis okyanusunun varlığının bir sonucu olarak değerlendirilmektedir. Bu çalışmada bölgenin jeolojik ve jeodinamik arka planı da göz önünde bulundurularak, Ateş ve Kearey [6]' in yaptığı çalışmadaki gravite verileri yeniden değerlendirilerek bölgede anomaliye neden olan yapılar, bunların sınırlarının ve yeraltı derinlik dağılımının belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

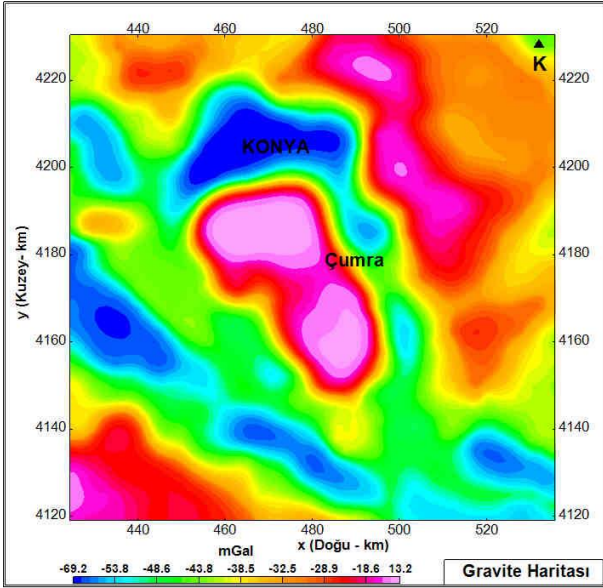
2.1. Materyal

Bölgenin jeolojik, jeofizik, jeomorfolojik ve jeodinamik evrimi ile ilgili çok sayıda çalışma

yapılmıştır. Koçyiğit [7] Konya (Ermenek) bölgesindeki ofiyolitik melanjlari araştırmıştır. Bingöl [8] ise bölgede genel olarak kuvaterner depozitlerin varlığından bahsederken, mafik ve ultramafik kayaçların küçük mostralara verdiğini belirtmiştir. Konya ilindeki senozoyik kalk-alkalin volkanizması Temel vd. [9] tarafından incelenmiştir. Hakyemez vd. [3] bölgeyi jeolojik açıdan detaylı olarak araştırmış ve bölgenin en yaşlı biriminin paleozoyik yaşlı mermerler olduğunu ifade etmişlerdir. Jeofizik açıdan Ateş ve Kearey [6] bölgeyi gravite ve manyetik verileri kullanarak değerlendirmiş, Albora vd. [10] hüresel sinir ağlarını kullanarak çalışma alanının yakın çevresinde tektonik modelleme yapmışlardır. Aydın ve İşseven [11] ise bölgedeki yüksek gravite anomali değerlerinin nedenini araştırmışlardır. Bu çalışma ile de bölgeye ait gravite verileri yeniden değerlendirilerek yüksek anomaliye neden olabilecek kaynakların konumları ve bölgede yer alan diğer gömülü yapıların sınırlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Potansiyel alan yöntemlerinden olan gravite yöntemi yer altındaki yanal yönlü yoğunluk değişiminin neden olduğu gravite alanındaki değişimlerin ölçülmesine dayanmaktadır. Yöntem verilerin süzgeçlenmesi ve spektral analiz aşamalarının uygulanması, jeolojik birimlerin dokanak sınırlarının belirginleştirilmesi, veriden istenmeyen etkilerin uzaklaştırılması, sığ veya derin etkilerin kuvvetlendirilmesi, farklı yönelimlerdeki etkilerin ortaya çıkartılması gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Çalışmada kullanılan gravite verileri yeniden sayısallaştırılarak analiz edilmeye hazır hale getirilmiştir. 2.5 km aralıklarla

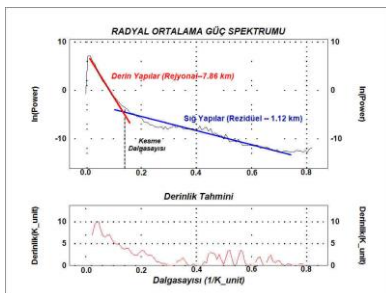
gridlenen gravite anomali haritası Şekil 3' te gösterilmektedir. Elde edilen anomali haritasında anomali değerleri -69.2 ile 13.2 mGal aralığında değişmekte olup, Çumra bölgesi civarında KB-GD uzanımlı elipsoidal belirgin bir anomali vermiştir.



Şekil 3. Çalışma alanına ait Bouguer gravite anomali haritası.

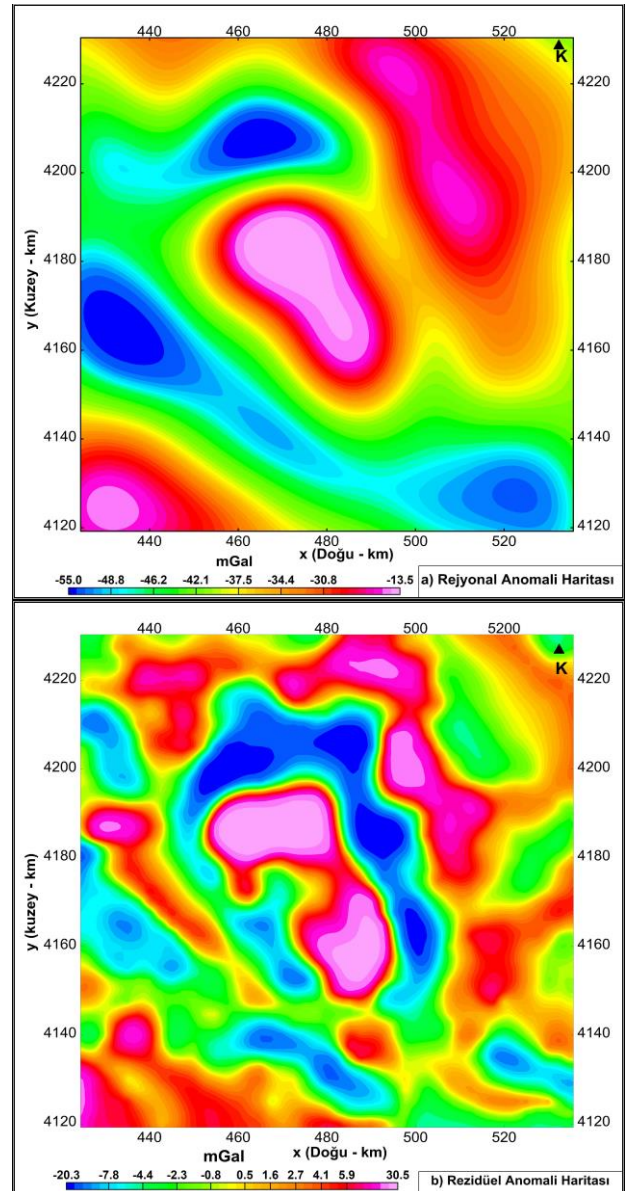
2.1.1 Rejyonel - Rezidüel Anomali Ayırımı

Bouguer anomali verilerini oluşturan rejyonel ve rezidüel olmak üzere iki bileşen vardır. Rejyonel anomaliler derinlerdeki yapıların meydana getirdiği etkileri temsil etmekte olup, uzun dalgaboylu ve düşük frekanslı verileri içermektedir. Rezidüel anomaliler ise yüzeye yakın sığ yapıların yarattığı etkilerdir. Bunlar kısa dalgaboylu ve yüksek frekanslı verileri içermektedir. Derin ve sığ yapıların derinliklerini belirlemek için verilere "Fourier Dönüşümü" olarak adlandırılan işlem uygulanmıştır. Bu işlem enerji spektrumlarını hesaplanmasında kullanılır ve bunun sonucunda iki boyutlu güç spectrum eğrileri elde edilir. Bu eğrilerin eğimi ise sığ ve derin yapıların ortalama derinliklerini belirlememize imkan vermektedir. Bu çalışmada FFT uygulanarak Bouguer gravite anomalilerini meydana getiren yapıların ortalama derinlikleri belirlenmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Radyal ortalama güç spektrumundan elde edilen ortalama derinlik değerleri
Şekil 4' ten elde edilen kesme dalgasayısı (0.06 (1/K_unit)) alçak geçişli filtreleme işlemi

kullanılarak rejyonel anomaliler elde edilmiştir (Şekil 5a). Belirlenen kesme dalga sayısının yüksek geçişli filtreleme işlemi kullanılmasıyla da bölgeye ait rezidüel anomaliler elde edilmiş ve anomali dağılım haritası Şekil 5b' de verilmiştir. Derin yapıların yarattığı KB-GD uzanımlı anomalilerin çalışma alanının merkezinde ve KD' sında yer aldığı, sığ yapılardan kaynaklanan etkilerin ise çalışma alanının hemen hemen her bölgesinde yer aldığı görülmüştür. Rejyonel anomaliler için elde edilen derinlik değerinin (7.86 km) alt kabukta yer alan yapılardan kaynaklanmış olabileceği gözlenmiştir. Rezidüel anomali haritasında ise orta kısımda yer alan pozitif anomalileri çevreleyen negatif anomalilerin varlığı bölgedeki farklı yoğunluklu yapıların yer aldığını göstermiştir.



Şekil 5. a) Çalışma alanındaki derin yapılardan kaynaklanan etkileri gösteren rejyonel anomali haritası, b) Sığ yapılardan kaynaklanan etkileri gösteren rezidüel anomali haritası

2.2. Yöntem

2.2.1. Tilt Açısı Yöntemi

Potansiyel alanın düşey türevinin, yatay türevine oranı olarak tanımlanan yöntem, uzanımları ve kontakt alanları tanımlamada, sığ yeraltı yapısının haritalandırılmasında, maden arama ve manyetik kaynakların sınırlarının belirlenmesi için kullanılmaktadır [12, 13]. Yöntemin Türkiye'deki uygulamalarından biri Akın vd. [14] tarafından Kırşehir paftası için gerçekleştirilmiştir. Çalışmada tilt açısı yöntemi kullanılarak Geç Kretase yaşlı volkanik kayaların yer altı konumlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Doğru vd. [15] ise tilt açısı yöntemi ile Batı Anadolu bölgesinin Bouguer gravite anomalilerini inceleyerek jeolojik yapı sınırlarını tanımlamışlardır. Yöntemin matematiksel bağıntısı 2 numaralı eşitlikte verilmiştir.

$$TDX = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2} \quad (1)$$

TDX, potansiyel alanın yatay türevini ifade ederken, $\frac{\partial f}{\partial x}$, $\frac{\partial f}{\partial y}$ toplam alanın x ve y yönündeki türevlerini göstermektedir.

$$\text{Tilt} = \arctan \left[\frac{\frac{\partial f}{\partial z}}{TDX} \right] \quad (2)$$

Bağıntıdaki $\frac{\partial f}{\partial z}$ toplam alanın z yönündeki türevini göstermektedir.

Tilt genlikleri, ark-trigonometrik fonksiyon olduğundan dolayı $\pm \pi / 2$ arasında değişirken, Salem vd. [16] $\pm \pi / 4$ Radyan konturlar arasındaki yarı mesafenin dikey kontaktlar için kaynak derinliğinin tahminini sağladığını kanıtlamıştır. Genlikler, kaynak yapı üzerinde pozitif değerler gösterirler. Genliklerin negatif değerleri ise, kaynağın kenarına yakın veya kaynak bölgesinin dışında konumlanırlar. Özellikle sığ derinliklerde sıfır konturu yapıların sınırlarını temsil etmektedir.

2.2.2. Analitik Sinyal ile Tahmini Taban Derinliği

Analitik sinyal (AS) yöntemi ilk defa Nabighian [17,18,19] tarafından ortaya konmuş, daha sonra Roest vd. [20] tarafından toplam manyetik alanın düşey gradientinden, (x, y) konumundaki üç boyutlu analitik sinyalin genliklerinin kolayca elde edilebileceği gösterilmiştir. Bunu ;

$$AS = \sqrt{\left(\frac{dT}{dx}\right)^2 + \left(\frac{dT}{dy}\right)^2 + \left(\frac{dT}{dz}\right)^2} \quad (3)$$

bağıntısı ile ifade etmişlerdir. T, toplam potansiyel alanı, $\frac{dT}{dx}$, $\frac{dT}{dy}$ ve $\frac{dT}{dz}$ ise potansiyel alanın x, y ve z yönlerindeki türevlerini göstermektedir.

Yöntem potansiyel alan verilerinin yatay ve düşey türevlerini hesaplayarak, anomaliye neden olan yapıların sınırlarını tanımlamak için kullanılır. Ayrıca yöntemin yer manyetik alanından ve kaynak mıknatıslama yönlerinden bağımsız olması uygulamada büyük avantaj sağlamaktadır.

Ayrıca yöntem hesaplanan AS değerlerinin, AS' in düşey türevine (ASI) oranını kullanarak manyetik cisimlerin derinliğini tahmin etmeyi sağlar.

$$ASI = \sqrt{\left(\frac{\partial fv}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial fv}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial fv}{\partial z}\right)^2} \quad (4)$$

Bağıntıda, fv, potansiyel alanın düşey türevini, $\frac{dfv}{dx}$, $\frac{dfv}{dy}$ ve $\frac{dfv}{dz}$ ise potansiyel alanın düşey türevinin x, y ve z yönlerindeki türevlerini göstermektedir.

Maksimum genlik;

$$D = \frac{AS}{ASI} \times N \quad (5)$$

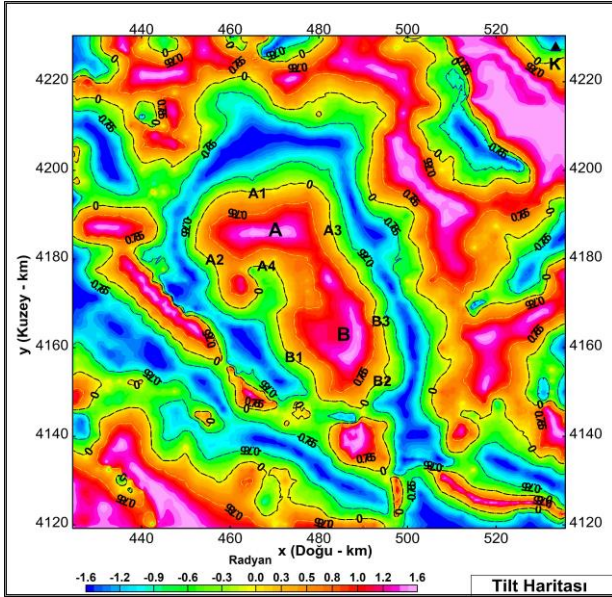
D (m) manyetik gövdenin derinliğini göstermektedir. N, manyetik kaynağın geometrisini temsil eder ve yapısal bir indeks olarak bilinir (küre için N = 4, boru için N = 3, ince dayk için N = 2, manyetik kontakt için N = 1).

3. Bulgular

Bölgedeki gravite anomalileri incelendiğinde Çumra çevresindeki KB-GD yönelimli elipsoidale pozitif anomalilerin varlığı dikkat çekmektedir. Bu duruma neden olabilecek etkinin Aydın ve İşseven [11] tarafından yapılan çalışmada yer altındaki (4.84 km derinlikli) bir kütle fazlalığından kaynaklanabileceği belirtilmiş ve bu kütle fazlalığını 67.343 Gt olarak hesaplamışlardır. Topografik olarak çevresine göre (-2000 m) düşük kotlu (-1000 m) bir alanda Çumra-Konya civarında yeraltında bulunan gömülü KB-GD uzanımlı yoğun bir materyalin beklenen düşük gravite anomalisi içerisinde çarpıcı şekilde yer alan pozitif bir anomaliye yol açmıştır.

Bu çalışma ile bu yapının sınırlarını belirleyebilmek amacıyla uygulanan Tilt açısı yönteminden elde edilen harita Şekil 6' da verilmiştir. Harita üzerindeki 0 konturları yapıların sınırlarını temsil etmektedir. $\pm \pi/4$ (± 0.785) konturları arasındaki yarı mesafeden Çumra civarındaki yapıdan seçilen noktalara (A1, A2, A3, A4, B1, B2, B3) ait yükselim sınırları için derinlik değerini hesaplamak mümkün olmuştur (Tablo 1).

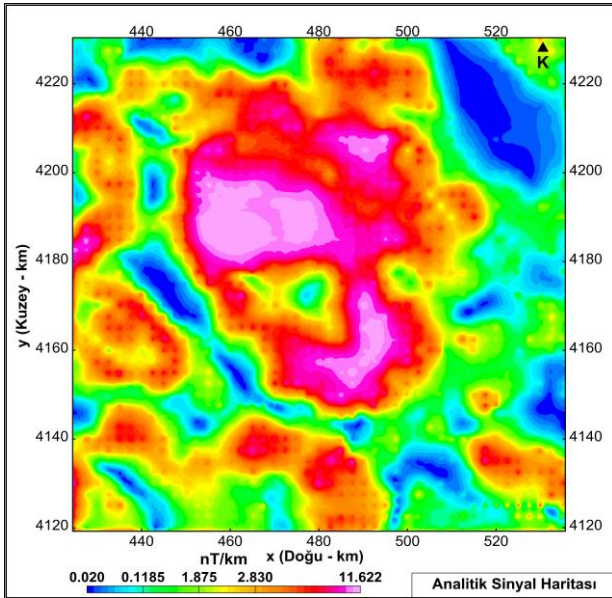
Bölgeye ait oluşturulan analitik sinyal haritası Şekil 7' de verilmiştir. Potansiyel alanın yatay ve düşey türevlerinde dayanan yöntemde genlik değerlerinin yüksek olduğu yerler anomaliye sebep olan yapıya karşılık gelmektedir. Çumra çevresindeki pozitif gravite anomalilerine neden olan yapının sınırları harita üzerinde belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 6. Çalışma alanına ait Tilt açısı haritası. Siyah kesikli çizgiler 0 konturunu gösterirken sarı ve mavi renkli çizgiler ise sırasıyla $+\pi/4$ ve $-\pi/4$ konturlarını göstermektedir.

Tablo 1. Tilt haritası üzerinde seçilen noktalar için hesaplanan derinlik değerleri

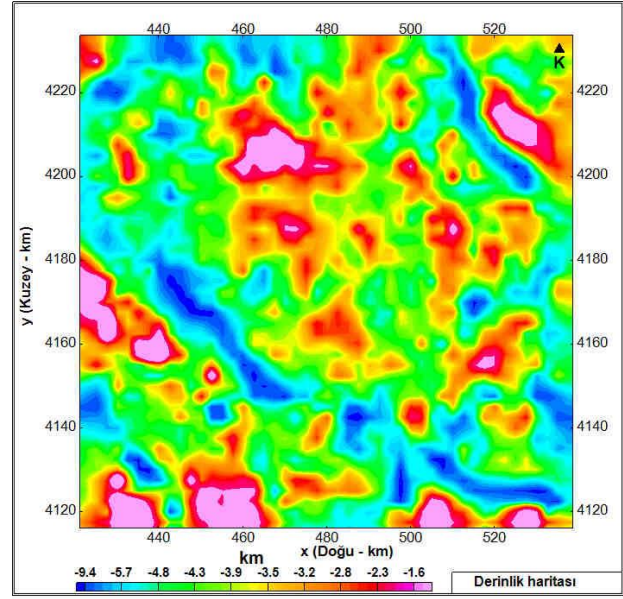
Nokta	X (Doğu)	Y (Kuzey)	Tilt Açısı Derinlik (km) Değeri
A1	465.411	4195.58	3.5
A2	455.266	4180.01	2.5
A3	482.91	4186.88	3.1
A4	467.400	4178.72	8.1
B1	473.368	4158.239	4
B2	494.255	4152.27	5.4
B3	493.459	4166.19	3.2



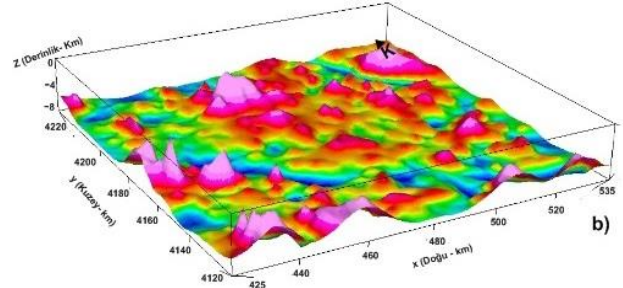
Şekil 7. Çumra ve çevresine ait analitik sinyal haritası

AS yönteminin kullanılmasıyla elde edilen tahmini taban yüzeyi üzerindeki derinlik dağılımı haritası Şekil 8' de verilmiştir. Buna göre bölgeye ait taban yüzeyinin üzerine kadar olan tahmini derinlik dağılımının 1.6 km ile 9.4 km aralığında değiştiği hesaplanmıştır. Hesaplanan sıg derinlik değerlerinin Çumra civarında yer aldığı gözlenmiştir. Ayrıca taban

yüzeyi üzerindeki derinliğin maksimuma (derin) ulaştığı bölge Çumranın GB' sında yer alan KB-GD uzanımlı alan olarak belirlenmiştir.



a)



b)

Şekil 8. a) Çalışma alanına ait taban yüzeyi üzerindeki derinlik dağılımı haritası b) Tahmini taban yüzeyinin üzerindeki derinlik dağılımının 3B gösterimi.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada yer altındaki yapıların yoğunluk, derinlik ve geometrilerine bağlı olarak değişen gravite yöntemine ait veriler yeniden sayısal hale getirilerek bölgedeki gömülü yapılara ait bilgiler ortaya konulmaya çalışılmıştır.

Çumra ve çevresi topografik olarak düz bir yapıda olmasına rağmen yüksek gravite anomalileri verdiği gözlenmiştir (Şekil 1 ve 3). Bölgeye ait gravite anomalilerine spektral analiz işlemleri uygulanarak rejyonel anomaliye neden olan kütlelerin ortalama derinliği 7.86 km bulunmuştur. Bölgedeki yüksek anomaliye neden olan yapıların Tetis Okyanusunun kapanması sırasında bölgeye yerleşen bir ofiyolit kütleli olabileceği Aydın ve İşseven [11] tarafından belirtilmiştir. Bu bilgiler ışığında etken yapıya ait sınırlar ve yapının üst derinlik değerleri seçilen noktalar için tilt açısı yöntemi uygulanarak hesaplanmıştır. Ayrıca Kuvaterner birimlerin altında yer alan bu etken yapının ve etrafının taban derinlik dağılımı hesaplanmıştır. Tilt açısı yöntemi kullanılarak yapının üst yüzeyden olan derinlik dağılımının yaklaşık olarak 2.5 km ile 8.2 km

aralığında değiştiği belirlenmiştir. Buna göre bölgedeki en derin kısmın (~9.4 km) Çumranın GB'sında yer alan bölgeye karşılık geldiği görülmüştür. AS haritasındaki maksimum değerler ise Çumra bölgesinde yer alan gömülü ofilyotik kütlelerin sınırlarının sıkışma yönünden etkilenmeden tam konumunu işaret etmektedir. Güç spektrumu kullanılarak bölgenin geneli için anomaliye neden olan derin yapılara ait elde edilen derinlik (~7.1 km) değerlerinin de tilt açısı yönteminden elde edilen değerler (~8 km) ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Kaynakça

- [1] Yiğitbaşıoğlu, H., 2001. Konya-Çumra Havzası'nda Arazi Kullanım Özellikleri ve Başlıca Sorunları, AÜ Türkiye Coğ.Arş. ve Uyg. Merk. Der. No:8, Ankara.
- [2] Şengör, A. M. C., Yılmaz, Y., 1981. Tethyan Evolution of Turkey: A Plate Tectonic Approach. *Tectonophysics*, 75(3-4), 181-241.
- [3] Hakyemez, H. Y., Elibol, E., Umut, M., Bakırhan, B., Kara, İ., Dağistan, H., Metin, T., Erdoğan, N., 1992. Konya-Çumra-Akören Dolayının Jeolojisi. M.T.A. Rapor no: 42/24, 64, Ankara.
- [4] Tuncer, B., 2011. Çumra (Konya) ilçesi'nin Beşeri ve Ekonomik Coğrafyası. Selçuk Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, Konya.
- [5] Tapur, T., 1998. Eski Konya gölü ve Çevresinin Fiziki Coğrafya Özellikleri. Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 87s, Konya.
- [6] Ates, A., Kearey, P., 2000. Interpretation of gravity and aeromagnetic anomalies of the Konya Region, South Central Turkey. *Journal of the Balkan*, 3(3), 37-44.
- [7] Kocyigit, A., 1976. The ophiolitic melange and other formations in the Karaman, Eremenek (Konya) region. *Bulletin of the Geological Society of Turkey*, 19, 103-116.
- [8] Bingöl, E., 1989. 1:2 000 000 scale geological map of Turkey, Publication of the Mineral Research and Exploration Company of Turkey.
- [9] Temel, A., Gundogdu, M. N., Gourgard, A., 1998. Petrological and geochemical characteristic of Cenozoic high-K calcalkaline volcanism in Konya, central Anatolia, Turkey. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 85(1-4), 327-354.
- [10] Aydın, N. G., İşseven, T., 2018. What is the reason for the high Bouguer gravity anomaly at Çumra, Konya (Central Anatolia)?, *Turkish Journal of Earth Sciences*, 27(4), 318-328.
- [11] Albora, M.A., Ucan, O.N., Aydoğan, D., 2007. Tectonic modeling of Konya-Beyşehir Region (Turkey) using cellular neural networks. *Annals of Geophysics*, 50(5), 603-614.
- [12] Mille, H.G., Singh, V., 1994. Potential field tilt-a new concept for location of potential field sources. *Journal of Applied Geophysics* 32(2-3), 213 – 217.
- [13] Verduzco, B., Fairhead, J.D., Green, C.M., Mackenzie, C., 2004. The meter reader—new insights into magnetic derivatives for structural mapping. *The Leading Edge*, 23(2), 116 – 119.
- [14] Akın, U., Şerifoğlu, B.I., Duru, M., 2011. Gravite ve manyetik yöntemlerde tilt açısı'nın kullanılması. *MTA Dergisi*, 143, 1-12.
- [15] Doğru, F., Pamukçu, O., Özsoz, I., 2017. Application of tilt angle method to the Bouguer gravity data of Western Anatolia. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, (155), 213-222.
- [16] Salem, A., Williams, S., Fairhead, J., Ravat, D., Smith, R., 2007. Tilt-depth method: a simple depth estimation method using first-order magnetic derivatives. *The Leading Edge*, 26(12), 1502-1505.
- [17] Nabighian, M. N., 1972. The analytic signal of two-dimensional magnetic bodies with polygonal cross-section: Its properties and use for automated anomaly interpretation. *Geophysics*, 37(3), 507-517.
- [18] Nabighian, M.N. 1974. Additional comments on the analytic signal of two dimensional magnetic bodies with polygonal cross-section, *Geophysics*, 39(1), 85-92.
- [19] Nabighian, M.N., 1984. Toward a three dimensional automatic interpretation of potential field data via generalized Hilbert transforms: Fundamental relations. *Geophysics*, 49(6), 780 -786.
- [20] Roest, W.R., Verhoef, J., Pilkington, M., 1992. Magnetic interpretation using the 3-D analytic signal. *Geophysics* 57(1), 116-12.

Kağıt ve Kağıt Ürünleri Üretimi ve Gayri Safi Yurt İçi Hasılanın Elektrik Enerjisi Tüketimine Etkisi

Özlem AKAY 

Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, İstatistik Bölümü, 01380, Adana

(Alınış / Received: 15.05.2019, Kabul / Accepted: 02.10.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Elektrik tüketimi,
Gayri safi yurt içi hasıla,
Kağıt ve kağıt ürünleri,
Panel veri

Özet: Enerji, ekonomik ve endüstriyel kalkınma için önemli ve üretim sürecinin devamı için vazgeçilmez bir üretim girdisidir. Kolay kullanım ve diğer avantajları sebebiyle ekonomik ve sosyal yaşamın oldukça geniş bir bölümünde yaygın olarak elektrik enerjisinden yararlanılmaktadır. Bu çalışmanın amacı, kağıt ve kağıt ürünleri üretimi ve ekonomik büyümenin bir göstergesi olan gayri safi milli hasılanın elektrik enerjisi tüketimi üzerindeki etkisini panel veri analizi ile incelemektir. Bu amaç doğrultusunda, Eurostat ve Wordbank'tan elde edilen 2006-2016 yılları arasında 20 OECD ülkesi için panel veri seti oluşturulmuştur. Model için yatay kesit bağımlılığı, değişen varyans ve otokorelasyon varsayımları sınanmış ve varsayımlardan sapma olduğu görülmüştür. Bu sapmalara dirençli Driscoll-Kraay tahmin edici kullanılarak parametreler tahmin edilmiştir. Analiz sonucunda, kağıt ve kağıt ürünleri üretiminde meydana gelecek %1'lik bir artış elektrik enerjisi tüketimini %0.22 oranında, kişi başı gayri safi milli hasıladaki %1'lik bir artışın ise elektrik tüketiminde yaklaşık olarak %0.62 dolayında arttırdığı bulgusuna ulaşılmıştır.

The Effect of Production of Paper and Paper Products and Gross National Product on Electricity Consumption

Keywords

Consumption of electricity,
Gross domestic product,
Paper and paper products,
Panel data

Abstract: Energy is an important in put for economic and industrial development and an indispensable production input for the continuation of the production process. In a very large part of economic and social life, electrical energy is widely used because of its easy usage and other advantages. The aim of this study is to investigate the effect of the production of paper and paper products and the gross national product, which is an indicator of economic growth, on the consumption of electricity by panel data analysis. For this purpose, a panel data set was established for 20 OECD countries between 2006 and 2016 from Eurostat and Wordbank. Cross-sectional dependence, heteroskedasticity and autocorrelation assumptions were tested for the model and deviations from the assumptions were observed. Parameters were estimated using the Driscoll-Kraay estimators, which are resistant to these deviations. As a result of the analysis, it was found that an increase of 1% in the production of paper and paper products increased the electrical energy consumption by 0.22%, the increase of 1% in the per capita gross domestic product increased approximately 0.62% in electricity consumption.

1. Giriş

Enerjiye duyulan ihtiyaç, insanların yaşam koşullarındaki değişimlere bağlı olarak hem kullanım hem de çeşitlik açısından farklılıklar göstermiştir [1]. Önemli bir üretim girdisi olan enerji, küreselleşmeyle birlikte ekonomik büyüme için de önemli bir girdi haline gelmiştir. Böylece, ülkelerin enerjiye olan ihtiyaçları bağımlılıkları daha da artmıştır.

Enerji, ekonomik büyümeyi etkileyen tek faktör değildir ancak önemli bir girdidir. Bir bölgedeki ekonomik büyüme ve enerji talebi arasındaki ilişki, o bölgedeki ekonomik kalkınma seviyesi ve bireylerin yaşam standartlarından önemli ölçüde etkilenmektedir [2]. Ekonomik büyümeyle ilişkili olarak yeni ve farklı kullanım alanlarının ortaya çıkması elektrik enerjisi tüketimi arttırmakta iken, ekonomide ortaya çıkan kriz ve diğer olumsuz

durumlar ise elektrik tüketimini azaltmaktadır [3]. Gelişmiş ülkelerin seviyelerini koruyabilmesi ve geliştirmekte olan ülkelerinde gelişmiş ülkelerin seviyelerine erişebilmesi sanayileşme ile mümkün olacaktır. Sürekli ve sıhhatli bir şekilde sanayileşme ise ucuz ve güvenilir enerji üretim politikalarının başarılı bir şekilde uygulanmasına bağlıdır [4].

En kaliteli enerji bileşeni olduğu iddia edilen elektriğin enerji tüketimi içerisindeki payı hızla artmaktadır. Bu eğilimin başlıca sebepleri; elektriğin hızla iletilen, güvenilir, kullanım alanı oldukça geniş, ihtiyaç duyulduğu anda üretilip eş zamanlı olarak tüketilebilen, kaliteli, verimli ve çevreye zararsız bir enerji kaynağı olmasıdır [5]. Ekonominin diğer sektörlerine büyük miktarda girdi sağlayan elektrik enerjisi sektörü, diğer sektörlerdeki gelişmelerden etkilendiği gibi diğer sektörlerin gelişimini de etkilemektedir.

Ekonomik kalkınmaya paralel olarak çeşitli mal ve hizmet tüketimi artmaktadır. Refah seviyesinin yükseldiği ülkelerde kâğıt tüketiminde artış olduğu görülmektedir. Kâğıt üretimini sadece toplumsal refah artışından etkilenen bir sanayi ürünü değilken kâğıt üretiminin refah seviyesini etkileme özelliği bulunmaktadır. Kâğıt üretim çıktıları farklı iktisadi sektörlerin girdisi olarak ekonomik etkiler yaratmanın yanı sıra, eğitim-öğretim ve sağlık alanlarında da sosyal sonuçlara neden olmaktadır. Sosyal yaşamın bir parçası olan eğitim ihtiyacının artması ve yükselen sağlık standartları daha fazla kâğıt kullanmayı-üretmeyi gerektirmektedir. İktisadi gelişme ile işlem hacmini artırmaktadır. Böylece iç ve dış piyasalar için elde edilen üretimlerin gerektirdiği ambalaj malzemesi ihtiyacı yükseltmektedir. Bu gelişime, en yaygın ambalaj malzemelerinden biri olan kâğıdın talebini ve üretimini arttırmakta ve kâğıt sanayi büyümektedir. Bununla birlikte, elektronik alanda yaşanan gelişimin kâğıdın bazı kullanım alanlarını daraltabileceği yönünde görüşler olsa da, insanlığın kâğıt kullanımına devam edeceği fakat ürünün kullanım alanlarında farklılıklar olabileceği düşünülmektedir. Kâğıt, kullanım alanının yaygınlığı ile sosyal ve ekonomik etkileri yüksek ürünler arasındadır [6].

Lifler ve çeşitli kimyasal maddelerden oluşan kağıt, sanayi ve kültür alanındaki yeri ile insanlığın en önemli ihtiyaç maddelerinden biridir. Kağıt ve kağıt hamuru üretiminde lifler ve kimyasal maddeler dışında büyük miktarda su, buhar ve elektrik enerjisi kullanılmaktadır. Sektörde, toplam maliyetlerin %20-25'ini enerji gideri oluşturmaktadır. Bu nedenle, kağıt ve kağıt hamuru üretiminde çevre ile ilgili en önemli hususlardan biri enerji tüketimi olmaktadır. Ayrıca sektör için enerji fiyatlarının yüksekliği de önemli bir sorun teşkil etmektedir.

2013 yılında dünya genelinde 274 milyon ton civarında kağıt ve kağıt ürünleri üretimi gerçekleşmiştir. Ambalaj ve etiket kağıdı sektördeki

toplam üretimin yaklaşık yarısını oluşturmaktadır. 76 milyon tonluk üretim hacmi ile yazı ve baskı kağıdı sektörün en büyük ikinci ürünü olmuştur. Toplam üretimin yaklaşık %9'unu gazete ve temizlik kağıdı kalemleri oluştururken, toplam üretimin %5'i diğer kağıt ve karton ürünleridir. Önümüzdeki yıllarda sektör genelinde üretimin büyümeye devam edeceği tahmin edilmektedir. Ürün bazında değerlendirildiğinde, teknolojik gelişmelerle birlikte dijitalleşmenin hızlandığı günümüz dünyasında gazete ile yazı ve baskı kağıdı üretimlerinin sektördeki payının azalması, temizlik kağıdı ile ambalaj ve etiket kağıdı ürünlerinin ise artması beklenmektedir. Kağıt ve kağıt ürünleri sektöründe hammaddeye erişim kolaylığı ve sermaye birikimi gibi faktörler ülkelerin büyüme potansiyelinde belirleyici olmaktadır [7].

Bir ülkenin sanayi ve kültürel gelişmişlik düzeylerinin belirleyici etmenlerinden biri de kağıt sanayinin gelişmesi olarak kabul edilmektedir.

Enerji ekonomisi alanında yapılan çalışmaların sayısındaki artış, bu alanda geniş bir literatür oluşturmuştur. Ampirik literatür araştırması kapsamında değerlendirilen çalışmalar incelendiğinde, enerji tüketimi ile ekonomik büyüme arasındaki ilişkinin farklı değişkenler ve modeller çerçevesinde ele alındığı tespit edilmiştir. Bu bağlamda ekonomik büyümeyi temsilen genellikle reel Gayri Safi Yurt İçi Hasıla (GSYH) veya kişi başına GSYH değişkeni kullanılırken enerji tüketimini temsilen toplam enerji kullanımı, yenilenebilir enerji tüketimi, elektrik tüketimi veya kişi başına elektrik tüketiminin kullanıldığı görülmektedir. Farklı değişkenleri modele dahil eden diğer bazı çalışmalarda ise, ekonomik büyümenin diğer belirleyicileri olan işgücü kullanımı (istihdam) ve sermaye birikimi gibi değişkenler kullanılmıştır. Literatürde tek ülke için yapılan araştırmalar bulunduğu gibi birden fazla ülke veya ülke grupları da içinde araştırmalar yapılmıştır.

Ghaderi vd. [8] çalışmalarında, İran sanayisinde ekonomik büyüme ile elektrik tüketimi arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Nedensellik testi sonuçlarına göre, elektrik tüketimi İran'daki çoğu endüstriye herhangi bir katkı sağlamamıştır. Bu nedenle elektrik tüketimini arttırmadaki destekleyici politikalar ekonomik büyümede yetersiz olduğu görülmüştür.

Saatçi ve Dumrul [9] çalışmalarında, Türkiye için elektrik tüketimi ve ekonomik büyüme arasındaki ilişkiyi 1960-2008 dönemi verilerini kullanarak Düzeltilmiş En Küçük Kareler Yöntemi (FMOLS) ve Dinamik En Küçük Kareler Yöntemi (DOLS) kullanılarak incelemişlerdir. Her iki yöntem ile elde sonuçlar, Türkiye'de elektrik tüketiminin ekonomik büyümeyi pozitif olarak etkilediğini, elektrik tüketimindeki %1'lik artışın ise ekonomik büyümeyi uzun dönemde %0.33-%0.37 oranında artırdığını göstermiştir.

Altıntaş ve Mercan [10] çalışmalarında, OECD üyesi G-11 ülkelerinin 1980-2011 dönemine ait elektrik tüketimi ile ekonomik büyüme arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Ayrıca sermaye birikimi ve işgücü değişkenlerini de kullanılarak panel eşbütünleşme yardımıyla test etmişlerdir. Panel Granger nedensellik testi ile uzun dönemde elektrik tüketimi ve ekonomik büyüme arasında çift yönlü nedenselliğin olduğunu belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, teorik beklentilere uyumlu olarak elektrik tüketimi, sermaye birikimi ve işgücü değişkenlerinin ekonomik büyümeyi pozitif yönde etkilediği sonucuna ulaşmışlardır.

Ergün ve Polat [11] çalışmalarında, 1980-2010 yılları arasında OECD ülkelerinde CO2 emisyonu, elektrik tüketimi ve ekonomik büyüme arasında ilişki olup olmadığını analiz etmişlerdir. Panel eşbütünleşme testleri sonucunda 30 OECD ülkesinde CO2 emisyonu, Gayri Safi Yurtiçi Hasıla (GSYH) ve elektrik tüketimi arasında eşbütünleşme ilişkisi olduğu sonucuna varılmıştır. Uzun dönem tahminciler 30 OECD ülkesinin çoğunluğunda elektrik tüketimi ve CO2 emisyonu arasında istatistiki olarak anlamlı bir ilişkinin olduğunu göstermiştir. Ayrıca, CO2 emisyonu ve ekonomik büyüme arasında doğrusal olmayan bir ilişkinin varlığını ifade eden Çevresel Kuznets Eğrisi (ÇKE) hipotezini destekleyen sonuçlara ulaşılmıştır. Son olarak Panel Vektör Hata Düzeltme Modeli (VECM) sonuçları 30 OECD ülkesinde kısa dönemde GSYH ile CO2 emisyonu arasında tek yönlü nedensellik ilişkisi olduğunu ve GSYH ile elektrik tüketimi arasında çift yönlü nedensellik ilişkisi olduğunu göstermektedir.

İsmiç [4] çalışmasında, IMF ülke listesinin gelişmekte olan ülkeler grubundaki 8 ülkenin 1990-2012 yılları arasında, elektrik tüketimi, ekonomik büyüme ve nüfus verilerini ele alarak, değişkenler arasındaki ilişkinin yönü ve büyüklüğünü incelemiştir. Görünüşte İlişkisiz Regresyon ve Swamy'nin Tesadüfi Katsayılar modellerini kullanarak, ekonomik büyümenin elektrik tüketimini pozitif yönde etkilediği, 2 ülkede ise nüfusun elektrik tüketimini etkilemediği sonucuna ulaşmıştır.

Karanfil ve Li [12] çalışmalarında, elektrik bağımlılığı derecesini ve şehirleşme düzeyini hesaba katarak 1980-2010 dönemi için 160 ülkenin kişi başına elektrik tüketimi ve kişi başına GSYH'nın panel verilerini kullanarak, elektrik tüketimi ve ekonomik faaliyetler arasındaki uzun ve kısa dönem dinamiklerini incelemişlerdir.

Eren vd. [13] çalışmalarında, Türkiye'de 1975-2013 dönemine ilişkin elektrik tüketimi ile ekonomik büyüme arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Yapılan analiz sonuçlarına göre, değişkenler arasında uzun dönem etkileşimi tespit edilmiş, uzun dönem analizinde Türkiye'nin elektrik tüketimindeki %1 artış ekonomik büyümeyi %0.6 oranında artırmıştır.

Salahuddin ve Alam [14] çalışmalarında, 1985-2012 dönemi için OECD panel verilerini kullanarak Bilgi ve

İletişim Teknolojileri (BİT) kullanımı ve ekonomik büyümenin elektrik tüketimi üzerindeki kısa ve uzun vadeli etkilerini tahmin etmişlerdir. Çalışmada panel eşbütünleşme testi, Havuzlanmış Ortalama Grup Regresyon tekniği ve Dumitrescu-Hurlin nedensellik testi ve kesitsel bağımlılık varlığına göre panel birim kök testi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar hem BIT kullanımı hem de ekonomik büyümenin hem kısa hem de uzun vadede elektrik tüketimini teşvik ettiğini göstermiştir. Nedensellik sonuçları ise elektrik tüketiminin ekonomik büyümeye neden olduğunu göstermiştir.

Bah ve Azam [15] çalışmalarında, 1971-2012 döneminde Güney Afrika için elektrik tüketimi, ekonomik büyüme, finansal gelişme ve CO2 emisyonları arasındaki nedensel ilişkiyi incelemiştir. Eşbütünleşme varlığını test etmek için Otoregressif Dağıtılmış Lag (ARDL) sınır testi kullanılırken, Toda ve Yamamoto artırılmış Granger nedensellik testini nedensellik yönünü belirlemek için kullanmışlardır. ARDL sınırları testi ile dahil edilen değişkenler arasında eşbütünleşme olduğunu, Toda ve Yamamoto Granger nedensellik testi ile de elektrik tüketimi ile ekonomik büyüme arasında bir nedensellik olmadığını göstermişlerdir.

Tunalı ve Ulubaş [1] çalışmalarında, 1970-2015 dönemi verileri kullanarak G7 ülkeleri için ekonomik büyüme ile elektrik enerji tüketimi arasındaki ilişkiyi analiz etmişlerdir. Bu amaç doğrultusunda, havuzlanmış en küçük kareler (Pooled OLS), olabilirlik oranı (LR), Breusch-Pagan LM, Score ve F testleri gerçekleştirmişlerdir. Uygun modeli belirlemek amacıyla Hausman spesifikasyon testi yapmışlar ve modelin sabit etkiler modeline uygun olduğunu belirlemişlerdir. Modelde ekonometrik varsayımlardan sapma olduğu tespit edilmiş ve varsayımdan sapmalara dirençli Driscoll- Kraay testi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucundan, elektrik enerjisi tüketimi, işgücü ve sermaye birikiminin anlamlı ve ekonomik büyümeyi pozitif etkilediği görülmüştür.

Öncel vd. [16] çalışmalarında, 1990-2011 dönemi için yıllık verilerle 22 OECD ülkesine ait elektrik tüketimi ile ekonomik büyüme arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Zamanla değişen panel nedensellik analizi kullanarak, nedensellik ilişkisini 1991-2005 yılları için elektrik tüketiminden ekonomik büyümeye, 1995-2009 yılları için ise ekonomik büyümeden elektrik tüketimine doğru olduğunu göstermişlerdir.

Zhang vd. [17] çalışmalarında, Çin'deki elektrik tüketimi ve ekonomik büyüme arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. İlk olarak Çin'in elektrik tüketimi ve ekonomik gelişmesinin genel durumunu analiz etmişlerdir. Daha sonra Çin'in elektrik tüketimi ile ekonomik büyüme arasındaki ilişkiyi üç boyuttan, yani zaman, bölgesel ve endüstriyel boyuttan incelemişlerdir.

Yenilmez ve Erdem [18] çalışmalarında, Türkiye ve AB'de tüketilen enerji türlerinin ekonomik büyüme üzerindeki etkisini Toda-Yamamoto nedensellik testi yardımıyla incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlardan Türkiye için doğalgaz tüketiminden ekonomik büyümeye doğru, AB için ise petrol tüketiminden ekonomik büyümeye doğru tek yönlü nedensellik ilişkisinin varlığına ulaşılmıştır.

Yıldırım ve Dağdemir [19] çalışmalarında, Türkiye'de ekonomik büyüme ve elektrik tüketimi ilişkisini incelemişlerdir. Granger Nedensellik analizi ile nedensellik ilişkisinin tek yönlü olduğu görülmüştür. Elektrik Tüketimi, Gayri Safi Yurt İçi Hasıla'nın nedeni iken GSYİH, Elektrik Tüketimi'nin nedeni olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Koç ve Saidmurodov [20] çalışmalarında, 1992-2014 yılları arası yıllık verilerini kullanarak Orta Asya (Kazakistan, Kırgızistan, Tacikistan, Türkmenistan ve Özbekistan) Cumhuriyetlerinin elektrik enerjisi, DYY ve ekonomik büyüme ilişkisini, panel veri kullanarak analiz etmişlerdir. Genel literatürden farklı olarak, üçüncü bir değişken olarak doğrudan yabancı yatırımı (DYY) da eklemişlerdir. Elde edilen bulgular doğrudan yabancı yatırımdan hem ekonomik büyümeye hem de elektrik enerji tüketimine doğru tek yönlü bir nedensellik ilişkisi mevcut olduğunu ancak ekonomik büyüme ile elektrik enerji tüketiminden doğrudan yabancı yatırıma doğru bir nedensellik olmadığını göstermiştir.

Borger ve Buongiorno [21] çalışmalarında, 1958-1981 yılları arasında Amerika Birleşik Devletleri'nin kağıt ve mukavva endüstrileri için yıllık toplam verimlilik artışı endeksleri hesaplamışlardır. Çalışma, her bir endüstrinin geri kalan girdilerin seviyesine bağlı olarak değişken maliyetleri asgariye indirdiği hipotezine dayanmaktadır.

Giroldo ve Hyman [22] çalışmalarında, kağıt ve kağıt ürünleri üretimi için enerji tüketim modeli sunmuşlardır. Modelin ABD Enerji Bakanlığı 1991 İmalat Enerji Tüketimi Anketi (MECS) verileriyle tutarlılığını ve diğer sektörlere uyumunu değerlendirmişlerdir.

Costanza ve Ruth [23] çalışmalarında, çeşitli sanayi verilerinin organizasyonunu kolaylaştırmak ve gelecekteki enerji kullanımını araştırmak için ABD'nin kağıt ve kağıt ürünü üretimi dinamik bilgisayar modelini sunmuşlardır.

Amil ve Buongiorno [24] çalışmalarında, maliyet minimizasyonu teorisi, talebin kağıt ve mukavvadan oluşan fiyatın negatif bir fonksiyonu olan kağıt ve mukavva için ulusal talep denklemlerini ve gayri safi milli hasılanın pozitif bir işlevini öneren modelin dinamik bir versiyonu, Avrupa Birliği ülkelerinden, gazete kağıdı, matbaa ve yazı kâğıdı ve diğer kağıt ve mukavvadan gelen verilerle tahmin etmişlerdir.

Bu çalışmanın amacı, kağıt ve kağıt ürünleri üretimi ve gayri safi yurt içi hasıla ile elektrik enerjisi tüketimi arasındaki ilişkiyi panel veri analizi ile modellemektir. Literatüre bakıldığında yapılan çoğu çalışmanın elektrik tüketimi ve ekonomik büyüme arasındaki ilişkiyi incelediği görülmektedir. Yapılan çalışmada ise kağıt ve kağıt ürünleri üretimi de dikkate alınarak elektrik tüketimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu nedenle çalışmanın literatüre katkı sağlanacağı düşünülmektedir. Bu doğrultuda, 2006-2015 yılları arasında 20 OECD ülkesi için panel veri seti oluşturulmuştur. Model için yatay kesit bağımlılığı, değişen varyans ve otokorelasyon varsayımları sınanmış ve varsayımlardan sapma olduğu görülmüştür. Bu saplamaya dirençli Driscoll-Kraay tahmin edicisi kullanılarak parametreler tahmin edilmiştir. Bu çalışmanın önceki çalışmalardan farkı, kağıt ve kağıt ürünleri üretimi değişkeninin de modele dahil edilerek elektrik enerjisi tüketimine etkisinin incelenmesi, analizin yapıldığı ülke grubu ve yıl aralığının güncelliğidir.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada, ülkelerin refah düzeyini belirlediği düşünülen GSYH ve kağıt ve kağıt ürünleri üretimi (KKU) değişkenlerinin, elektrik tüketimi (ET) üzerindeki etkisi panel veri analizi ile incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, 34 OECD ülkesinden kağıt ve kağıt üretimi gerçekleştiren ve yıl bazında birkaç yıllık üretimi eksik olan 20 OECD ülkesi ele alınmıştır. Böylece çalışmaya dahil edilen ülkeler Türkiye, Estonya, Almanya, İspanya, İrlanda, Fransa, Macaristan, İtalya, Avusturya, Hollanda, Portekiz, Polonya, Slovakya, Slovenya, İsveç, Finlandiya, Norveç, Birleşik Krallık ve Danimarka olarak belirlenmiştir. Bu ülkelere ait 2006-2016 yıllarını kapsayan elektrik tüketimi (ET), kağıt ve kağıt ürünleri üretimi (KKU) değişkenlerine ait veriler EUROSTAT veri tabanından, gayri safi yurt içi hasıla verileri ise Wordbank veri tabanından elde edilmiştir. Danimarka'nın 2012, İrlanda'nın 2011, Fransa'nın 2012, İtalya'nın 2012, 2013, ve 2016, Macaristan'ın 2015, Slovenya'nın 2012, İsveç'in 2012, ve son olarak Türkiye'nin 2015 ve 2016 yıllarına ait kağıt ve kağıt üretimi değerleri eksiktir. Ülkelere ait eksik veriler Stata programında *ipolate* komutuyla kayıp değer olarak tanıtılmıştır. Değişkenlerin doğal logaritmaları alınarak ampirik analizler uygulanmıştır.

Panel veri; ülkeler, bölgeler, şehirler, firmalar ve bireyler gibi yatay kesit birimlere ait verilerin belirli bir dönem içerisinde gözlemlenmesi ya da bir araya getirilmesi sonucu elde edilmektedir. Ekonomik ilişkilerin panel veri kullanılarak oluşturulan regresyon modelleri yardımıyla tahmin edilmesi yöntemine ise "panel veri analizi" denilmektedir [25]. Bu analizde, zaman serileri ile kesit serileri bir araya getirilerek hem zaman hem de kesit boyutuna sahip veri seti oluşturulmaktadır. İki boyutun bir arada kullanılması daha fazla bilgi kullanımı ve serbestlik derecesinde artış sağlamaktadır. Gözlem sayısındaki

artış, ölçülen ilişkiye daha fazla değişkenlik katarak, çoklu doğrusal bağıntı problemini ortadan kaldırmaktadır [26].

Model parametrelerinin tahmininde kullanılacak uygun tahmin yönteminin belirlenebilmesi için ilk olarak, değişkenlerin yatay kesit bağımlılığının olup olmadığı Pesaran, Friedman ve Frees testleri yardımıyla incelenmiştir. Pesaran [27] test istatistiği $N > T$ durumunda kullanılmaktadır. Bu test yatay kesit kalıntıları arasındaki korelasyon katsayılarının toplamına dayandırılmaktadır. Test istatistiği $d = N(N-1)/2$ serbestlik derecesi ile ki-kare dağılımına sahiptir. Friedman [28] R testi Spearman'ın rank korelasyon katsayısına dayalı parametrik olmayan bir testtir. Test istatistiği (T-1) serbestlik derecesi ile asimtotik ki-kare dağılımına sahiptir. Panel boyutu için $T < N$ olması durumunda kullanılır. Frees Q testi ise Friedman test istatistiğinin hesaplanmasında kullanılan sıra korelasyon değerinin kareleri toplamına dayalı bir testtir [29]. Daha sonra, Pesaran [30] tarafından geliştirilen CADF (Cross-Sectionally Augmented Dickey Fuller) birim kök testi yardımıyla değişkenlerin durağanlık seviyeleri belirlenmiştir. Pesaran [30] CADF testi, bireysel serilerin birinci farkları ve gecikme düzeylerinin yatay kesit ortalamaları ile ADF regresyonunun genişletilmiş şeklidir. Son olarak, değişen varyans ve otokorelasyon varsayımlarının sağlanıp sağlanmadığına bakılarak varsayımlardan sapmalara dirençli Diriskol Kraay tahmincileri ile parametreler tahmin edilmiştir.

Panel veri analizlerinde kullanılan modelde yatay kesit bağımlılığı, değişen varyans ve otokorelasyon problemleri olması durumunda Driscoll-Kraay Tahmin edicisi kullanılmaktadır. Ayrıca, $T > N$ durumunda bile Driscoll-Kraay Tahmincisi, değişen varyans varlığında tutarlı, uzamsal ve dönemsel korelasyonun genel formlarında dirençli standart hatalar üretmektedir. Ayrıca dengesiz panel veri modellerinde de kullanılabilir [25].

3. Bulgular

Seriler arasında yatay kesit bağımlılığının (YKB) varlığı göz önünde bulundurulmadan analiz yapılması elde edilecek sonuçları önemli ölçüde etkilemektedir [31]. Ayrıca birim kök testleri seçilirken YKB'nin dikkate alınmaması, elde edilen analiz sonuçlarını sapmalı ve tutarsız hale getirecektir. Yatay kesit bağımlılığı panel veri modelinin her bir ülke/bölge vb. birimler için hesaplanan hata terimleri arasında korelasyonun varlığını ifade etmektedir [25]. Başka bir ifadeyle yatay kesit bağımlılığı ülkelerin birbirlerine bağımlı olması veya ülkelerden birine gelen bir şokun diğer ülkeleri etkilemesidir. Bu nedenle analize başlamadan önce, YKB'nin varlığının test edilmesi gerekmektedir. Birimler arası korelasyon testleri sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Birimler arası korelasyon testleri ve sonuçları

Test	Test İstatistiği	p-değeri
Pesaran	15.234	0.0000
Friedman	101.758	0.0000
Frees	9.603	Q dağılımı için kritik değer 0.10 için 0.4892 0.05 için 0.6860 0.01 için 1.1046

Tablo 1'de görüldüğü gibi, kullanılan üç test içinde "birimler arasında korelasyon yoktur" şeklindeki yokluk hipotezi reddedilerek modelde birimler arası korelasyon olduğu sonucuna varılmıştır. Değişkenlerde yatay kesit bağımlılığı olması durumunda yapılacak olan durağanlık sınamalarında ikinci nesil panel birim kök testlerinin kullanılması gerekmektedir. Bu çalışmada, değişkenlerde yatay kesit bağımlılığı (Tablo 1) olmasından dolayı Pesaran [30] tarafından geliştirilen CADF ikinci nesil birim kök testi kullanılmış ve sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. CADF testi sonuçları

Değişkenler	Düzye seviyesi		Birinci Fark	
	Z[t-bar]	p-değeri	Z[t-bar]	p-değeri
ET	2.205	0.986	-3.277	0.001
KKU	-1.420	0.078	-2.979	0.001
GSYH	0.216	0.585	-5.880	0.000

Tablo 2 incelendiğinde düzey seviyede $I(0)$, üç seri için de "birim kök içermektedir" şeklindeki yokluk hipotezi reddedilememektedir ($p > 0.05$). Bu da düzey seviyede durağan olmadıklarını göstermektedir. Seriler seviyelerinde durağan değilse, ilgili serilerin farkları alınarak durağan hale getirilir. Bu nedenle serilerin birinci farkları alınıp $I(1)$ CADF birim kök testi tekrar gerçekleştirilmiş ve üç değişkenin seviyelerinde $I(0)$ durağan olmadıkları ancak birinci dereceden farkları $I(1)$ alındığında durağan hale geldikleri görülmüştür ($p < 0.05$). Çalışmada ele alınan modelde ekonometrik varsayımlar olan otokorelasyon (Durbin-Watson: 0.561, Baltagi-Wu LBI: 0.894) ve değişen varyans (ki-kare: 545.53, p: 0.000) sorunları tespit edilmiştir. Tahmin edilen modelde, varsayımlardan sapmalar olduğu görülmüştür. Bu durum, hata terimlerinin varyans-kovaryans matrisini birim matris olmaktan çıkarmaktadır. Bu nedenle, hata terimine ilişkin yapılan varsayımlardan sapmalara dirençli tahminler veren Driscoll-Kraay tahmincisi kullanılmıştır. Driscoll-Kraay tahmin yöntemiyle elde edilen sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Driscoll-Kraay tahmin sonuçları

	Driscoll-Kraay regresyon modeli			
	Katsayı	Standart Hata	t değeri	p değeri
KKU	0.224	0.037	6.03	0.000
GSYH	0.616	0.026	22.97	0.000
Cons	0.661	0.099	6.66	0.000
F(2,10)	8402,49			0.000
R ²	0.919			

Tablo 3'te yer alan tahmin sonuçları incelendiğinde 20 OECD ülkesinin 2006-2016 dönemleri arasındaki veriler kullanılarak oluşturulan modelde yer alan, kağıt ve kağıt ürünleri üretimi, gayri safi yurt içi hasıla ve model sabitine ait parametrelerin %95 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, modelin kağıt ve kağıt ürünleri üretimi ve gayri safi yurt içi hasıla değişkenleri, elektrik tüketimi değişkenini yaklaşık olarak %92 oranında açıklamaktadır. Kağıt ve kağıt ürünleri üretimindeki %1'lik bir artış elektrik tüketiminde %0.22, gayri safi yurt içi hasıladaki %1'lik bir artış ise elektrik tüketiminde yaklaşık olarak %0.62'lik bir artışa neden olmaktadır.

4. Tartışma ve Sonuç

Son yıllarda, küreselleşmeyle birlikte elektrik enerjisi tüketimi ekonomik kalkınmanın en önemli girdilerinden biri haline gelmiştir. Günlük yaşamda çok yoğun bir şekilde kullanılan ve üretim ve tüketim gibi ekonomik faaliyetlerle yakın ilişkisi olan elektrik enerjisi ülkelerin ekonomik ve sosyal gelişmelerinin sağlanmasında, ekonomik büyüme ve yaşam standartlarının yükseltilmesinde önemli bir role sahiptir. Ülkelerin elektrik kullanımı nüfus, sosyal ve ekonomik gelişme düzeyi, sanayileşme ve kentleşme seviyesi, teknolojik gelişmişlik gibi pek çok sosyo-ekonomik faktöre bağlı olarak şekillenmektedir. Üretim sürecine katılmakta ve ülkelerin milli hasılları arttıkça, ekonomik hayatın vazgeçilmez bir parçası olan elektrik enerjisi tüketimleri artmaktadır. Bununla birlikte kağıt sektörü de ekonomik büyümeye son derece duyarlıdır. Dünyada kağıt üretimi ve tüketimi gelişen teknoloji ve kağıdın kullanım alanının genişlemesi ile her geçen gün artmaktadır. Bu çalışmada 2006-2016 dönemine ait 20 OECD ülkesi için kağıt ve kağıt ürünleri üretimi ve gayri safi yurt içi hasıla ile elektrik enerjisi tüketimi arasındaki ilişki incelenmiştir. Analiz için modele bağımlı değişken olarak, elektrik enerjisi tüketimi, bağımsız değişken olarak, kağıt ve kağıt ürünleri üretimi ve gayri safi yurt içi hasıla değişkenleri alınmıştır. Panel veri analizlerinde uygun tahmin yöntemini belirlemek için ekonometrik varsayım testleri olan yatay kesit bağımlılığı, değişen varyans ve otokorelasyon testleri yapılmıştır. Elde edilen test sonuçlarına göre üç varsayımdan da sapmanın olduğu görülmüştür. Modele bu varsayımların üçünden de sapmaya dirençli olan Driscoll-Kraay tahmin edicisi uygulanmıştır. Analiz sonucuna göre kağıt ve kağıt ürünleri üretiminde meydana gelecek %1'lik bir artış elektrik enerjisi tüketimini %0.22 oranında, kişi başı gayri safi yurt içi hasıladaki yüzde 1'lik bir artış elektrik tüketiminde yaklaşık olarak %0.62 dolayında arttırdığı bulgusuna ulaşılmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar, ulusal ve uluslararası literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında, elektrik enerjisi tüketimi ve ekonomik büyüme arasında ilişki bulunması açısından paralellik göstermektedir. Elektrik tüketimi ve ekonomik büyüme arasında güçlü bir ilişki olması enerjinin ekonomiye bağımlı olduğunu göstermektedir.

Üretimin her sektöründe elektrik tüketimini arttıran ekonomik büyüme, toplumun yaşam standartlarının yükselmesini sağlamakta ve bireylerin hayatlarında da elektrik tüketimini vazgeçilmez kılmaktadır. Ülkelerin sanayileşme süreçlerinin tamamlanmasında da elektrik enerjisinin yeri tartışılmazdır.

Çalışmada ele alınan ülke grubunun elektrik enerjisine bağımlı oldukları gözönünde bulundurulursa, bu ülkelerin ekonomi ve enerji politikalarında bazı değişiklikler yapmaları gerekmektedir. Ayrıca konut ve sanayi sektöründe enerji tasarrufuna gidilmesi ile enerjiyi daha az kullanan ve ekonomik büyümeyi aynı ölçüde etkileyen sektörlerin teşvik edilmesi gerekmektedir.

Ek olarak, bu çalışmada kağıt ve kağıt ürünleri üretiminin de elektrik enerjisi tüketimine etkisinin de incelenmesi ile literatüre mütevazı bir katkı sağlamaktadır. Yoğun enerji kullanan kağıt sektörünün elektrik enerjisinden kaynaklanan maliyetin azaltılması doğrultusunda belli indirimlerin sağlanması gerekmektedir. Enerji ödemelerinde en büyük paya sahip olan elektrik enerjisinin tasarrufu için önlemler alınmalıdır. Ayrıca 1 ton atık kağıt dönüşümü ile 4.100 kwh elektrik enerjisi tasarrufu sağlanabildiği dikkate alınarak atık kağıtların geri dönüşüme kazandırılmalıdır.

Kaynakça

- [1] Tunalı, H., Ulubaş, M.A. 2017. Elektrik Enerjisi Tüketimi ve Ekonomik Büyüme Arasındaki İlişki: G7 Ülkeleri Üzerine Bir Uygulama (1970-2015). Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Meslek Yüksekokulu Dergisi, 20 (1), 1-13.
- [2] Ersoy, A.Y. 2010. Ekonomik Büyüme Bağlamında Enerji Tüketimi. Akademik Bakış Dergisi, 20(1), 1-11.
- [3] Kapusuzoglu, A., Karan, M. B. 2010. Gelişmekte Olan Ülkelerde Elektrik Tüketimi ile Gayri Safi Yurt İçi Hasıla (GSYİH) Arasındaki Eş-Bütünleşme ve Nedensellik İlişkisinin Analizi: Türkiye Üzerine Ampirik Bir Çalışma. Business & Economics Research Journal, 1(3), 57-68.
- [4] İsmiç, B. 2015. Gelişmekte Olan Ülkelerde Elektrik Tüketimi. Ekonomik Büyüme ve Nüfus İlişkisi. Çankırı Karatekin Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 5(1), 1-16.
- [5] Şirin, Y. N., Denizli, A. E. 2009. Elektrik Sektöründe Özelleştirmeye Genel Bir Bakış ve Öneriler. Ege Bölgesi Enerji Forumu 12-13 Ekim 2009.
- [6] Atik, C., Ok, K. 2017. Türkiye'de Kâğıt Üretimi ve Sürdürülebilir Kalkınma. doi: 10.13140/rg.2.2.32294.93761
- [7] Çevik, B. 2016. Kağıt ve Kağıt Ürünleri Sektörü, Türkiye İş Bankası İktisadi Araştırmalar Bölümü Raporu, 33.

- [8] Ghaderi, S.F., Azadeh, A., Mohammadzadeh, S. 2006. Modeling and Forecasting Electricity Demand for Majoreconomic ectors in Iran. *Information Technology Journal*, 5(2), 260-266.
- [9] Saatçi, M., Dumrul, Y. 2013. Elektrik tüketimi ve ekonomik büyüme ilişkisinin dinamik bir analizi: Türkiye örneği. *Uludağ Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 32(2), 1-24.
- [10] Altıntaş, H., Mercan, M. 2015. Elektrik Tüketimi ve Ekonomik Büyüme İlişkisi: G-11 Ülkeleri Örneğinde Panel Eşbütünleşme ve Nedensellik Uygulaması. *TISK Academy/TISK Akademi*, 10(20), 319-347.
- [11] Ergün, S., Polat, M. A. 2015. OECD ülkelerinde CO2 emisyonu, elektrik tüketimi ve büyüme ilişkisi. *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, (45), 115.
- [12] Karanfil, F., Li, Y. 2015. Electricity consumption and economic growth: exploring panel-specific differences. *Energy Policy*, 82, 264-277.
- [13] Eren, M. V., Polat, M. A., Aydın, H. İ. 2016. Türkiye’de yapısal kırılmalı testlerle elektrik tüketimi ve ekonomik büyüme arasındaki ilişkinin analizi. *Akademik Bakış Uluslararası Hakemli Sosyal Bilimler Dergisi*, (56), 275-289.
- [14] Salahuddin, M., Alam, K. 2016. Information and Communication Technology, electricity consumption and economic growth in OECD countries: A panel data analysis. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 76, 185-193.
- [15] Bah, M.M., Azam, M. 2017. Investigating the relationship between electricity consumption and economic growth: Evidence from South Africa. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 531-537.
- [16] Öncel, A., Kırca, M., İnal, V. 2017. Elektrik Tüketimi ve Ekonomik Büyüme İlişkisi: OECD Ülkelerine Yönelik Zamanla Değişen Panel Nedensellik Analizi. *Maliye Dergisi*, 173(1), 398-420.
- [17] Yenilmez, F., Erdem, M.S. 2018. Türkiye ve Avrupa Birliği’nde Ekonomik Büyüme ile Enerji Tüketimi Arasındaki İlişki: Toda-Yamamoto Nedensellik Testi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 19(1), 71-95.
- [18] Yıldırım, C., Dağdemir, Ö. 2018. Türkiye’de ekonomik büyüme ve elektrik tüketimi ilişkisi. *Sakarya İktisat Dergisi*, 7(4), 57-76.
- [19] Zhang, C., Zhou, K., Yang, S., Shao, Z. 2017. On electricity consumption and economic growth in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 353-368.
- [20] Koç, S., Saidmurodov, S. 2018. Orta Asya Ülkelerinde Elektrik Enerjisi, Doğrudan Yabancı Yatırımı ve Ekonomik Büyüme İlişkisi. *Ege Academic Review*, 18(2).
- [21] Borger, B.D., Buongiorno J. 1985. Productivity Growth in The Paper and Paperboard Industries: a Variable Cost Function Approach. *Canadian Journal of Forest Research*, 15(6), 1013-1020.
- [22] Giraldo, L., Hyman, B. 1996. An Energy Process-step Model for Manufacturing Paper and Paperboard. *Energy*, 21(7-8), 667-681.
- [23] Costanza, R., Ruth, M. 1998. Using Dynamic Modeling to Scope Environmental Problems and Build Consensus. *Environmental management*, 22(2), 183-195.
- [24] Chas-Amil, M.L., Buongiorno, J. 2000. The demand for Paper and Paperboard: Econometric Models for the European Union. *Applied Economics*, 32(8), 987-999.
- [25] Tatoğlu, F.Y. 2012. Panel veri ekonometrisi. *Beta Yayınevi, İstanbul-Türkiye*, 334s.
- [26] Hsiao, C. (2014). *Analysis of panel data* (No. 54). Cambridge university press.
- [27] Pesaran, M. H. 2004. General diagnostic tests for cross section dependence in panels.
- [28] Friedman, M. 1937. The use of ranks to avoid the assumption of normality implicit in the analysis of variance. *Journal of the american statistical association*, 32(200), 675-701.
- [29] Güriş, S. 2015. *Stata ile panel veri modelleri*. Der yayınevi.
- [30] Pesaran, M.H. 2007. A Simple Panel Unit Root Test in The Presence of Cross-section Dependence. *Journal of Applied Econometrics*, 22(2), 265-312.
- [31] Breusch, T.S., Pagan, A.R. 1980. The Lagrange Multiplier Test and its Applications to Model Specification in Econometrics. *The Review of Economic Studies*, 47(1), 239-253.

Yeşil Yeni Düzen ve Yeşil Büyüme Bağlamında Kayseri, Sakarya, Hatay ve Samsun Örnekleri

Kübra YILDIRIM ÖZCAN*¹ 

¹Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Şehir ve Bölge Planlama Bölümü, 06010, Ankara

(Alınış / Received: 07.02.2019, Kabul / Accepted: 10.10.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

Yeşil yeni düzen,
Yeşil büyüme,
Yeşil işler

Özet: Küreselleşme ile birlikte artan sanayileşme faaliyetleri sonucunda, kaynakların tükenmesi, çevre sorunları ve bazı iş alanlarının yok olması gibi meydana gelen olumsuzluklar karşısında birtakım önlemlerin alınması önemli hale gelmiştir. Bu da, literatürde de sıkça yer alan sürdürülebilirlik, yeşil yeni düzen (green new deal), yeşil ekonomik büyüme (green economic growth), insana yakışır işler (decent works) ve yeşil işler (green jobs) gibi kavramların ön plana çıkmasını sağlamıştır. Bu doğrultuda, Avrupa Birliği Komisyonu, üye ülkeler ile birlikte Avrupa Birliği Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri'ni oluşturmuştur. Bu hedefler 17 tane olup; bunlardan bir tanesi de 'İnsana Yakışır İş ve Ekonomik Büyüme'dir. Bu bağlamda çalışma içerisinde, öncelikle kavramsal çerçeve ortaya konulmuş; daha sonra Dünyadaki ve Ülkemizdeki yeşil yeni düzen, yeşil büyüme ve yeşil işlere ilişkin gerçekleştirilen faaliyetler ve örnekler incelenmiştir. Buradan hareketle, Kayseri, Samsun, Hatay ve Sakarya Büyükşehir Belediyeleri ile yüz yüze görüşmeler yapılmış ve elde edilen verilerle şehirler kendi aralarında karşılaştırılırken; OECD Yeşil Büyüme Göstergelerine ilişkin olarak Ülkemizdeki her ilde veri bulunmaması sebebiyle Ülke bazında Türkiye ve OECD Ülkeleri olarak karşılaştırma ve değerlendirme yapılmıştır. Sonuç olarak, kentsel sürdürülebilirliğin sağlanabilmesi ve özellikle Ülkemizde henüz yeni olan yeşil büyüme ve yeşil işler konularında gelişme elde edilmesi amacıyla yeşil büyüme eylem planlarının hazırlanması ve uygulanması gerekmektedir.

The Cases of Kayseri, Sakarya, Hatay and Samsun Provinces in The Context of Green New Deal and Green Growth

Keywords

Green new deal,
Green growth,
Green jobs

Abstract: As a result of increasing industrialization activities with globalization, It has become important to take some measures against the occurring negativities such as depletion of resources, environmental problems and the disappearance of some business areas. And this has provided the concepts such as sustainability, green new order, green economic growth, decent and green jobs which are frequently used in the literature, to come to the forefront. In this respect, the European Commission established the European Union Sustainable Development Goals together with the member states. There are 17 goals and one of these is Decent Work and Economic Growth. In this context, in the study, first of all, conceptual framework is presented; then, regarding with the green new deal, green growth and green jobs in the world and in our country, the carried out activities and examples are examined. Thus, face-to-face interviews were made with Kayseri, Samsun, Hatay and Sakarya Metropolitan Municipalities and the obtained data were evaluated by comparing amongst themselves and due to the lack of data about OECD Green Growth Indicators in every province in Turkey, comparisons and evaluations were made at country level between Turkey and OECD Countries. As a result, in order to achieve urban sustainability and to achieve improvement in green growth and green jobs, which are new in our country, green growth action plans need to be prepared and implemented.

1. Giriş

Dünya üzerinde yaşanan büyük ekonomik krizlerden bir tanesi 2008 yılında yaşanan ekonomik krizdir. Bu krize bir tepki olarak yeni bir düzen arayışı söz konusu olmuştur. Günümüzde literatürde yerini alan yeni kavramlardan bir tanesi de Yeşil Yeni Düzen (The Green New Deal) olup; bu kavram temelde bakıldığında ekonomimizi, iklimi, çevremizi ve sosyal adaleti etkileyen krizleri sona erdirmek için kapsamlı bir stratejidir [1]. Yeşil Yeni Düzen, ekolojik, ekonomik ve toplumsal krizler karşısında tasarlanmış bir politika seti, geliştirilen yeni bir düzen arama ve yaratma çabasıdır. Yeşil Yeni Düzen, yatırımlarla ekonomiyi tekrar canlandırarak; istihdam yaratmayı ve çeşitli düzenlemelerle de düşük karbon ekonomisini oluşturmayı amaçlamaktadır. Kısaca Yeşil Yeni Düzen, kaynakların doğa ve insan refahı için kullanılmasını savunmaktadır [2].

Yeşil Yeni Düzen'in amaçları; dünya ekonomisi canlandırmak, istihdam fırsatları yaratmak ve kırılgan grupları korumak, karbon bağımlılığını, ekosistemin bozulmasını ve su kıtlığını azaltmak ve Binyıl Kalkınma hedefine ek olarak 2025 yılına kadar dünyadaki aşırı yoksulluğun sona erdirmektir [3,4].

Dünya üzerindeki birçok ülke artık yeni bir düzenin arayışı ile GSYH'nın bir kısmını yeşil yatırımlar için kullanmakta ve böylece yeşil büyümeye ve yeşil ekonomiye katkıda bulunurken aynı zamanda yeni yeşil istihdam ve iş alanlarının oluşmasında da oynamaktadırlar. Literatüre bakıldığında bu tarz yeni düzen arayışına yönelik bir çabanın 1930'lu yıllarda Roosevelt'in Yeni Düzeni olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu doğrultuda ise, Yeşil Yeni Düzen ile birlikte Yeşil Büyüme (Green Growth), Yeşil Ekonomi (Green Economy), Yeşil İşler (Green Jobs) ve Yeşil Yakalı İşçiler (Green Collar Workers) gibi kavramlar da günümüzde literatürde yer almaya başlamıştır.

Bu noktada kentsel yeşil büyüme, düşük hava kirliliği ve CO2 emisyonları, su, enerji ve gelişmemiş topraklar dahil üzere doğal kaynakların düşük tüketimi ve ekolojik hizmetlerin korunması gibi çevresel etkileri azaltan kentsel etkinlikler yoluyla ekonomik büyümeyi ve gelişmeyi desteklemektedir. Bu noktada kentsel politika yapıcılar, yerel çevre kalitesini iyileştirmek ve küresel çevre sorunlarını ele almakla birlikte, iş yaratmak ve firmalar ile yatırımları cezbetmek için yeşil büyümeyi bir fırsat olarak görmeye başlamışlardır [5].

1.1. Yeşil Yeni Düzen ve Yeşil Ekonomik Büyüme

Yeşil yeni düzen çerçevesinde yeşil ekonomi kavramı da giderek yaygınlaşmıştır. Sektörel olarak bakıldığında; arıtma tesislerinin ve ekolojik mimari yapıların yapılması, bozulan doğal alanların onarımı ve rehabilitasyonu, ağaçlandırma, su ve enerji tasarrufunun sağlanması için sistemlerin oluşturulması, kaynak tüketiminin azaltıldığı akıllı

sistem ve yapıların inşa edilmesi, sera gazı emisyonlarının azaltılması amacıyla motorsuz ulaşım seçenekleri olarak yaya ve bisiklet yollarının oluşturulması ya da raylı veya elektrikli toplu taşıma sistemlerinin geliştirilmesi gibi sektörel uygulamalar yeşil ekonomi içerisinde yer almaktadır [6].

Yeşil Ekonomi, sürdürülebilir üretime ve daha temiz teknolojilere yapılan yatırımların sosyal adalet, sosyal koruma ve düzgün işlerin temel ilkeleri tarafından şekillendirildiği ekonomidir [7]. UNEP, yeşil ekonomiyi ekolojik kısıtları ve çevresel riskleri önemli ölçüde azaltırken insan refahını ve sosyal eşitliği arttıran bir ekonomi olarak tanımlamaktadır. En basit ifadeyle, yeşil bir ekonomi kaynak verimli, toplumsal açıdan kapsayıcı ve düşük karbonlu, bir ekonomi olarak düşünülebilir. Yeşil bir ekonomide gelir ve istihdamdaki artış, özel sektör ve kamu yatırımları tarafından karbon emisyonları ve kirliliği azaltacak, ekosistem hizmetleri ile biyoçeşitliliğin kaybolmasını önleyecek ve enerji ve kaynak verimliliğini arttıracak şekilde yönlendirilmelidir. Hedeflenen kamu harcamaları, politika reformları ve düzenleme değişiklikleri tarafından bu yatırımlar, katalize edilmeli ve desteklenmelidir [8].

Yeşil Ekonomi İlkeleri; demokrasiyi teşvik etmek, ülkeler arasında ve içinde eşitlik sunmak, işçilerin ve sendikaların haklarına saygı duymak, geleneksel işleri dönüştürerek yeni yeşil ve düzgün işler oluşturmak, gençlerin, kadınların, fakir ve düşük vasıflı işçilerin dahil edilmesini ve katılmasını sağlamak, reel ekonomiye dayanmak ve spekülasyonu azaltmak, işçilik maliyetlerini azaltmak yerine, malzemelerin verimliliğini teşvik etmek, yeşil ekonomi politikaları konusunda sosyal diyalogu geliştirerek, sosyal koruma planlarını da içeren değişiklikten etkilenebilecek işçi ve toplumlar için adil bir geçiş sağlamak, su, gıda, konut, enerji, arazi, sağlık, eğitim, ulaşım ve kültüre evrensel erişim de dahil olmak üzere sosyal amaçları ve uzun vadede insan ihtiyaçlarının karşılanmasını yerine getirmek, doğal kaynakların etkin kullanımını teşvik etmek, yenilenebilir kaynaklara öncelik vermek, sosyal ve çevresel maliyetleri, yaşam döngüsü analizlerini içselleştirmek ve sıfır karbon ile sıfır atığı hedeflemektir. [7].

Yeşil ekonomiye geçişte uzun vadeli yatırımcılar tarafından kontrol edilen, kamu finans kurumları, kalkınma bankaları, egemen servet fonlarının yanı sıra bazı emeklilik fonları ve sigorta fonları gibi konsantre havuz varlıkları ekonomiyi dönüştürmek için gerekmektedir. Yine de, yeşil bir ekonomiye dönüşümü başlatmak için kamu finansmanı gereklidir. Hükümetlerinin sermaye piyasalarından borçlanma kabiliyetinin kısıtlandığı, vergi gelirlerine dayalı kamu finansmanının olduğu ülkelerde sübvansiyon ve vergilendirme politikaları reformu yeşil yatırımlar için mali alan açmak amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, küresel düzeyde büyük yeşil finans mekanizmalarının ortaya çıkmasına ihtiyaç

duyulmaktadır. Bunun yanı sıra, küresel doğal sermayeyi korumak ve sürdürülebilir hale getirebilmek için ek finansman mekanizmalarına, ihtiyaç duyulacaktır. Bu mekanizmalara ek olarak, uluslararası ve ulusal düzeydeki finans kurumlarının geliştirilmesi, yeşil ekonominin desteklenmesinde anahtar rol oynayacaktır [8].

Yeşil altyapı bankaları ise, piyasa başarısızlıklarını ve sınırlı pazar büyüklüğü sorununu çözmeye yardımcı olabilir. Bu kalkınma bankaları, finansları birleştirmek ve ulusal veya yerel düzeyde atık altyapısı veya su arıtımı gibi projeler için kaynak dağıtmak amacıyla hizmet etmektedir. İngiltere tarafından kurulan Yeşil Yatırım Bankası (UK-Green Investment Bank) gibi kalkınma bankaları da teknik yardım veya uzatılmış kredi geri ödeme süresi gibi mali yararlar sağlayabilmektedir [5]. İngiltere Yeşil Yatırım Bankası (UK-Green Investment Bank), dünyada türündeki ilk banka türüdür. İngiltere Hükümeti tarafından oluşturulan Banka, kamu fonlarıyla aktif hale gelmiştir [9]. Görüldüğü üzere yeşil büyüme noktasında birçok kentsel, ulusal ve uluslararası aktör bulunmaktadır. Bunlara, Yeşil Mali Komisyonu ve Küresel Yeşil Büyüme Enstitüsü gibi örnekler verilebilir.

Yeşil Mali Komisyonu (The Green Fiscal Commission), bağımsız bir organ olup; herhangi bir siyasi partiye veya hükümete bağlı bir kuruluş değildir. Üyeleri iş dünyasından, üniversitelerden, İngiltere'nin üç ana siyasi partisinden, hem Westminster Sarayı'ndan (Houses of Parliament), hem de tüketici ve çevre örgütlerinden gelmektedir. Komisyonun başlıca hedeflerinden biri, önemli bir yeşil vergi değişiminin sosyal, çevresel ve ekonomik etkilerini değerlendirmektir. Öyle ki; İngiltere'nin vergi gelirlerinin yüzde 15-20'si 2020 yılına kadar çevre vergilerinden gelmektedir [10].

Küresel Yeşil Büyüme Enstitüsü (The Global Green Growth Institute), gelişmekte olan ülkeler ve oluşmakta olan ekonomilerde güçlü, kapsayıcı ve sürdürülebilir ekonomik büyümeyi desteklemek ve teşvik etmek üzere kurulmuş, antlaşmaya dayalı uluslararası, hükümetler arası bir organizasyondur. 2012'de Sürdürülebilir Kalkınma Konulu Rio + 20 Birleşmiş Milletler Konferansı'nda kurulan Küresel Yeşil Büyüme Enstitüsü, toplumsal kapsayıcılık ve çevresel sürdürülebilirlik ilkelerine dayanan yeni bir ekonomik büyüme modeline - yeşil büyümeye - geçişi hızlandırıyor. Küresel Yeşil Büyüme Enstitüsü üyeliği, Enstitü'nün kuruluş amaçlarını ve hedeflerini onaylayan Birleşmiş Milletler'e üye tüm ülkelere açıktır. Ayrıca, bölgesel entegrasyon organizasyonları Küresel Yeşil Büyüme Enstitüsü üyeliğine uygundur. Küresel Yeşil Büyüme Enstitüsü'nün yönetim yapısı, bir meclis, bir konsey ve enstitüden oluşmaktadır. Küresel Yeşil Büyüme Enstitüsü'nün iki temel faaliyeti vardır. Bunlardan ilki, ülkelerin Yeşil Büyüme Planlamaları ve Uygulamalarıdır. Bu kapsamda, Enstitü uzmanları iş ortağı olan

hükümetlerle ülkelerin kalkınma hedefleri doğrultusunda yeşil büyüme fırsatlarını keşfetmek için çalışmaktadır. Bu tür fırsatlar yoluyla oluşturulan özel projeler, ülke ortaklarıyla birlikte analiz edilmekte, geliştirilmekte ve uygulanmaktadır. Küresel Yeşil Büyüme Enstitüsü farklı ülkelerde programlar yürütmektedir. Enstitü'nün ikinci temel faaliyeti ise; Yatırım ve Politika Çözümleridir. Bu faaliyet alanı içerisinde; son teknoloji, politika ile ilgili bilgi ürünlerini ve hizmetlerini üretmeye ve yeşil büyüme için çalışan pazarların oluşturulması amacıyla etkin bir çevre yaratmaya odaklanılmıştır. Yeşil büyüme konusunda daha geniş bir küresel diyaloga katkıda bulunmak amacıyla hizmetler sağlanmakta ve ülke programları için teknik bilgi birikimi sağlayarak; Enstitü'nün ülke içi çalışması desteklenmektedir [11].

1.2.Düzen İş, Yeşil İş Ve Yeşil Yakalı İşçi Kavramları

Birleşmiş Milletler Sürdürülebilir Kalkınma Konferansı'nda (Rio+20) yeşil ekonominin, atıkları azaltacağı, kaynakların daha etkin kullanımını sağlayacağı, doğal kaynakların sürdürülebilir şekilde yönetilmesine ilişkin becerileri geliştireceği belirtilirken; bunlara ek olarak, yeşil ekonominin sürdürülebilir kalkınma ve yoksulluğun ortadan kaldırılması konularında en önemli araçlardan biri olarak görüldüğü ifade edilmektedir. Ayrıca, hükümetlerin yeşil ekonomi politikalarının desteklenmesi için özel sektör katkısının sağlanmasının teşvik edilerek; sürdürülebilir kalkınma girişimlerinin desteklenmesi gerekliliğine vurgu yapılmaktadır. Bu bağlamda, yeşil iş imkânları ve gerekli beceriler çerçevesinde herkese düzgün iş ve istihdam oluşturulması amacıyla bilgi ve tecrübenin paylaşılması ve ilgili verilerin ulusal ekonomi ve istihdam politikaları ile bütünleştirilmesinin önem arz ettiği de yine açıkça ifade edilmektedir [12]. Dolayısıyla, ilerleyen yıllarda yeşil ekonomiye geçişte yeni yeşil iş kollarının oluşması ve bunların düzgün iş kolları olarak sürdürülebilirliklerinin sağlanması ve işsizlik oranlarının azaltılması, ülkelerin ve bölgelerin ekonomik kalkınmasında etkili olacaktır.

Yeşil işler, sadece yeşil değil aynı zamanda düzgün işler olmalıdır. Çünkü, Tablo 1'de de görüldüğü üzere bazı yeşil işler düzgün işler olmayabilir. Yani bu işler; verimli, yeterli gelir ve sosyal koruma sağlayan, işçilerin haklarına saygılı ve hayatlarını etkileyecek kararlarda işçilere söz hakkı veren işler olmalıdır. Çünkü yeşil işler, ekonomik faaliyetin olumsuz çevresel etkilerini önemli ölçüde azaltan ve sonuçta sürdürülebilir işletmelere ve ekonomilere yol açmakta olan düzgün işlerdir [13]. Ayrıca düzgün bir iş, güvenli çalışma, adil ücret, işçi haklarına saygı ve sosyal koruma sağlamaktadır [7].

Tablo 1. Yeşil ve Düzgün İşlere Örnekler [14]

Yeşil ve Düzgün İşler	Düzgün Ancak Yeşil Olmayan İşler
Yeşil Mimarlar Sendikalaşmış güneş enerjisi işleri	Havayollarında çalışan pilotlar Sendikalaşmış otomobil üretim işçileri
Yeşil Ancak Düzgün Olmayan İşler	Ne Yeşil Ne de Düzgün İşler
Yeterli mesleki güvenlik olmaksızın elektronik cihazların geri dönüşümü işleri	Afrika ve Latin Amerika'daki kesme çiçek sanayisinde çalışan işçiler

Bir **yeşil iş**, firmaların ve ekonomik sektörlerin çevresel etkilerini azaltarak; sürdürülebilir seviyelere indirir ve üretime dahil olan herkese düzgün iş ve yaşam koşulları sağlarken, işçilerin haklarına saygı duyulmasını da sağlamaktadır. Yeşil işler, yalnızca insanların yeşil olarak gördüğü geleneksel işler değildir; güneş panelleri yapmak, rüzgar tribünleri üretmek, su tasarrufu ve sürdürülebilir ormancılık gibi alanlardaki işleri de kapsamaktadır. Bu işler ayrıca, inşaat ve toplu taşıma sektörlerinde ilgili işlerin yenilenmesini ve tüm endüstrileri destekleyen hizmetler ile birlikte üretim tesislerinde enerji verimliliğine ilişkin gelişimlerde bulunmayı da içermektedir [7]. Görüldüğü üzere yeşil işler ve yeşil yakalı çalışanlar kavramları üzerine bugün literatürde birçok farklı kavramsal tanım bulunmaktadır. UNEP, ILO, IOE ve ITUC'un 2008 yılında yayınladığı rapora göre yeşil işler; firmaların ve ekonomik sektörlerin çevresel etkilerini azaltarak; daha sürdürülebilir seviyelere getirmektedir. Rapor, yeşil işleri; çevrenin kalitesini korumaya ya da

çevrenin kalitesini yeniden kazandırmaya katkıda bulunan tarım, sanayi, hizmetler ve yönetim sektörlerindeki işler olarak tanımlamaktadır. **Yeşil işler**, enerji temininden geri dönüşüme, tarımdan ulaştırma inşaatına kadar birçok sektörel alanda bulunmaktadır. Bu işler, yüksek verimlilik stratejileri aracılığıyla enerji, hammadde ve su tüketiminin azaltılmasında, atık ve kirliliğinin bütün çeşitlerinin azaltılmasında ve bunlardan kaçınmada, ekosistemlerin ve biyolojik çeşitliliğinin korunmasında ve yeniden kazandırılmasında, sera gazı ve gaz emisyonlarının azaltılmasında ve ekonomiyi de-karbonize etme hususunda yardımcı olmaktadır [14]. Buradan hareketle, **yeşil yakalı işler** ise; çevre mühendisliği, ekolojik turizm danışmanlığı, çevre ve enerji hukuku uzmanlığı, yenilenebilir enerji mühendisliği, ekolojik bina tasarımcılığı, organik tarım mühendisliği, yenilenebilir enerji danışmanlığı, rüzgar enerjisi teknikliği vb. meslekler olarak değerlendirilebilir [15]. Örneğin, rüzgar enerjisi sektöründe meslekler başlangıç seviyesindeki inşaat işçisinden uzman mühendislere kadar çeşitlenebilmektedir. Rüzgar enerjisi meslekleri ise; çevre, enerji mühendisleri, demir çelik işçileri, metal levha işçisi, makinistler, taşıt müşavirleri, elektrikli cihaz montajcıları, inşaat ekipmanları operatörleri, endüstriyel kamyon şoförleri, endüstriyel üretim müdürleri, işletmeciler ve bakım teknisyenleri olarak sayılabilir [16]. Yeşil işlerin günümüze kadar olan ve gelecekteki potansiyeli Tablo 2'de gösterilmektedir.

Tablo 2. Yeşil İşlerin Günümüze Kadar Olan Gelişimi ve Gelecekteki Potansiyeli [14]

SEKTÖR	Alt Sektör	Yeşillenme Potansiyeli	Yeşil İşlerin Günümüze Kadar Olan Gelişimi	Yeşil İşlerin Uzun Vadedeki Potansiyeli
ENERJİ	Yenilenebilir Enerjiler	Mükemmel	İyi	Mükemmel
	Karbon Yakalama ve Depolama	Orta	Yok	Bilinmiyor
	Çelik	İyi	Orta	Orta
	Alüminyum	İyi	Orta	Orta
SANAYİ	Çimento	Orta	Orta	Orta
	Kağıt Hamuru ve Kağıt	İyi	Orta	İyi
	Geri Dönüşüm	Mükemmel	İyi	Mükemmel
	Yakıt Tasarruflu Otomobiller	Ortadan iyiye	Sınırlı	İyi
ULAŞIM	Toplu Taşıma	Mükemmel	Sınırlı	Mükemmel
	Demiryolu	Mükemmel	Olumsuz	Mükemmel
	Havacılık	Sınırlı	Sınırlı	Sınırlı
	Yeşil Binalar	Mükemmel	Sınırlı	Mükemmel
BİNALAR	Yenileme	Mükemmel	Sınırlı	Mükemmel
	Aydınlatma	Mükemmel	İyi	Mükemmel
	Verimli Ekipman ve Aletler	Mükemmel	Orta	Mükemmel
TARIM	Küçük Ölçekli Sürdürülebilir Tarım	Mükemmel	Olumsuz	Mükemmel
	Organik Tarım	Mükemmel	Sınırlı	İyiden mükemmele
	Çevresel Hizmetler	İyi	Sınırlı	Bilinmiyor
	Yeniden	İyi	Sınırlı	İyi
ORMANCILIK	Ağaçlandırma/Ormanlaştırma	Mükemmel	Sınırlı	İyiden mükemmele
	Tarımsal Ormancılık	İyiden mükemmele	Sınırlı	İyiden mükemmele
	Sürdürülebilir Ormancılık Yönetimi	Mükemmel	İyi	Mükemmel

Günümüzde mevcut olan ve gelecekteki yeşil işler ağırlıklı olarak enerji kullanımı ve hammaddelerin geri kazanımı ile doğrudan ilişkili olan enerji verimliliğinde, özellikle inşaat sektöründe (yenileme), aynı zamanda sanayi ve ulaşımda iyileştirmeler, yenilenebilir enerji, hareketlilik: toplu taşıma, geri dönüşüm ve tekrar kullanma, doğal kaynakların sürdürülebilir kullanımı: tarım, ormancılık ve balıkçılık ve çevresel hizmetler sektörlerinde yoğunlaşmaktadırlar [17]. Ancak yeşil iş alanları giderek çeşitlenmekte ve yeni iş kolları ile meslekler için yeni tanımlamalar geliştirilmektedir. Örneğin; yeşil pazarlamacılar için yeşil ürün ve hizmetleri pazarlamak amacıyla yöntemler oluşturan ve uygulayan kişiler şeklinde bir tanım geliştirilmiştir [18]. Çünkü geniş bir kavramsal perspektiften bakıldığında ise, istihdam, ekonominin sürdürülebilirliğe doğru yönelmesi nedeniyle en az dört yoldan etkilenecektir. İlk olarak, bazı durumlarda ek işler yaratılacaktır. (Mevcut üretim ekipmanlarına kirlilik kontrol cihazları üretiminin eklenmesi gibi) İkinci olarak, bazı istihdam diğerlerinin yerini alacaktır. (Fosil yakıtlardan yenilenebilir enerjilere geçişte olduğu gibi ya da kamyon imalatından demiryolu araç imalatına ya da atık depolama ve atık yakmadan geri dönüşüme olduğu gibi) Üçüncü olarak, bazı işler doğrudan değiştirilmeksizin ortadan kalkabilir. (Ambalaj malzemelerinden vazgeçilmesi veya yasaklanması ve üretimlerinin durdurulması gibi) Dördüncü olarak, öyle görünmektedir ki; birçok mevcut iş (özellikle tesisatçılar, elektrikçiler, metal işçileri ve inşaat işçileri gibi) beceri setleri, çalışma yöntemleri ve profilleri yeşillendirilerek; günden güne basitçe yeniden tanımlanacak ve dönüştürülecektir [14].

Yeşil iş kolları içerisinde UNEP'in 2008'de yayınlamış olduğu bir raporda ise, Tablo 3'te de görüldüğü üzere farklı yenilenebilir enerji kaynaklarında istihdam verileri görülmektedir.

Yerel politikalar ve girişimler, yeşil yakalı işçiler için iki yoldan talep yaratmaya yardımcı olabilir. Politikalar, hükümetin yeşil iş yaratacak faaliyetlere doğrudan yatırım yapmasını taahhüt edebilir. Ya da kamu politikası, yeşil ekonomiye özel sektör yatırımlarını yönlendiren teşvikler veya gereklilikler oluşturabilir. Kamu sektörü yatırımlarına örnek olarak; yeşil standartlarda yeni kamu binalarının yapılmasının taahhüt edilmesi verilebilir. Bir diğer örnek olarak; ağaç dikilmesi, yeşil alanların oluşturulması, yeşil çatılar ve diğer yeşil altyapıların oluşturulmasıyla yağmur suyunun yönetilmesi gösterilebilir. Teşvik veya gerekliliklerle özel sektörün yönlendirilmesine örnek olarak; enerji verimli, yenilenebilir enerji kullanan ya da yeşil binalara yapılan yatırımlarda özel yapı sahiplerine vergi teşvikleri, indirimler, azaltılmış ücretler ve bazı izinler verilebilir. Yine, yeşil üretim şirketlerini destekleyen arazi kullanımı ve altyapı politikalarının oluşturulması örnek verilebilir [19].

Tablo 3. 2006 Yılı Seçilmiş Ülkelerde Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sektöründe Tahmini İstihdam Verileri [14]

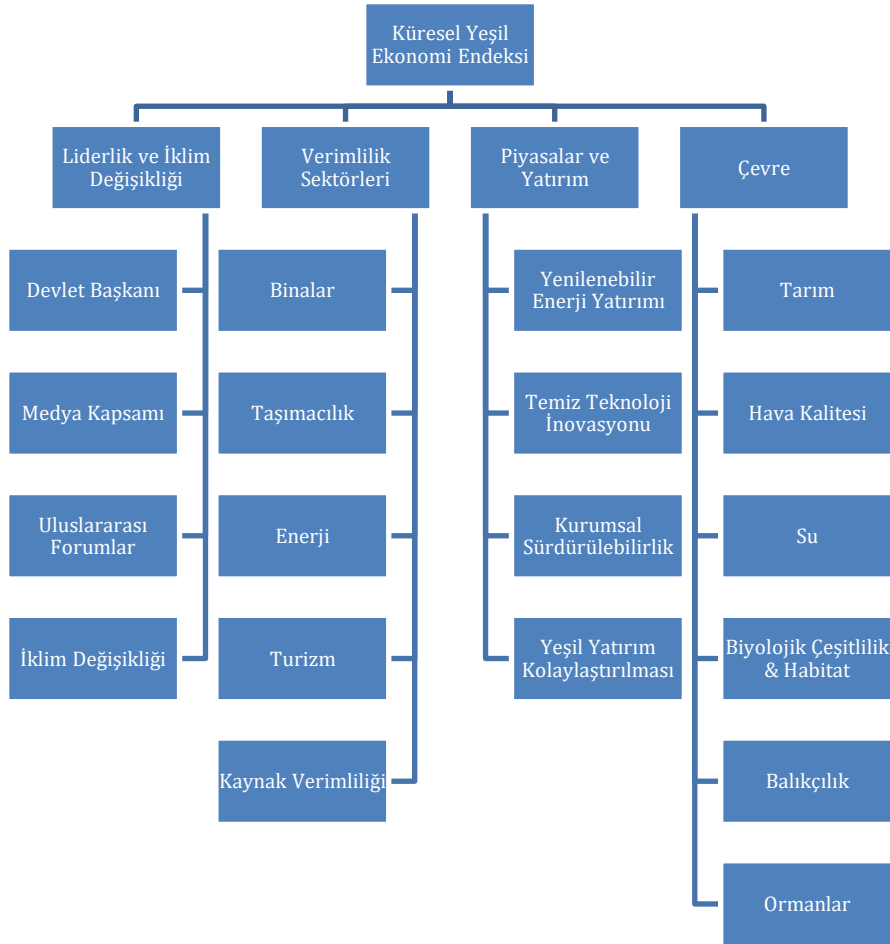
Yenilenebilir Enerji Kaynağı	Ülkeler	İstihdam
Rüzgar	Almanya	82.100
	Amerika	36.800
	İspanya	35.000
	Çin	22.200
	Danimarka	21.000
Güneş Fotovoltaik	Hindistan	10.000
	Çin	55.000
	Almanya	35.000
	İspanya	26.449
Güneş Termal	Amerika	15.700
	Çin	600.000
	Almanya	13.300
Biyokütle	İspanya	9.142
	Amerika	1.900
	Brezilya	500.000
Hidroelektrik	Amerika	312.200
	Çin	266.000
	Almanya	95.400
Jeotermal	İspanya	10.349
	Avrupa	20.000
Jeotermal	Amerika	19.000
	Amerika	21.000
Jeotermal	Almanya	4.200

ABD'de Kamu sektöründe ise Yeşil Ürünler ve Hizmetler'de çalışan 2011 yılında 886.080 kişi; özel sektörde 2,515,200 kişi bulunmaktadır. 2010 yılında ise yine Yeşil Ürünler ve Hizmetlerde çalışan özel sektörde 2,342,562 kişi bulunmaktadır [20]. Bugün dünyaya bakıldığında birçok sektör içerisinde yeşil işler bulunmaktadır. UNEP'in Yeşil Ekonomiye Doğru-2011 İsimli Raporu'na göre; önümüzdeki on yılda tarımda küresel istihdam %4 oranında artabilir. Orman koruma ve yeniden ağaçlandırma yatırımları, 2050 yılına kadar sadece bu sektördeki resmi istihdamı %20 oranında artırabilir. Taşımacılık söz konusu olduğunda ise; tüm ulaştırma modları arasında enerji verimliliğini geliştirmek ve özel ulaşım araçlarından toplu taşıma araçlarına ya da motorsuz ulaşımaya yönelmek istihdamı yaklaşık %10 oranında arttırabilir. Son olarak, binalarda geliştirilmiş enerji verimliliği yatırımları, Avrupa'da ve Amerika Birleşik Devletleri'nde ek olarak 2-3,5 milyon iş yaratabilir. Gelişmekte olan ülkelerdeki yeni binalar (sosyal konutlar, hastaneler, okullar vb.) için olan talep düşünüldüğünde, potansiyel çok daha yüksektir. Tüm bunlara ek olarak, enerji verimliliğini arttırmak ve yenilenebilir enerji kullanımını yaygınlaştırmak için küresel GSYİH'nın en az % 1'ini tahsis etmek, rekabetçi enerji sunarken ek işler de yaratacaktır [8].

Tablo 4'te de görüldüğü üzere ITUC'un 2012 yılında yeşil ekonomideki yatırımlar nasıl yeni istihdam oluşturabilir konusunda yayımlamış olduğu rapora göre GSYİH'nın %2'lik yatırımı ile yaklaşık 5 yılda yüksek tahmin sonuçlarına dayalı yeni işler oluşturulmuştur. Buna göre örneğin 5 Ülkeye yapılan yatırımlardan imalat sektöründe yaklaşık 2,5 milyon iş oluşacağı tahmin edilmektedir [7].

Tablo 4. Endüstriye Göre GSYİH'nın% 2'si Tutarında Yeşil Yatırımlar İle Oluşan 5 Yıllık İş Miktarı (Yüksek Tahmin Sonuçları) [7]

Ülke	Enerji	İnşaat	Ulaştırma	İmalat	Tarım	Orman	Su	Toplam Yeni İşler
Avustralya	94.035	343.395	342.931	102.610	-	-	-	882.971
Brezilya	311.900	3.098.690	6.398.820	-	958.910	-	-	10.768.320
Bulgaristan	7.720	60.985	79.370	29.255	-	-	-	177.330
Dominik Cumhuriyeti	182.200	111.310	274.230	-	32.325	-	-	600.065
Almanya	377.430	1.870.345	2.147.845	443.340	-	46.015	-	4.884.975
Gana	10.340	73.495	-	-	71.430	-	14.320	169.585
Endonezya	170.990	1.122.565	5.012.380	-	-	46.015	-	6.351.950
Nepal	3.810	153.645	-	-	244.080	-	44.280	445.815
Güney Afrika	84.685	902.270	458.905	-	-	-	570.070	2.015.930
İspanya	134.715	505.725	927.945	216.955	-	-	-	1.785.340
Tunus	36.990	172.560	-	-	91.365	-	6.275	307.190
Amerika	1.948.475	9.090.160	7.999.325	1.697.880	-	-	-	20.735.840
TOPLAM	3.363.290	17.505.145	23.641.751	2.490.040	1.398.110	92.030	634.945	49.125.311

**Şekil 1.** Küresel Yeşil Ekonomi Endeksi [22]

Tüm bu bilgiler çerçevesinde yeşil bir ekonomiye etkili geçişi başlatmak için kamu yatırımları gerekmektedir. Bununla birlikte, yeşil ekonomiye geçişin finanse edilmesi için gerekli yatırım ve inovasyonu teşvik etmek amacıyla vergiler ve diğer piyasa temelli araçlar kullanılabilir. Bu noktada, düzenlemeler, standartlar ve hedefler yön belirlemek için önem arz etmekte ve gelişmiş ülkeler, gelişmekte olan ülkelerde beceri ve kapasite oluşturmak ve yeşil bir ekonomi için yasal altyapı ve uluslararası pazar oluşturma konusunda önemli rol oynamaktadırlar. Yeşil bir ekonomi en az kahverengi ekonomi kadar büyüme ve istihdam sağlayabilir ve önemli ölçüde daha fazla çevresel ve sosyal fayda elde ederken; orta

ve uzun vadede daha iyi sonuçlar sağlayabilir. Yeşil bir ekonomiye doğru ilerlemek ise; bu geçişi işbirliği içinde yapmak için dünya liderlerini, sivil toplumu ve lider işletmeleri gerektirmektedir [8].

1.3.Küresel Yeşil Ekonomi Endeksi Ve Oecd Yeşil Büyüme Göstergeleri

Küresel Yeşil Ekonomi Endeksi Şekil 1'de de görüldüğü üzere, 4 ana boyuttan oluşmaktadır. Bunlar; liderlik ve iklim değişikliği, verimlilik sektörleri, piyasalar ve yatırım ve çevredir. DUAL CITIZEN LLC tarafından 2012, 2014 ve 2016 yıllarında yayınlanan küresel yeşil ekonomi endeksi

raporlarına göre **Türkiye (İstanbul)** 2014 yılında, 60 ülke içerisinde 44.8 puanla **43. sırada** yer alırken; 2016 yılında 80 ülke içerisinde 49.63 puanla **40. Sırada** yer almıştır. Türkiye'nin bu gelişmesinde itici gücü piyasalar ve yatırım boyutu oluşturmaktadır. Türkiye, yenilenebilir enerji yatırımları çekiciliği ve kurumsal sürdürülebilirlik ile yeşil yatırım kolaylığı açısından ilerleme belirtileri gösterdiğinden güçlü puanlar almıştır [21,22].

OECD Yeşil Büyüme Göstergeleri (Green Growth Indicators) ise; OECD Yeşil Büyüme veri tabanı, politika oluşturma sürecini desteklemek ve kamuoyunu bilgilendirmek için yeşil büyümeye doğru ilerlemenin izlenmesi için seçilmiş göstergelerden oluşmaktadır. Veri tabanı, geniş bir alan yelpazesinde veri ve göstergelerin sentezini sağlamaktadır. Yeşil Büyüme Göstergelerini oluşturmak için kullanılan temel verilerin kaynakları, bir dizi OECD veri tabanı ve bazı durumlarda dış veri kaynaklarını içermektedir. Veri tabanı, OECD'ye üye ve katılım sürecindeki ülkeler ile önemli ortakları (Brezilya, Çin, Hindistan, Endonezya ve Güney Afrika dahil) ve diğer seçilmiş OECD ülkeleri dışındaki ülkeleri (tüm G20 ve EU28, ECCAA, ASEAN dahil) kapsamaktadır. Göstergeler, yeşil büyümenin ana özelliklerini yakalamak için beş ana göstergenin

etrafında yapılandırılmıştır. Bunlar; doğal varlık tabanı, çevresel verimlilik ve kaynak verimliliği, yaşam kalitesinin çevresel boyutu ve ekonomik fırsatlar ve politika tepkileri ve sosyo-ekonomik bağlamdır. Bunların altında 22 adet alt gösterge bulunmaktadır. Bunların yanı sıra bu göstergelere ilişkin 2014 yılında OECD Yeşil Büyüme Göstergeleri Raporu ve Yeşil Büyüme Göstergeleri 2017 yayınlanmıştır [23-25].

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada yeşil yeni düzen ve yeşil büyüme bağlamında literatür araştırmaları yapılarak; dünyada ve ülkemizdeki yeşil ekonomik büyüme faaliyetleri ortaya konmaya çalışılmıştır. Bunun ardından, Türkiye'deki Belediyelerin Yeşil Büyüme Göstergeleri Çerçevesinde Yaptığı Faaliyetleri incelemek amacıyla Ülkemizin farklı bölgelerinden olmasına dikkat edilerek; veri erişimi sağlanabilen iller örneklem olarak seçilmiştir. Bu noktada, Kayseri, Sakarya, Hatay ve Samsun Büyükşehir Belediyeleri'nin Çevre Koruma ve Kontrol Daireleri'ndeki konuyla ilişkili uzmanlarla görüşülmüş ve Belediyelerin yeşil büyüme kapsamında yapmış oldukları faaliyetlere ilişkin niteliksel ve niceliksel bilgiler elde edilmiştir.

Tablo 5. Ülkelere Göre Yeşil Fon Miktarları [41]

Ülke	Paket	Fon Milyar \$	Dönem (Yıllar)	Yeşil Fon Milyar \$	Toplam Fon İçerisinde Yeşil Fon Oranı (%)
Asya Pasifik					
Avustralya	Millet İnşa Etme ve İşler Planı	26.7	2009-2012	2.5	9.3
	2009-2010 Bütçesi	17.1	2009-2013	6.8	39.8
Çin	NDRC Teşvik Paketi	586.1	2009-2010	200.8	34.3
	2009 Bütçesi	61.4	2009	15.6	25.4
Endonezya	Teşvik Planı	5.9	2009	0.1	1.6
	Halkın Günlük Yaşamlarını Korumak İçin Paket	485.9	2009 yılından itibaren	12.4	2.6
Japonya	Ekonomik Krize Karşı Önlemler	154.0	2009 yılından itibaren	23.6	15.3
	Yeşil Yeni Düzen	38.1	2009-2012	30.7	80.5
Güney Kore	2009 Bütçesi	126.8	2009	9.5	7.5
Sudi Arabistan	2009-2010 Bütçesi	7.5	2009-2011	0.8	10.7
Avrupa					
Avrupa Birliği	Ekonomik Kurtarma Planı- Sadece Avrupa Birliği	38.8	2009-2010	24.7	63.7
Almanya	Teşvik Planı	104.8	2009-2010	13.8	13.2
Fransa	Yeniden Canlandırma Planı	33.7	2009-2010	7.1	21.2
İtalya	Acil Durum Paketi	103.5	2009 yılından itibaren	1.3	1.3
İspanya	Teşvik Paketi	14.2	2009	0.8	5.8
Birleşik Krallık	Otomobil Kredisi İle 2009 Bütçesi	34.9	2009-2011	3.7	10.6
Diğer Avrupa Birliği Devletleri	Teşvik Paketi	207.1	2009-2010	1.9	0.9
Norveç	Mali Teşvik	2.9	2009	0.9	29.7
Amerika					
Kanada	Ekonomik Eylem Planı	31.8	2009-2013	2.8	8.7
Amerika Birleşik Devletleri	Acil Durum Ekonomik İstikrar Yasası	185.0	10 Yıl	18.7	10.1
	Amerikan Kurtarma Ve Yeniden Yatırım Planı	787.0	10 Yıl	94.1	12.0

Ülkemizde henüz çok yeni olan yeşil ekonomik büyüme konseptine ilişkin bir göstergesi ve ölçüm seti bulunmaması sebebiyle OECD Yeşil Büyüme Göstergelerine göre önce Ülkemize ait veriler OECD Ülkeleri'ne ilişkin verilerle karşılaştırılmıştır. Daha sonra, OECD Yeşil Büyüme Göstergelerine ilişkin olarak Ülkemizdeki her ilde veri bulunmaması sebebiyle Kayseri, Samsun, Hatay ve Sakarya Büyükşehir Belediyeleri ile yüz yüze görüşmeler yapılmış ve elde edilen verilerle şehirler kendi aralarında karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak ise, yerel ve ulusal düzeydeki eksiklikler ortaya konmaya çalışılmıştır.

3. Dünyada Yeşil Ekonomik Büyüme Faaliyetleri

Ülkeler artık ulusal ölçekte **Yeşil Ekonomi Stratejileri** geliştirmektedirler. Bunlara örnek olarak; Yeşil Ekonomi: Kapsam Belirleme Çalışması Sentez Raporu Barbados - UNEP, UWI, Barbados Hükümeti, Yeşil Ekonomi Anlaşması - Güney Afrika, Etiyopya'nın İklim Dirençli Yeşil Ekonomisi - Etiyopya Federal Demokratik Cumhuriyeti, Yeşil Ekonomiye Geçişin Sağlanması: Birlikte çalışan hükümet ve işletmeler - HM Hükümeti (Her Majesty's Government), İngiltere, Ürdün'de Yeşil Ekonomiye Doğru - UNEP, İklim Değişikliği ve Yeşil Ekonomi bağlamında Fakirlerin Ortamları - Nepal Hükümeti, Ulusal Sürdürülebilir Kalkınma Stratejisi: Çevreci ve Adil Bir Ekonomiye Doğru - Fransız Cumhuriyeti, Carriacou ve Petite Martinique'de Sürdürülebilir Kalkınma İçin Yeşil Bir Ekonomi İnşa Etmek Üzerine Yol Haritası, Grenada - Sürdürülebilir Kalkınma Bölümü, Birleşmiş Milletler, Kanada İçin Yeşil Bir Ekonomi - Kanada Çevre Hukuku ve Politikası Enstitüsü, Borneo'nun Kalbinde Yeşil Bir Ekonomi İçin Yol Haritası: Kapsam Belirleme Çalışması - WWF, PwC ve 2011 Küresel Yeşil Ekonomi Endeksi: Ulusal Yeşil İtibar ve Performansı Ölçen Analitik Bir Araç, Dual Citizen LLC verilebilir [26].

Tablo 5'te görüldüğü üzere yeşil ekonomik stratejileri hayata geçirme ve yeşil yeni düzen için farklı finansal araçlar kullanılabilir. Bunlar içerisinde en sık kullanılan araçlar kamu ve özel sektör ortaklıklarıdır.

Kore Cumhuriyeti'nde yeşil büyüme girişimlerine baktığımızda; 2008 yılının Ağustos ayında, ulusal vizyon olarak düşük karbonlu yeşil büyümenin ilan edildiğini görebiliriz. 2009 yılının ocak ayında ise Yeşil Yeni Düzen başlatılmıştır. Aynı yıl şubat ayında Yeşil Büyüme üzerine Başkanlık Komitesi Kurulması; temmuz ayında ise yeşil büyüme ve beş yıllık plan için ulusal stratejinin geliştirilmesi söz konusu olmuştur. Tüm bunlara yönelik olarak da 2010 yılının ocak ayında düşük karbon, yeşil büyüme üzerine çerçeve yasa yürürlüğe girmiştir. Son olarak, 2011 yılının temmuz ayında sera gazı emisyonlarını azaltmak için 2020 yol haritalarının geliştirilmesi söz konusu olmuştur [27].

Yeşil Yeni Düzen, enerji tasarrufu sağlayan bir ekonomi oluşturmak için enerji tasarrufu, geri dönüşüm ve temiz enerji geliştirilmesi, yaşam ve çevre kalitesini yükseltmek için yeşil ulaşım ağları ve temiz su temini, yeryüzünü ve gelecek nesilleri korumak için karbon azaltımı ve istikrarlı su kaynağı temini, endüstriyel altyapı ve bilgi altyapısının inşası ve gelecekte enerjiyi verimli bir şekilde kullanacak teknoloji geliştirilmesi gibi konulara odaklanarak küresel eğilimler doğrultusunda hazırlanmıştır. Bunlara ek olarak, 2008 yılında, bütçeleri 148 trilyon Kore Wonu olan 20 bakanlık ve ofis tarafından 267 Yeşil Yeni Düzene ilişkin proje sunulmuştur. Ayrıca, Yeşil Yeni düzen, yeşil büyümenin (düşük karbonlu ve yüksek verimli geri dönüşüm sistemi) gerçekleştirilmesi hedefiyle çeşitli bakanlıkların izlediği farklı projelerin birleştirilmesi ve uygun hale getirilmesi sonucunda oluşturulmuştur. Bunu yaparak hükümet, gereksiz yatırımları önlemeyi ve aynı zamanda hükümet politikalarının etkinliğini maksimize etmeyi amaçlamaktadır. Dolayısıyla, Yeşil Yeni Düzen, mali durumun sağlamlığı üzerindeki olumsuz etkileri en aza indirmek üzere tasarlanmış bir politika paketidir. Kore'nin, Yeşil Yeni Düzen'i orta ve uzun vadede finanse edebilecek yeterli mali kaynağı bulunmakta olup; 50 trilyon Kore Wonu'ndan 38 trilyon Kore Wonu ulusal kasadan temin edilmesi planlanmıştır. Bu tutar ise; dört yıl boyunca (2009-2012) hükümetin mali harcama planının % 3.2'sine eşittir [28].

Bunların dışında ülkelerin yeşil büyümeyi teşvik etmek ve desteklemek amacıyla geliştirdiği yeşil vergi sistemleri ile yeşil ürünleri destekleyen teşvik mekanizmaları bulunmaktadır. Örneğin Kore, yeşil araba alımlarını ve hane halklarının yenilenebilir enerji kullanımını teşvik etme önlemleri içerisinde 1.2 milyar Avro kaynak ayırmıştır. Japonya, Yerel Yeşil Yeni Düzen Fonları (Local Green New Deal Funds) aracılığıyla finansal destek vermek için 0.4 milyar Avro kaynak ayırmıştır. İsveç'te otomobil endüstrisinin yeşil teknolojiye dönüşümünü desteklemek için devlet kredisi garantileri kapsamında ayrılan kaynak ise, 2 milyar Avro'dur [29].

Tablo 6. Ekonomik Teşvik Paketleri İçerisinde Ülkelerin Aldığı Yeşil Teşvik Fonları (Milyar \$) ve Payları (%) [30]

	Fon (Milyar \$)	Fonların Payı (%)
Çin	221,3	37,8
Amerika	112,3	11,5
Güney Kore	30,7	80,5
AB	22,8	58,7
Almanya	13,8	13,2
Japonya	12,4	2,6
Fransa	7,1	21,2
Kanada	2,6	8,3
Avustralya	2,5	9,3
Birleşik Krallık	2,1	6,9
İtalya	1,3	1,3
İspanya	0,8	5,8
Hindistan	0	0

Tablo 7. Bazı Hükümetlerin Ekonomik Kurtarma Paketleri İçerisindeki Doğrudan Yeşil Altyapı Yatırımları [29]

Ülke	Önlem	Yatırım Miktarı (22 Mayıs 2009 Döviz Kurları)	2008 GSYİH'sinin Yüzdesi Olarak (%)
Belçika	• Yeşil Yatırımlar	• 18.8 Milyon Avro	• 0.01
Kanada	• Yeşil Teknoloji Yatırımları	• 1.5 Milyar Avro	• 0.18
	• Yeşil Altyapı Fonu (2009-2013)	• 0.6 Milyar Avro	• 0.06
Çek Cumhuriyeti	• Yeşil Yatırım Planı (2007-2012)	• 0.9 Milyar Avro	• 0.61
Danimarka	• Yeşil Ulaştırma Altyapı Yatırım Planı (2009-2020)	• Ek Olarak 2009-2020 Dönemi İçin Ayrılan 12.5 Milyar Avro'nun 700 Milyonu 2009 Yılı İçin Ayrılmıştır.	• 0.20 (2009)
Finlandiya	• Yeşil Teknoloji Yatırımları	• 38 Milyon Avro	• 0.02
Fransa	• Yeşil Teknoloji Yatırımları	• 30 Milyon Avro	• 0.00
Almanya	• Yeşil Teknoloji Yatırımları	• 5.7 Milyar Avro	• 0.20
Kore	• Yeşil Ulaştırma Yatırımları (Hızlı Trenler, Otobüs Hızlı Transit Sistemleri, Bisiklet Yolları)	• 6.4 Milyar Avro	• 1.01
Hollanda	• Yeşil Hükümet Yatırımları	• 232 Milyon Avro	• 0.04
Norveç	• Yeşil Teknoloji Yatırımları	• 0.2 Milyar Avro	• 0.06
Amerika	• Yeşil Teknoloji Yatırımları	• 42.8 Milyar Avro	• 0.41

Yapılan çevresel konularla ilgili harcamaların yanı sıra yeşil teşvik fonları da bulunmaktadır. Ülkelerin almış oldukları bu fonlar, esasında 2008 yılında meydana gelen ekonomik kriz sebebiyle oluşturulan ekonomik teşvik planlarının bir parçası olarak belirli tarih aralıkları için verilmektedir. Tablo 6'da görülen yeşil teşvik fonlarından ağırlıklı olarak 2009 yılından başlayarak genellikle birkaç yıllık periyodlar içerisinde faydalanılmaktadır [30]. Ayrıca Bazı hükümetlerin Ekonomik Kurtarma Paketleri İçerisindeki Doğrudan Yeşil Altyapı Yatırımları da Tablo 7'de görülmektedir.

Ülke örneklerine bakıldığında; Mozambik'te ekonomik ilerlemenin olumlu olmasına rağmen, ülke nüfusunun yüzde 55'i günde 1 ABD Doları'nın altında yaşamaktadır. Ormansızlaşma, azalan balık stokları ve sulak alanlar ile nehirlerin kaybedilmesi ve parçalanması gibi çevresel zorluklara iklim değişikliği ve yüksek nüfus artışı ile birleşmektedir. Böylece daha da artan çevresel sorunlar karşısında Hükümet, bir yandan sürekli ekonomik gelişmeyi sağlarken ve kapsayıcı sürdürülebilir kalkınmayı teşvik ederken öte yandan bu çevresel zorlukların hafifletilmesi için beş yıllık hükümet planında (2015-2019) yeşil ekonomiyi kabul etmiş ve bu doğrultuda 2012'de Mozambik Hükümeti, Yeşil Ekonomi İçin Ulusal Yol Haritası'nı kabul etmiştir. Yol Haritası doğrultusunda Mozambik 2013'te Yeşil Ekonomi için bir Eylem Planı ve Yeşil Ekonomi Yol Haritasının Entegre Bir Uygulama Çerçevesini geliştirmiştir. Burada amaç; gezegen sınırları içerisinde sürdürülebilir, kapsayıcı ve verimli kalkınmayı garanti altına almak için 2030'a kadar doğal sermayenin ve bu sermayeye ait ekosistem hizmetlerinin korunmasına, restorasyonuna ve rasyonel kullanımına dayanan orta gelirli bir ülke haline gelmektir. Tüm bunların kapsamında, Yeşil Ekonomi Ortak Programı (Green Economy Joint Programme), Mozambik'in özellikle tarım, enerji, altyapı, ulaşım, balıkçılık, kamu işleri ve su da dahil olmak üzere kilit sektörlerde yeşil büyümeyi nasıl hızlandırabileceğini belirlemek için

paydaşlarla eğitim çalıştaylarını desteklemiştir. Çalıştaylar, mevcut ulusal politikalar, hükümetin taahhüdü ve Sürdürülebilir Kalkınma Ulusal Konseyi (National Council on Sustainable Development) gibi sürdürülebilir kalkınmayı teşvik edecek iyi kurulmuş kurumları da içeren Mozambik'in yeşil ekonomiyi geliştirme fırsatlarının altını çizmiştir. Önemli sektörlerin yeşillendirilmesi için fırsatları nicel olarak ölçmek ve bu yıl yayınlanacak yatırım önceliklerine karar vermek için Yeşil Ekonomi Ortak Programı, yeşil bir ekonomi değerlendirmesi gerçekleştirmiştir. Buna ek olarak, bir yeşil ekonomi modeli kullanılmış ve bu modelde enerji, ormancılık, balıkçılık ve madencilik olmak üzere dört ana sektöre odaklanılmıştır. Mozambik ekonomisi, doğal kaynaklara oldukça bağımlıdır ve 2014 yılında GSYİH'nin yüzde 23'üne ulaşan kalıcı bir mali açık vermiştir. Mozambik, bunlara karşılık bazı önlemler almaktadır. Örneğin, fosil yakıtlarla ilgili sübvansiyonları son beş yılda yavaş yavaş azaltmaktadır ancak henüz ortadan kaldırılmamıştır [31]. Burada Yeşil Ekonomi Ortak Programı (Green Economy Joint Programme); gelişmekte olan ülkelerin kişiselleştirilmiş ulusal düzeyde katılım yoluyla yeşil ekonomiye geçişlerini desteklemek için (United Nations Environment Programme-UNEP), (United Nations Development Programme-UNDP) ve (United Nations Department of Economic and Social Affairs-UNDESA) arasında kurulmuş bir işbirliğidir. Yeşil Ekonomi Ortak Programı, Rio sonrası istişarelerin genişletilmesi, sürdürülebilir kalkınma politika çerçeveleri ve özelleştirilmiş yol haritalarının geliştirilmesi ve benimsenmesi ve altı ülkede (Kolombiya, Endonezya, Gana, Kenya, Mozambik ve Ruanda) ülkelerin ölçüm çerçeveleri oluşturmasına yardımcı olmak için odaklanmış olup; ikinci faaliyet aşamasındadır. Her ülkenin şartları ve durumu ile Yeşil Ekonomi Ortak Programı hizmetlerine olan talebi farklı olsa da bu aşamada; sektörler içinde ve sektörler arasında uzun vadeli planlama kapasitelerini ve "üçlü kazançlar" için fırsatları takip eden ilgili teşhis ve izleme sistemlerini ve özellikle de

korunmasız gruplar için dengelemek amacıyla ihtiyaç duyulan sosyal koruma, fayda paylaşımı ve dağıtım planlarını güçlendirme, sosyal koruma, çevre varlıkları ve kırılabilirliği birbirine bağlayan ilgili araçlar ve politika tartışmaları, kamu harcamaları incelemeleri yoluyla kapsayıcı yeşil ekonomi kamu finansmanının dağılım etkileri, çevre ve ekonomik hesaplar sistemine dayalı doğal zenginlik muhasebesi önlemleri ve farklı ülke şartlarına uyarlanmış güney-güney deneyimlerini kolaylaştırma faaliyetleri desteklenmektedir [32].

Yoksulluk ve azalan doğal kaynakların yanı sıra iklim değişikliğinin ortaya çıkardığı sorunlar sonucunda Mozambik Hükümeti, Afrika Kalkınma Bankası (The African Development Bank) ve diğer önemli kalkınma ortakları yeşil ekonomi için iddialı ve üst düzey bir yol haritası oluşturmuşlardır. Yeşil Ekonomi Yol Haritası (Green Economy Roadmap) iddialı hedeflerini işlevselleştirmek içinse hükümet Yeşil Ekonomi Eylem Planı'nı (Green Economy Action Plan) hazırladı. İlgili bakanlıkların ve diğer hükümet organlarının katılımı Yeşil Ekonomi Eylem Planının başarılı bir şekilde geliştirilmesi için gereklidir. Hazırlanan Eylem Planı'nda yeşil ekonomi politikasının başlıca giriş noktaları olarak 3 konu belirlenmiştir. Bunlar; sürdürülebilir altyapı (enerji, ulaşım, su, sulama, sağlık, yerleşimler ve şehirler), doğal kaynakların verimliliği ve sürdürülebilir kullanımı (arazi, tarım, ormancılık, turizm, koruma alanları, balıkçılık ve maden kaynakları) ve adapte edilebilirliği ve esnekliği (bir başka anlamda dayanaklılık ve direnç) güçlendirmektir (afet riskinin azaltılması, eğitim, istihdam, sağlık ve nüfus, cinsiyet eşitliği ve kadınların güçlendirilmesi). Bu 3 konu kapsamında ise; 15 alt sektör ve toplam 119 yeşil büyüme politikası seçeneği tanımlanmıştır. Tüm bunlara ek olarak Yeşil Ekonomi Eylem Planı, Yeşil Ekonomi Yatırım Fonu'nun yeni bir finansman aracı olarak oluşturulmasını önermektedir [33].

Ülkelerin yeşil yeni düzen çerçevesinde yeşil ekonomik büyümenin sağlanması amacıyla gerçekleştirmiş veya gerçekleştirmekte olduğu faaliyetlere bir diğer örnek olarak Ocak 2009'da, Çin'in otomobil sektörü için yeni planı olan 1.6 litreden küçük motorlu araçlar için satış vergisinin yüzde 10'dan yüzde 5'e düşürülmesi verilebilir. Japonya'da, Yeşil Ekonomi ve Sosyal Reform Planı (Green Economy and Social Reform), hibrid araçlara, ayrıca Solar PV ve enerji tasarruflu cihazlara büyük önem vermektedir. Benzer şekilde, Kore Cumhuriyeti'nin teşvik paketi düşük karbonlu araçlar için 1,8 milyar dolar sağlamaktadır. Yine ABD'de, Amerikan İyileştirme ve Yeniden Yatırım Yasası (American Recovery and Reinvestment Act), toplamda 4 milyar ABD doları melez hibridleri için gelişmiş piller ve kredilere tahsis etmektedir. Altyapı yatırımlarına bakıldığında; 2010 yılı mali bütçesinde demiryollarındaki proje yatırımları yaklaşık 5 milyar dolar olan Çin, 2020 yılına kadar demiryolunun genişlemesi için toplam 750 milyar ABD doları

yatırım yapmış olacaktır. Buna ek olarak Çin, 2009-2011 döneminde enerji hatlarını genişletmek ve iletim yapmak için 161 milyar ABD doları tahsis etmiştir. İstihdam açısından bakıldığında, Japonya ve Kore Cumhuriyeti gibi bazı ülkeler, yeşil işler üretmek için özel planlar başlatmıştır. Kore Cumhuriyeti'nin 36 milyar dolarlık Yeşil Yeni İş Yaratma Planı (Green New Job Creation Plan), başta inşaat olmak üzere 2009 yılında 149.000 istihdam yaratılması planlanan toplam 960.000 istihdam yaratmayı hedeflemektedir. [34].

4. Ülkemizde Yeşil Ekonomik Büyüme Faaliyetleri

10. Kalkınma Planı'nda yeşil büyümenin sağlanması hedeflenmektedir. Bu kapsamda enerji, sanayi, tarım, ulaşım, inşaat, hizmetler ve şehirleşme gibi alanlarda yeşil büyüme fırsatlarının değerlendirilmesi, çevreye duyarlı ekonomik büyümeyi sağlayan yeni iş alanlarının oluşturulması, Ar-Ge ve yenilikçiliğin desteklenmesi ve yeşil büyüme kavramı çerçevesinde, üretim sektörlerinde temiz üretim ve eko-verimlilik ile hem çevrenin korunması hem de rekabetçiliğin artırılması mümkün görülmekte, tarım ve turizm gibi çevreye duyarlı sektörlerde ekolojik potansiyel değerlendirilmekte, yeni düzenleme ve yatırımlarla şehirlerin daha çevre dostu ve ekonomik olarak etkin olabileceği vurgulanmaktadır [35].

Bunlara ek olarak Türkiye Sürdürülebilir Kalkınma Raporu Geleceği Sahiplenmek isimli Rapor'da Türkiye'nin Sürdürülebilir Kalkınma İçin Yeşil Büyüme Yaklaşımı ve Yeşil Büyüme Yol Haritası'ndan bahsedilmektedir. Raporun amacı içerisinde; Sürdürülebilir kalkınmanın bir aracı olarak "yeşil büyüme" konusunda Türkiye'nin fırsatlarını ve engellerini tespit ederek, yeşil büyümenin ekonomi, sosyal ve çevre için bütüncül politikalar oluşturulmasında katkı verebileceği alanları ele almak da yer almaktadır. Bu çerçevede Rapor içerisinde; Türkiye'nin gelir dağılımında sağladığı iyileşmeye ek olarak işsizliği azaltmak üzere tedbirler almaya devam ettiği ve bu sebeple, yeşil büyümenin getireceği ek istihdam artışının kalkınmanın sosyal yönünü geliştirmek açısından önemli görüldüğü ifade edilmektedir. Bunların yanı sıra, yeşil büyümenin sağlayacağı yeşil iş fırsatları için gençlerin beceri ve yetkinliklerinin geliştirilmesi ve niteliklerinin yükseltilmesinin gerekliliği de Raporda vurgulanmıştır. Her ülkenin kendi yeşil büyüme senaryosunu/stratejisini oluşturarak küresel sürdürülebilirliğe katkısını kendi imkan ve fırsatları ölçüsünde ortaya koyması gerektiği yine Rapor içerisinde yer almaktadır. Dolayısıyla kavramsal olarak uzlaşamayan yeşil büyüme tanımını, her ülkenin kendi özelliklerine, imkan ve koşullarına göre yapması daha sağlıklı olacaktır. Bugün birçok ülkenin de hazırladığı yeşil büyüme stratejileri, senaryoları, yol haritaları veyahut planlarında bazı sektörel hedefler de ortaya konulmakta ve bu hedeflere ulaşmak için de yöntemler ve yol haritaları

belirlenmektedir. Türkiye Sürdürülebilir Kalkınma Raporu'nda benzer şekilde 2023 yılında Türkiye'nin enerji yoğunluğunun 2011 yılına göre en az % 20 azaltılması gibi sektörlere ilişkin hedefler yer almaktadır [36].

Yeşil işler kavramı ise; 10. Kalkınma Planı (2014-2018) İstihdam ve Çalışma Hayatı Özel İhtisas Komisyonu Raporu içerisinde geçmektedir. Rapor, ekonomik büyüme ile istihdam arasındaki ilişkinin daha güçlü olması ve işsizliğin azaltılması için yeşil işlerin geliştirilmesi gerekliliğinden bahsedilmekte ve hem küresel hem de ulusal düzeyde yeşil ekonomiye ve daha sürdürülebilir kalkınmaya geçiş sürecinde ortaya çıkacak "yeşil işlerin" istihdam ve beceri geliştirme politikaları çerçevesinde ele alınması ile mevcut işgücünün gerekli beceri ve yetkinlikleri kazanmasının hedeflenmesinin önem arz ettiği belirtilmektedir. Ayrıca, Türkiye'de yeşil işlerin hangi niteliklere sahip olduğu, hangi sektörlerde yoğunlaştığı ve hayata geçirilmekte ve geçirilecek olan sürdürülebilir kalkınma ve yeşil büyüme odaklı politikalar sonucunda ortaya çıkacak yeşil işlerin nasıl işler olacağı konusunda araştırmaların yapılmasına ihtiyaç duyulduğu da belirtilmektedir. Yine Rapor içerisinde, yapılacak olan araştırmalar doğrultusunda kanıta dayalı yeşil işler ve beceri geliştirme politikalarının hayata geçirilmesinin, Ülkemizdeki işgücü piyasasında ciddi istihdam olanakları oluşturabileceği, sosyal adaleti güçlendirmesi ve işgücü piyasasında yer alanların beceri ve yetkinliklerinin artmasını sağlayarak daha yeşil ekonomiye geçişte Türkiye ekonomisine gerek küresel gerekse de bölgesel anlamda ciddi bir rekabet gücü kazandıracığı ifade edilmektedir [37]. Dolayısıyla, Ülkemizde yeşil işlere ilişkin herhangi sistematik bütüncül bir istatistik veri tabanı, mevcut durum analizi ve bir projeksiyon yoktur. Daha çok parçalı olarak belediyelerin faaliyet raporlarında farklı kollar ve farklı sektörlerdeki yeşil işlere ait değişik verilere ulaşmak mümkün olabilmektedir. Bununla birlikte yeşil işlere ilişkin her bilgi türü her belediyede aynı içerikte olmayabilmektedir. Ancak, yeşil işlerden ziyade Ülkemize yeşil ekonominin bir alt konusu olarak belediyelere, organize sanayi bölgelerine vb. ait çevresel harcama maliyetlerini TÜİK'in veri tabanlarında görmek mümkündür.

Yine 10. Kalkınma Planı (2014-2018) İstihdam ve Çalışma Hayatı Özel İhtisas Komisyonu Raporu içerisinde politikalara dönük uygulama stratejileri yer almaktadır. Politika 8.1'de İnsana Yakışır İş Yaklaşımının Benimsenerek Mevzuatın Gözden Geçirileceği belirtilmekte ve bu kapsamda Türkiye'deki yeşil işler potansiyeli konusunda çalışmaların yapılacağı ve yeşil işleri özendirerek tedbirlerin alınacağı ifade edilmektedir [37].

T.C. Ulaştırma Bakanlığı Türkiye Ulaşım ve İletişim Stratejisi Hedef 2023 içerisinde yer alan hedeflere bakıldığında ise; yeşil demiryolu-yeşil istasyonlar, yeşil havaalanı, yeşil gemi, yeşil lojistik, yeşil bilişim

ve kent içi trafiğindeki araçların yeşil hale getirilmesi gibi yeşil ekonomik büyümeye paralel olarak gelişen bazı yeni sayılabilen kavramların ve bu kavramları da içeren bir takım hedef, öneri ve öngörülerin yer aldığını görmek mümkündür. Yine T.C. Bilim, Sanayi Ve Teknoloji Bakanlığı Türkiye Sanayi Stratejisi Belgesi'nde (2015-2018), yeşil sanayi yapısı, yeşil üretim, yeşil işler, yeşil istihdam, yeşil büyüme, yeşil sanayi sitesi anlayışı gibi kavramlar hedefler ve politikalar içerisinde yer almaktadır. Buradan da görüldüğü üzere, Ülkemizde farklı strateji belgeleri içerisinde yeşil ekonomik büyümeye ve yeşil işlerin arttırılmasına paralel olarak birtakım hedef, politika, öneri ve öngörüler yer almaktadır. Buradaki eksik, ulusal bir yeşil büyüme stratejisi ya da planının olmayışıdır. Yeşil büyüme stratejisi veyahut planının ulusal ya da bölgesel ölçekte sadece kurumların katılımıyla değil aynı zamanda özel sektör, üniversiteler, STK'lar ve halkın da katılımıyla hazırlanması gerekmektedir. Buna, Güney Kore'nin Yeşil Büyüme için Ulusal Strateji hazırlaması örnek olarak verilebilir.

5. Türkiye'deki Belediyelerin Yeşil Büyüme Kapsamında Gerçekleştirdiği Faaliyetler

Birçok veriye ait bir veri tabanı olmaması sebebiyle OECD Yeşil Büyüme Göstergeleri doğrultusunda ulaşılabilen veriler Tablo 8, Tablo 9, Tablo 10 ve Tablo 11'de yer almaktadır. Bu tablolardan da görüldüğü üzere OECD Yeşil Büyüme Göstergelerinden çoğuna ülkemizdeki konuyla ilişkili veri tabanlarının eksik olması veyahut sistematik ve standart olarak saklanıp ulaşılabılır olmaması sebepleriyle özellikle yıllara göre sıralaması yapılabilecek şekilde erişilememiştir. Tablo 8, 9 ve 10'da da görüldüğü üzere 2007-2017 yılları arasında örneklem olarak seçilen illere ilişkin nüfusların artışına paralel olarak belediyelerin çevresel harcamaları ile kişi başına düşen çevresel harcamalarının artış gösterdiği görülmektedir. Ancak, TÜİK İnternet Sitesi'nde 2011 yılına ve 2016 yılı sonrası belediyelerin çevresel harcamalarına ilişkin verilere ulaşılamamış olup; bu sebeple de hesaplamalar yapılamamıştır.

Tablo 8. İllerin Yıllara Göre Nüfusları (kişi) [42]

	Hatay	Kayseri	Sakarya	Samsun
2007	1.386.224	1.165.088	835.222	1.228.959
2008	1.413.287	1.184.386	851.292	1.233.677
2009	1.448.418	1.205.872	861.570	1.250.076
2010	1.480.571	1.234.651	872.872	1.252.693
2011	1.474.223	1.255.349	888.556	1.251.729
2012	1.483.674	1.274.968	902.267	1.251.722
2013	1.503.066	1.295.355	917.373	1.261.810
2014	1.519.836	1.322.376	932.706	1.269.989
2015	1.533.507	1.341.056	953.181	1.279.884
2016	1.555.165	1.358.980	976.948	1.295.927
2017	1.575.226	1.376.722	990.214	1.312.990

Tablo 9. Belediyelerin Çevresel Harcamaları (TL) [43]

	Hatay	Kayseri	Sakarya	Samsun
2001	16.324.105	7.707.522	10.416.334	28.573.923
2002	22.028.042	10.742.414	12.589.526	26.839.340
2003	24.226.474	68.299.509	16.745.307	38.797.013
2004	35.154.949	60.571.101	17.912.482	41.782.686
2005	42.310.581	71.478.996	22.598.958	62.947.947
2006	53.491.667	26.071.341	52.417.673	68.768.717
2007	61.584.297	66.322.527	80.406.171	97.437.279
2008	65.267.660	63.965.799	73.611.538	102.868.932
2009	66.802.080	58.590.609	85.379.192	138.021.547
2010	74.337.458	76.192.204	99.432.944	140.840.792
2012	113.062.153	92.620.500	183.596.562	161.236.620
2013	142.588.087	109.159.515	208.185.302	127.433.971
2014	124.626.515	178.688.281	203.565.988	103.745.521
2015	180.407.492	262.819.000	252.493.587	186.778.761
2016	238.564.669	309.036.111	359.736.690	126.047.742

Tablo 10. Belediyelerin Kişi Başına Düşen Çevresel Harcamaları (TL)* [42,43]

	Hatay	Kayseri	Sakarya	Samsun
2007	44,43	56,92	96,27	79,28
2008	46,18	54,01	86,47	83,38
2009	46,12	48,59	99,10	110,41
2010	50,21	61,71	113,91	112,43
2011	0,00	0,00	0,00	0,00
2012	76,20	72,65	203,48	128,81
2013	94,86	84,27	226,94	180,24
2014	82,00	135,13	218,25	239,17
2015	117,64	195,98	264,90	224,07
2016	153,40	227,40	368,23	251,59

*42 ve 43 No'lu kaynaklardan alınan verilerle yazar tarafından hazırlanmıştır.

Tablo 11'de 2007-2016 yılları arasında kişi başına düşen belediyelerin yapmış oldukları harcama miktarı belirtilmektedir. Burada da görüldüğü üzere, Sakarya Büyükşehir Belediyesi'nin 2016 yılına bakıldığında diğer Büyükşehir Belediyeleri'ne nazaran daha fazla harcama yaptığı görülmektedir. Ancak, Tablo 9'da Kayseri, Samsun, Sakarya ile Hatay Büyükşehir Belediyeleri Çevre Koruma ve Kontrol Daireleri Başkanlıkları ve TÜİK İnternet Sitesi'nden alınan veriler il bazında karşılaştırılmaktadır. Buna göre ise; atık su arıtma tesisleri ile hizmet verilen belediye nüfusu en fazla olan il % 87.56 ile Kayseri'dir. Yine kişi başına düşen yeşil alan miktarına bakıldığında Kayseri'nin birinci sırada olduğu açıktır. Görüldüğü üzere illerin karşılaştırmalı üstünlükleri mevcut olsa da çoğu veri eksik olduğu için tam anlamıyla bir karşılaştırma mümkün olmamaktadır. Örneğin Tablodan da görüldüğü üzere bazı veriler 2017 yılının ilk dönemini yansıtmakta bazı verilere ise hiç ulaşılabilmiştir. Son olarak veriler arasında bir standart bulunmamaktadır. Yapılan yeşil ekonomik faaliyetlere ve yeşil işlere her yıl düzenlenen faaliyet raporlarından ulaşılabilmektedir. Ancak, her ille özgü faaliyetler farklı olduğundan bazı raporlarda mevcut olan veriler diğerlerinde bulunamayabilmekle birlikte; faaliyet raporları için içerikleriyle beraber bir bütün

olarak, ülke çapında belirli bir standart ya da şablon bulunmamaktadır.

Ülkemizde sera gazı emisyon envanteri hazırlayan sınırlı sayıda belediye bulunmaktadır. Buna ek olarak SO₂ ve PM₁₀ miktarlarına ilişkin TÜİK'in İnternet Sitesi'nde Bakanlıkların farklı yıllara ait hava kalitesi ölçüm sonuçları yer almaktadır. Samsun'da hava kalitesine ilişkin veriler ise 2013 yılına ait olup; diğer illere ilişkin veriler de Büyükşehir Belediyeleri'nden alınmıştır. Dolayısıyla görüldüğü üzere Ülkemizde henüz yeşil büyüme ve yeşil ekonomi kapsamında yer alan konulara ilişkin verilere yıllar itibarıyla belirli bir kurumdan ulaşmak pek mümkün görülmektedir.

Tablo 12'de ise ulaşılabilen veriler dahilinde illerdeki kişi başına düşen orman varlığı görülmekte olup; kişi başına düşen orman varlığının en fazla olduğu il Samsun olarak görülmektedir. Buna karşılık, 2012-2018 yılları arasında orman varlığı artış gösteren tek il ise Kayseri olarak karşımıza çıkmaktadır.

Elde edilen bu niceliksel veriler dışında çalışma içerisinde örneklem olarak seçilen Büyükşehir Belediyeleri Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanlıkları'ndaki uzmanlarla yapılan yüz yüze görüşmelerden elde edilen diğer verilere bakıldığında; Hatay Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanlığı'nda yer alan uzmanlarla yapılan yüz yüze görüşmelerde bilhassa 2040 yılı sonrası sıcaklık artışlarının oldukça yüksek olabileceğinin ve kış yağışlarının artacağı beklenmekte olduğu bildirilmiş olup; turizm ve tarım sektörlerinin İl ekonomisi içerisinde önemli bir yer tutması sebebiyle söz konusu değişikliklerin başta gelir kayıplarının yanı sıra giderlerin ve afetlerin bölgede artışına sebep olabileceği ve bu noktada, yeşil yeni düzen ve yeşil büyümenin oldukça önemli olduğu ifade edilmiştir. Hatay'da; engellilerin rahat erişebileceği şekilde düzenlenmiş 22 adet kamu binası, Yeni Hastane Yolu üzerinde 47 adet güneş enerjisinden elektrik üreten aydınlatma paneli, 6 adet ambalaj atığı, 32 adet tehlikesiz atık olma üzere toplam 38 adet atık geri kazanım ve geri dönüşüm tesisi, 2 adet katı atık düzenli depolama ve bertaraf tesisi, çöp gazından (metan) 2 adet enerji üretim tesisi, günlük yaklaşık 1.550-1.600 ton katı atık (çöp) bertarafı ile kentsel meskun alan dışında yaklaşık 150 adet rüzgar tribününün yıllar içerisinde yapıldığı belirtilmiştir. Buna ek olarak, toplu taşıma açısından yaklaşık 3.690 adet otobüs ve minibüs ile 2.111 adet servis aracının ve engellilere uygun olarak tasarlanmış 5 tanesi liftli olmak üzere toplam 115 otobüsün hizmet vermekte olduğu ve ayrıca, İl'de karbon emisyonunu azaltmak için Hatay Büyükşehir Belediyesi'nin İlin karbon ayak izini çıkarmak adına proje çalışmalarının da devam etmekte olduğu bildirilmiştir.

Tablo 11: Sakarya, Hatay, Samsun ve Kayseri Büyükşehir Belediyelerinden Alınan Veriler [44,45]

	Sakarya	Hatay	Samsun	Kayseri
İçme Ve Kullanma Suyu Şebekesi ile Hizmet Verilen Belediye Nüfusu (kişi)	976.948	1.555.165	1.295.927	1.358.980
Atık Su Arıtma Tesisleri ile Hizmet Verilen Belediye Nüfusu (kişi)	724.636	A) İskenderun 438000 B) Antakya 214167 C) Denizciler 48500 D) Samandağ 55000 E) Dörtöyl 130000 F) Payas 12000 G) Payas Ek 35000 H) Karayılan 4900 İ) Belen Toki Paket 2500	746.867	1.190.000
Kanalizasyon Şebekesi ile Hizmet Verilen Belediye Nüfusu (kişi)	586.169	1.166.374	1.010.823	1.277.441
Atık Hizmeti Verilen Belediye Nüfusu (kişi)	971.355	1.535.232	1.077.156	1.351.657
Atık Geri Kazanım Ve Geri Dönüşüm Tesisi/Tesisleri Varsa Sayısı Ve Alansal Büyüklüğünü /Büyüklükleri	1 Adet Tehlikeli Atık 7 Adet Tehlikesiz Atık	38 Adet	Çarşamba 1 adet, Mağmur Dağı 2 adet	İlde faaliyet gösteren Ambalaj atığı geri kazanım tesisi sayısı 24 adettir.
Düzenli Depolama Sahası/Tesis Sayısı Ve Alansal Büyüklüğü /Büyüklükleri	1 Adet- 1.Lot: 1.882.000 metreküp 2.Lot: 2.300.000 metreküp	2 Adet	2 Adet olup; detay veriler ekte yer almaktadır.	1 adet 410.000 metrekare
Katı Atık Miktarı (Günlük Veya Aylık)	---	950 Ton/Gün	850 ton/gün	Ortalama 1.064 ton/gün (Organize Sanayi Bölgesinden gelen üretim atıkları dahil) (2017 yılı ilk 6 ay)
Evsel Atık Miktarı (Günlük Veya Aylık)	680 ton/gün	890 Ton/ Gün	835 ton/gün	932 ton/gün (2017 yılı ilk 6 ay)
Elektrik Üretiminde Yenilenebilir Enerjinin Payı	---	---	0,1%	Kayseri'nin elektrik santrali kurulu gücü 679 MW'dır. Bunun 634,319 MW'ı (%93) yenilenebilir enerji kaynaklıdır.
Atık Hizmeti Verilen Belediye Nüfusu (kişi)	971.355	1.535.232	1.077.156	1.351.657
Kişi başına GSYH (TL)	30.493	21.412	23.823	28.186
Kişi Başına Düşen Yeşil Alan Miktarı	4.9 metrekare/kişi	Kişi Başına Düşen Yeşil Alan Parklar (İmar planı içinde)=> 2.368.780/1.506.000=1.57 m ² Parklar+Orman içi Mesire Alanları 3.746.880/ 1.506.000=2.48 m ²	2016 yılı: 9,32 metrekare	Kişi başı yeşil alan miktarı 14,00 metrekaredir.
CO₂ Emisyon Miktarı	---	---	---	---
PM10 Yıllık Ortalama Konsantrasyon Miktarı (µg/M³) (Son 5 Yıl)	73,2 Mg/metreküp	47 Mg/metreküp	60, 47, 58 Mg/metreküp (sırasıyla 2013,2014,2015)	75,86 (mg/metreküp) (2011-2016)
SO₂ Yıllık Miktarı (Son 5 Yıl)	12,2 Mg/metreküp	11 Mg/metreküp	10, 6, 7 Mg/metreküp (sırasıyla 2013,2014,2015)	8,57 (mg/metreküp) (2011-2016)
Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının (Güneş Enerjisi, Rüzgâr Enerjisi, Jeotermal Enerji, Biyo Kütle, Biyogaz, Hidrojen Enerjisi) Kullanımına Yönelik Yerel Yönetim Tarafından Yapılan Çalışmalar	1. Adasu HES 2. Akçay Barajı ve HES 3. İkramiye Ges 4. Hacimercan HES 5. Balıkçı HES 6. Hızırilyas HES 7. Keremali HES 8. Çamdağı Barajı ve HES 9. Klorlama Ünitesi-İletişim Kuleleri-İçmesuyu Depoları (GES-RES)	---	Yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş enerjisi konusunda "Samsun Enerji Projesi" yürütülmüştür. SAMULAŞ Tesisleri çatısına 250 kw gücünde Fotovoltaik Güç Sistemi (FVGS) kurulmuştur. Karadeniz Binalarda Enerji Verimliliği Projesi: Karadeniz Havzası Sınırötesi İşbirliği Programı kapsamında mali destek alınarak uygulanmıştır.	Kayseri Katı Atık Düzenli Depolama Tesisi Projesi kapsamında deponi gazlarının elektrığe dönüştürülmesi, Molu çöp depolama sahasında (vahşi depo sahası) deponi gazından elektrik üretimi, Büyükşehir ve İlçe Belediyelerince kurulan GES'ler

--- Veriye erişim sağlanamamıştır.

Tablo 12: Türkiye’de İl Düzeyinde Orman Varlığı (Hektar)** [42,47]

Yıllar	Türkiye	Kayseri	Sakarya	Hatay	Samsun
2012	0,287	0,085	0,225	0,142	0,311
2015	0,284	0,084	0,218	0,136	0,304
2018	0,276	0,095	0,206	0,129	0,291

**42 ve 47 No’lu kaynaklardan alınan verilerle yazar tarafından hazırlanmıştır.

Tüm bu bilgiler çerçevesinde, yapılan görüşmelerden elde edilen verilere göre; Gökçeğöz Katı Atık Düzenli Depolama Tesisinde çöp depolama alanlarında oluşan ve karbondioksit(CO₂) göre 21 kat daha zararlı olan metan(CH₄) gazının neden olduğu sera gazı etkisini engellemek amaçlı santraller kurulmuş olup; enerji üretmeye devam eden tesiste her biri 1.4 MW/h olan 3 Adet motor ile 1.4 MW/h’lık enerji üretimini gerçekleştirilerek binlerce konutun elektrik ihtiyacının karşılanması ve böylece çöpten enerji üretimi sağlanması amaçlanmaktadır. Hatay sınırları içerisinde halihazırda iki adet Katı Atık Düzenli Depolama Sahası bulunmaktadır. Bunlardan biri İskenderun Düğünyardı Mevkiinde bulunan, Körfez Katı Atık Birliği’ne ait 6 ilçeye hizmet vermektedir. Diğeri ise Antakya Gökçeğöz mevkiinde bulunan ve 9 İlçeye hizmet veren Gökçeğöz Katı Atık Düzenli Depolama Sahasıdır. Hatay Büyükşehir Belediyesi’nin oluşturmuş olduğu Mobil Temizlik Ekibi ile Hatay genelinde kirlilik oluşan noktalara anında müdahale edilmekte ve şehir temizliği hizmetleri 7/24 yürütülmektedir. Deniz ve kıyı temizliği faaliyetleri içerisinde ise; 2 adet deniz temizleme teknesi, 2 adet sıkıştırılmalı çöp kamyonu, 2 adet traktör, 2 adet plaj temizleme makinesi ile toplam 85 aracılığıyla yürütülmüştür. Nisan 2016-Ekim 2016 tarihleri arasında Hatay ili deniz ve kıyılarında atıklar 580 ton atık toplanmıştır. Yoncakaya Göleti Projesi ile su sıkıntısı çeken alanlara su temin edilerek yer altı su kaynaklarının koruması adına önemli bir adım atıldığı kaydedilmiştir. Yol aydınlatma için gereken elektrik enerjisi ise güneş panelleri kullanılarak sağlanmaktadır. Yine ulaşım hususunda bisiklet yolları ile motorlu taşıtların doğaya saldırdığı karbonun azaltılması planlanmaktadır. Güneş enerjisi ile çalışan aydınlatma ve akıllı durak bilgi panelli duraklar yapılmıştır. Yeşil dalga uygulaması ile de Hatay’ın merkez ilçesi Antakya ile İskenderun ilçelerini birbirine bağlayan karayolunda motorlu araçların sabit hızla seyretmelerini sağlayan bu uygulama ile araçların hız sınırlarını aşmama ve trafik ışıklarında bekleme süresini azaltarak doğaya salınan egzoz gazlarının azaltılması amaçlanmıştır. Son olarak, akıllı kavşak uygulaması ile trafik akışının düzenlenmesi, araçların hız kontrolünün ve güvenli bir şekilde ulaşımının sağlanması ve bununla birlikte doğaya salınan egzoz gazının azaltılması hedeflenmektedir.

Kayseri Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanlığı’nda yer alan uzmanlarla yapılan yüz yüze görüşmelerden elde edilen verilere göre; İlde toplu taşıma ve ulaşım hususlarında daha çok doğalgazlı otobüslerin kullanıldığı, şehir içi kavşak düzenlemelerinin yapıldığı, sinyalizasyon

modernizasyonu ve yeşil dalga uygulamalarının gerçekleştirildiği, köprülü kavşakların yapıldığı, toplam hat uzunluğu 35 km olan tramway sisteminin kullanıldığı, KAYBİS ile 100 km uzunluğundaki bisiklet yolları ve 35 istasyonun yapıldığı, P ve S Plakalı araçlar ile ağır tonajlı araçların UKOME kararı ile aktif saatlerde şehir merkezlerine girişlerinin yasaklandığı, İl Mahalli Çevre Kurulu Kararı gereği merkezi sistemle ısınan katı (kömür) ve sıvı yakıt (fuel oil) kullanan tüm binaların temiz yakıt (doğalgaz) sistemine geçirildiği, yine hava kirliliği çalışmalarına ilişkin olarak tüm kömür satış noktalarında numune alma ve analiz çalışmalarının yapıldığı, 41 ha alan üzerinde 3,25 m³ çöp depolama kapasiteli katı atık düzenli depolama ve kompost tesisinin yapıldığı, eski çöp depolama sahasının rehabilitasyonu kapsamında gaz toplama ve elektrik enerjisi üretilmesi işinin gerçekleştirildiği, 5.000 ton/yıl kapasiteli bitkisel atık kompost tesisi ile 3.600 ton/yıl kapasiteli tavuk gübresi kompost tesisinin yapıldığı, gürültü haritalarının hazırlatıldığı, çevre eğitim faaliyetleri kapsamında doğrudan veya dolaylı olarak yaklaşık 15.000 ev hanımına eğitim ve kampanyalar ile yaklaşık 35.000 öğrenciye ulaşıldığı, ambalaj atıklarına ilişkin olarak, geri kazanım tesis sayısının 24 olup, toplama ayırma lisanslı tesis sayısının ise 14 olduğu ve bununla birlikte MELİKGAZI, KOCASINAN, TALAS İlçeleri kaynağında ayrı toplanan ambalaj atık miktarının yaklaşık 100 ton/yıl olduğu, İl içerisinde merkezde ve ilçelerde toplam 13 adet atık su arıtma tesisinin bulunduğu, elektrik santrali kurulu gücünün 679 mw olduğu ve buna ek olarak, 635 mw yenilenebilir enerji kaynağının olduğu, 36 adet rüzgar tribünün olduğu, yaklaşık 60 GES tesisinin bulunduğu bildirilmiştir.

Samsun Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanlığı’nda yer alan uzmanlarla yapılan yüz yüze görüşmelerde, toplu taşıma ve ulaşım hususlarında elde edilen verilere göre; Atakum, İlkadım, Canik ve Tekkeköy İlçelerini de kapsayan toplam hat uzunluğu yaklaşık 30 km olan hafif raylı sistemin yapıldığı ve seferlerin gerçekleştirildiği, Canik İlçesinde bulunan Bandırma Vapur Müzesi’nden Atakum İlçesindeki Kurupelit Yat Limanı’na kadar olan sahil şeridinin (14 km), rekreatif amaçlı kullanılmak üzere Samsun Büyükşehir Belediyesince düzenlenmesinin yapıldığı, 2016 yılı için Fener Plajı’na mavi bayrak alındığı ve diğer plajlara Mavi Bayrak alabilmek için çalışmaların devam ettiği, Samsun’un simgelerinden biri olan İstiklal Caddesi’nin (Osmaniye Caddesi ile Lise Caddesi arasındaki bölümü), altyapısı ve üstyapısı ile birlikte yeniden düzenlenerek taşıt trafiğinden arındırıldığı, bölgenin en büyük atık su arıtma tesisi

olan Doğu İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nin 19 Mayıs Üniversitesinden Havaalanına kadar olan bölgeye hizmet etmekte olduğu ve Samsun İl nüfusunun %44 ünün atık suları bu tesiste arıtıldığı ve tesis sayesinde denizden 2.450 metre uzağa deşarj sağlandığı, şehir merkezine yaklaşık 10 km uzaklıkta olan Samsun Katı Atık Düzenli Depolama Sahası'nın yer aldığı ve 2008 tarihinden 2016 Ekim ayına kadar bertaraf edilen atık miktarının 1.650.263 ton olduğu, 2015 yılı içerisinde Kavak Bölgesi'nde (Havza, Kavak, Vezirköprü, Ladik, Asarcık) ve Bafra Bölgesi'nde (Yakakent, Alaçam, Bafra, Ondokuz Mayıs) katı atık aktarma istasyonlarının kurulduğu ve bu istasyonlardan gelecek katı atıkların Samsun Büyükşehir Belediyesi Katı Atık Düzenli Depolama Tesisinde bertaraf edildiği, tesis içerisinde yer alan **Metan Gazı Enerji Çevrim Santrali ile Katı Atık Düzenli Depolama Alanı**ndan çıkan metan gazının kullanılarak elektrik enerjisi elde edilmesi işi için tesis kurulduğu ve bu tesisin toplam kurulu gücünün 6 MWh olduğu ve yine tesis içerisinde yer alan bir Biyogaz Tesisi'nin yer aldığı günde 90 ton organik atık ve sızıntı suyu alınarak gaz üretiminin yapıldığı ve üretilen gazın da enerji elde edilmesinde kullanıldığı belirtilmiştir. Tüm bunlara ek olarak yine elde edilen bilgilere göre; Samsun Katı Atık Düzenli Depolama Sahası İdari Binası yanında özel sektör tarafından kurulan Atık Müzesi'ne gelen ziyaretçilere firma ve Belediye personeli tarafından geri dönüşüm ve atık bertarafı gibi konularda bilgilendirme çalışmaları yapılmaktadır. Samsun il sınırları içerisinde elde edilen verilere göre toplam olarak; 2 adet katı atık düzenli depolama sahası, 2 adet katı atık transfer istasyonu, 3 adet rehabilite edilmiş, 1 adet rehabilitasyonu devam eden ve 2 adet vahşi çöp döküm alanı mevcuttur. Yine İl'de Merkez (Samsun-1) Hava Kalitesi İzleme İstasyonu, Tekkeköy (Samsun-2) Hava Kalitesi İzleme İstasyonu, Atakum İlçesi'nde Isınmadan Kaynaklı Hava Kirliliği Ölçüm İstasyonu, Canik İlçesi'nde Isınmadan kaynaklı Hava Kirliliği Ölçüm İstasyonu, İlkadım İlçesi'nde Trafikten Kaynaklı Hava Kirliliği Ölçüm İstasyonu ve Bafra İlçesi'nde Isınma ve Trafikten Kaynaklı Hava Kirliliği Ölçüm İstasyonu bulunmaktadır.

Samsun Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanlığı'nda yer alan uzmanlarla yapılan yüz yüze görüşmelerde elde edilen verilere göre; Belediye kapsamında yürütülen projelerin enerji, ulaşım, atık, yeşil alanlar ve enerji verimli binalar ile su kaynakları ve doğal hayatı koruma konularına yoğunlaştığı ve bu kapsamda toplam kurulu gücü 9,6 mw olan HES'in inşaa edildiği ve bu santralin yılda ortalama 40 milyon kwh enerji ürettiği ve yıllık 27.262 ton/CO2 azaltımı yapıldığı belirtilmiştir. İkramiye HES, Hacimercan ve Balıkçı HES, Hızırilyas HES ise diğer HES Projeleridir. Bunlara ek olarak, içme suyu depolarında GES uygulamalarının yapıldığı, toplam depolama kapasitesi 2.895.770 m³ olan Sakarya Katı Atık Düzenli Depolama Sahası'nın işletimde olduğu, Entegre Katı Atık Yönetiminin (SEKAY) olduğu,

Sakarya Atık Yönetimi çerçevesinde yıllık 143.600 TON/CO2 azaltımının yapıldığı, toplu taşımanın yaygınlaştırılmasına ilişkin olarak, yaya ve bisiklet yollarının entegrasyon çalışmalarının devam ettiği ve bu kapsamda da toplamda 176 km bisiklet yolunun yapılmasının hedeflendiği, hizmet sınırlarında toplam 5 adet Atıksu Arıtma Tesisi faaliyet göstermekte olduğu, Sakarya Büyükşehir Belediyesi'nin imzalanan sürdürülebilir şehir protokolü ile Gold Standard Şehirleri Programı'na dahil olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca, Birleşmiş Milletler GEF Küçük Destek Programı (SGP) ve Sakarya Ticaret ve Sanayi Odası ortaklığında ve Sakarya Büyükşehir Belediyesi paydaşlığında geliştirilen Sürdürülebilir Sakarya İklim Dostu Aydınlatma Projesi söz konusu olup; Projenin ana hedefi kamu binalarında enerji etkin uygulamalarının teşvik edilmesi, yaygınlaştırılması ve kamuoyunda farkındalık oluşturulmasıdır.

6. Yeşil Büyüme Göstergeleri Çerçevesinde Türkiye ve OECD Ülkeleri

Çalışma kapsamında elde edilen verilerin dışında, dünyadaki diğer ülkelerle de karşılaştırma imkanı sunabilecek nitelikte, kolay erişilebilir, standart ve sistematik veri kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Her ülkenin ve coğrafi bölgenin özellikleri farklı olduğu için, her göstergeye ilişkin veriler bütün bölgelerde ya da ülkelerde bulunmayabilir. Veyahut, dünyada her ülkenin kendi vergi sistemine ait farklı çevre vergisi türleri olabilir. Ancak OECD'nin geliştirmiş olduğu Yeşil Büyüme Göstergeleri çerçevesinde Ülkemizde de yerel ve bölgesel düzeylerde veriler toplanabilir ve bu göstergeler Ülkemiz özelliklerine uyumlu hale getirilebilir. OECD Yeşil Büyüme Göstergeleri çerçevesinde tüm OECD Ülkeleri ile Türkiye'nin verileri karşılaştırılmıştır. Bu verilere göre, gelişmekte olan bir ülke olarak yeşil büyüme hususunda eksiklerimiz olduğu görülmektedir. Örneğin diğer OECD Ülkeleri'ne nazaran hava kirliliğine daha fazla maruz kalmakta olduğumuz ve geri dönüştürülmüş veya kompostlaştırılmış belediye atıklarının daha az olduğu görülmektedir. Ülkemizde il bazında yeşil büyüme konularına ilişkin veri bulmak oldukça güç olduğundan ve TÜİK internet sitesinde ise bu konularda daha çok Ülke bazında verilere ulaşım sağlanabildiğinden, Tablo 13'te OECD İstatistik Veri Tabanı'ndan alınan verilerle OECD Yeşil Bölüme Göstergeleri'ne göre OECD Ülkeleri ile Türkiye'ye ait veriler karşılaştırılmıştır. Buradan da görüldüğü üzere Türkiye, bazı göstergelerde OECD Ülkeleri'ne göre geride kalırken bazılarında ise OECD Ülkeleri'ne göre daha ileride yer almaktadır. Yine söz konusu sebeplerden dolayı ulaşılabilen veriler içerisinde yeşil işlere ilişkin olarak, Tablo 14'te yeşil işler kapsamına giren sektörlere ilişkin istihdam verilerinin toplam istihdam içerisindeki oranı incelenmiş olup; 2014 yılından itibaren söz konusu sektörler için istihdam sayısının toplam istihdam içerisindeki payının düştüğü görülmektedir.

Tablo 13. 2016 Yılı OECD Yeşil Büyüme Göstergelerine Göre Türkiye ve OECD [23]

		Değişken	Birim	Türkiye	OECD (Toplam)
CO2 Üretkenliği		Üretim dayalı CO2 üretkenliği, Enerji kaynaklı CO2 emisyon birimi başına GSYİH	\$/kg, 2010	5,41	4,23
		Üretim dayalı CO2 yoğunluğu, kişi başına enerji kaynaklı CO2	t	4,25	9,02
		Üretim dayalı CO2 emisyonları, İndeks 2000 = 100	İndeks, 2000=100	168,41	92,54
		Üretim dayalı CO2 emisyonları	10 ⁶ t	338,87	11.613,74
Çevre ve Kaynak Verimliliği	Enerji verimliliği	Enerji verimliliği, Toplam birincil enerji arzı birimi başına GSYİH	\$, 2010	13.405,96	9.311,42
		Enerji yoğunluğu, kişi başı Toplam birincil enerji arzı	Ton petrol	1,72	4,11
		Toplam birincil enerji arzı, indeks 2000=100	İndeks, 2000=100	179,22	99,43
		Toplam birincil enerji arzı	10 ⁶ Ton petrol	136,72	5.282,02
		Yenilenebilir enerji arzı, (%) Toplam birincil enerji arzı	%	12,53	9,89
		Yenilenebilir elektrik, (%) toplam elektrik üretimi	%	32,89	23,75
Enerji dışı malzeme verimliliği		Hektar başına azot dengesi	kg	23,28	---
		Hektar başına fosfor dengesi	kg	7,00	---
		Üretilen belediye atıkları, kişi başına kg	kg/kişi	424,63	526,84
		Yakılarak bertaraf edilen belediye atıkları, (%) işlenmiş atık	%	0,00	22,05
		Geri dönüştürülmüş veya kompostlaştırılmış belediye atıkları, (%) işlenmiş atık	%	9,79	35,73
		Depolama alanlarına bertaraf edilen belediye atıkları, (%) işlenmiş atık	%	90,21	42,08
Doğal Varlık Tabanı	Orman Kaynakları	Orman kaynaklarının kullanım yoğunluğu	Oran	0,46	---
Yaşam kalitesinin çevresel boyutu	Hava kirliliğine maruz kalma	PM2.5'e maruz kalma sonucu ölüm	ölüm/10 ⁶	459,09	321,89
Teknoloji ve yenilik: Ar-Ge		Yenilenebilir enerji kamu AR&GE bütçesi, (%) toplam enerji kamusal Ar&Ge	%	39,77	---
		Enerji kamusal Ar-Ge bütçesi, (%) GSYİH	%	0,01	---
		Fosil yakıt kamu AR&GE bütçesi (Karbon yakalama ve depolama hariç), (%) toplam enerji kamusal Ar & Ge	%	4,48	---
		Uluslararası finansal akışlar: ResmiSağlanan Net Resmi Gelişim Yardımı, (%) Gayri safi milli gelir	%	0,76	---
Ekonomik fırsatlar ve politika tepkileri	Çevre vergileri ve transferler	Çevre ile ilgili vergiler, (%) GSYİH	%	3,28	1,63
		Çevreyle ilgili vergiler, (%) toplam vergi geliri	%	12,97	5,31
		Enerji ile ilgili vergi geliri, % toplam çevre vergisi geliri	%	65,82	71,99
		Karayolu taşımacılığı ile ilgili vergi geliri, % toplam çevre vergisi geliri	%	34,18	24,54
		Petrol vergisi, Litre başına ABD Doları	\$/l, 2010	1,54	---
		Dizel vergisi, Litre başına ABD Doları	\$/l, 2010	1,13	---
		Fosil yakıt tüketimi desteği, (%) enerji ile ilgili vergi geliri	%	20,67	14,85
		Fosil yakıt tüketimi desteği, % toplam vergi geliri	%	1,76	0,48
		Fosil yakıt tüketimi desteği, (%) toplam fosil yakıt desteği	%	88,26	68,47
		Fosil yakıt üretim desteği, (%) toplam fosil yakıt desteği	%	11,29	12,73
		Fosil yakıt genel hizmet desteği, % toplam fosil yakıt desteği	%	0,44	18,80
		Petrol desteği % toplam fosil yakıt desteği	%	82,26	70,25
		Kömür desteği, (%) toplam fosil yakıt desteği	%	17,30	11,78
		Gaz desteği, % toplam fosil yakıt desteği	%	0,44	17,98
		Toplam fosil yakıt desteği, toplam vergi gelirinin yüzdesi	%	2,00	0,69
		Sosyo-ekonomik bağlam		Gerçek GSYİH, İndeks 2000=100	İndeks, 2000=100
Tarımda katma değer, toplam katma değer yüzdesi	%			7,02	1,70
Sanayide katma değer, toplam katma değer yüzdesi	%			31,98	24,71
Hizmetlerde katma değer, toplam katma değer yüzdesi	%			61,00	73,59
Kişi başına gerçek GSYİH	\$, 2010			23.050,93	38.259,84
Emek geliri vergisi, % GSYİH	%			11,00	17,51
Emek geliri vergisi, % toplam vergi geliri	%	43,46	57,10		

Tablo 14. Türkiye'de 2014-2018 Yılları Arasında Yeşil Sektörlerdeki İstihdam Sayısı (Kişi) (15 Yaş Üstü)*** [46]

Yıllar	Tarım, Ormanlık ve Balıkçılık	Madencilik ve Taş Ocaklığı	Elektrik, Gaz, Buhar, Su Temini ve Kanalizasyon	Toplam	Toplam İstihdam İçerisindeki Payı (%)
2014	5.470.000	134.000	245.000	5.849.000	0,226
2015	5.483.000	118.000	257.000	5.858.000	0,220
2016	5.305.000	125.000	257.000	5.687.000	0,209
2017	5.464.000	137.000	277.000	5.878.000	0,209
2018	5.297.000	151.000	292.000	5.740.000	0,200

***46 No'lu kaynaktan alınan verilerle yazar tarafından hazırlanmıştır.

7.Tartışma ve Sonuç

Küreselleşmenin olumsuz etkileri karşısında oluşan yeşil yeni düzen çerçevesinde, yeşil büyüme içerisinde tüm kentsel ve kırsal paydaşlar yer almaktadır. Ancak ülkelerin, bölgelerin ve hatta yereldeki özelliklerin farklılık göstermesi sebebiyle yeşil büyüme konusunda farklılıklar söz konusu olmaktadır. Ülkemizde ise yeşil büyüme, yeşil işler ve yeşil yakalı işçiler kavramlarında kabul görmüş belirli bir tanım henüz söz konusu olmamakla birlikte, doğrudan yeşil büyüme eylem planları ya da stratejileri yer almamaktadır.

Yeşil bir ekonomi inşa etmek sadece yeni işler oluşturmak ya da yeni işleri kendine çekmek demek değildir. Aynı zamanda mevcut işler için yeşil sektörde ortaya çıkan fırsatlardan yararlanmak anlamına da gelmektedir [38]. Bu bilgiler çerçevesinde; yeşil işlerin artması durumunda farklı sektörlerde yeşil iş kollarının yeniden tanımlanması ile birçok iş alanı ve uzmanlık dalının da yeşil iş olarak yeniden tanımlanması gerekecek ve dolayısıyla, iş tanımları ve nitelikleri ile bu işlere ilişkin istatistiki veri sistemleri de oluşarak mevcut sistemler bu kapsamda değişebilecektir. Bu sebeple de istihdam kollarında kaymalar gündeme gelecektir. Dolayısıyla, bazı iş kolları yerini yeni iş alanlarına bırakacaktır. Örneğin ilerleyen yıllarda benzin istasyonları yerini elektrik şarj istasyonlarına bırakacak; bu sebeple, burada çalışan işçilerin ve bu yakıtla ilgili iş alanlarını besleyen diğer alt iş alanlarında çalışanların da daha başka iş alanlarına kayması beklenecektir. Bu doğrultuda örneğin Amerika'da yeşil iş başvuruları ve yeşil yakalı işçiler için açılan internet siteleri bulunmaktadır. Buna ek olarak, Amerika ve Avrupa Ülkeleri'nde yeşil yakalı istihdam için mevcut durum analizleri yapılmakta ve projeksiyonlar geliştirilmektedir. Bu projeksiyonları içeren senaryolarla da yeşil ekonomi stratejileri hazırlanmakta ve yeşil iş ve ekonomi eylem planları oluşturulmaktadır. Bu noktada, kentsel sürdürülebilirliğin sağlanabilmesi ve özellikle Ülkemizde henüz yeni olan yeşil ekonomik büyüme ve yeşil işler konularında gelişme elde edilmesi amacıyla Ülkemizde de farklı ölçek ve düzeylerde yeşil büyüme eylem planlarının ya da yeşil ekonomi eylem planlarının hazırlanması ve uygulanması gerekmektedir. Özetle söz konusu planların içerisinde oluşturulacak veya kapsamı değişecek yeşil işler ile kaybolan işlere ve mesleklere ilişkin projeksiyonların olması kaçınılmazdır. Görüldüğü üzere burada yeşil işler günümüzün büyük sorunları olan yoksulluk ve işsizlik hususuna da bir alternatif olarak yeşil yeni düzen içerisinde yer almaktadır.

2008 yılında verimlilik, geri dönüşüm, su temizliği ve verimliliği ve sürdürülebilir ulaşım dahil çevre ürünleri ve hizmetleri için küresel piyasa hacmi yaklaşık 1.000 milyar avroya ulaşmıştır. Bu hacim 2020'ye kadar 2.200 milyar avroya ulaşabilir [39]. Dolayısıyla yeşil işlerin oluşmasında kamusal ve özel

sektöre ait önem arz etmektedir. Bu sebeple yatırımların bu anlamda doğru yönlendirilmesi gerekmektedir.

Yeşil teknolojiler ve yeşil işlerin ne özellikle kahverengi ne de yeşil ekonominin ve istihdamın diğer kesimlerine ileri bağlantılar yoluyla etkisi bulunmaktadır. Örneğin yenilenebilir enerjideki işler, beslediği sektörlerin çevresel izlerini önemli ölçüde azaltmakta; bilgi teknolojisi sektörü, sera gazı emisyonlarına hızla artan bir katkıda bulunmaktadır. İnternetin, ofislerde yer alan bilgisayarların ve cep telefonlarının yenilenebilir enerji ile çalışması, bu geniş ekonomi sektörünü düşük etkili bir faaliyete dönüştürecek ve bilgi teknolojilerindeki istihdamı daha sürdürülebilir hale getirecektir. Bir başka örnek; fotovoltaiik pillerle çalışan elektrikli araba, ulaşımın iklim etkisini önemli ölçüde azaltacaktır. Enerji verimliliği, yeniden kullanılan ve geri dönüştürülen malzemeler ve ürünlerdeki yeşil işler de benzer etkilere sahiptir. Bu gibi yapısal istihdam etkileri, geleneksel üretim sistemlerine kıyasla istihdamda önemli bir artış oluşturarak; ekonomileri daha az kaynak ama daha fazla istihdam yaratan bir düzene getirebilir [17].

Bugün dünyada çoğu ülke henüz bir yeşil ekonomi ve yeşil yakalı işçi tanımına yasal olarak sahip değildir. Bu sebeple öncelikle bu kavramların devlet tarafından yasal olarak tanımlanması ve yeşil ekonomiye ilişkin verilerin ölçülmesi için gerekli göstergelerin ya da indekslerin oluşturulması ve tanımlanarak yasal bir zemine oturtulması gerekmektedir. Bu doğrultuda İngiltere'de olduğu gibi Yeşil Ekonomi Konseyi (Green Economy Council) veyahut bir üst koordinasyon kurulu kurulmalı ve bu yapı içerisinde kamu, özel sektör ve üniversiteler ile STK'lardan temsilciler katılmalı ve bu yapı yeşil ekonomiye doğru ilerlemenin izlenmesinde etkin bir role sahip olmalıdır. Çevre vergileri yeniden düzenlenmeli ve yeşil ekonomiye geçiş için gerekli yasal düzenleme ve uygulamalar gerçekleştirilmelidir. Bunlara ek olarak, yeşil yakalı işçilerin diğer iş gruplarından dönüşümünün sağlanması için gerekli becerilerin kazandırılması adına örneğin meslek içi eğitimlerin yaygınlaştırılması ya da buna yönelik eğitim merkezlerinin oluşturulması gerekmektedir. Bu sebeple de devlet desteğinin aranması gerekli olabilir. Ayrıca işçilerin düzgün işlerde çalışabilmesi adına çalışma koşullarının yasalarda yeniden düzenlenmesi ihtiyacı doğabilir.

Tüm bunların yanı sıra, İngiltere'de olduğu üzere Yeşil Yatırım Bankası (UK-Green Investment Bank) gibi yeşil ekonomiye geçişi ve yeşil ekonominin gelişimini destekleyici finans mekanizmaları geliştirilebilir [40].

Çalışma içerisinde gerek yerelde gerekse de Ülke düzeyinde de birçok veriye ulaşılamadığı görülmektedir. Bu sebeple, öncelikle yeşil büyüme

göstergeleri ülkemiz özelliklerine göre geliştirilerek; dünyadaki ülkelerle ve hatta Ülke içerisinde yerel düzeyde illerle karşılaştırma yapılmasına olanak sağlayacak şekilde uyumlanabilir. Bunun için, Ülke düzeyinde eksik verilerin tamamlanması gerekmektedir. Bilhassa, yerelde hazırlanacak yeşil büyüme eylem planları için özellikle çevresel hizmetlerin ağırlıklı olarak verildiği yerel yönetimlere ait faaliyet raporlarında bu göstergelerin daha kolay erişilebilir sistematik ve standardize olması sağlanabilir. Samsun, Hatay, Sakarya ve Kayseri örneklerinde de görüldüğü üzere Büyükşehir Belediyeleri'nde birçok veri mevcut olup; eksik olan veriler de bulunmaktadır. Buna örnek olarak yeşil yakalı iş ve işçilere yönelik verilere de bilhassa yerel düzeyde ulaşılamamıştır. Bu ve benzer konuyla ilişkili diğer verilerin de elde edilmesiyle birlikte yeşil büyüme strateji ve faaliyetlerini içeren ve iller arası karşılaştırma imkanı sağlayabilen ayrı dokümanlar da hazırlanabilir. Bu dokümanlar oluşturulacak yeşil büyüme eylem planlarına da girdi sağlayacaktır. Son olarak, yeşil büyüme eylem planlarının imar planlarıyla uyumlu olması da yeşil yeni düzenin oluşturulmasında ve yeşil büyüme ile kentsel sürdürülebilirliğin sağlanmasında faydalı olacaktır.

Kaynakça

- [1] Green New Deal. 2017. What Is The Green New Deal. <http://greennewdeal.eu/what-is-the-green-new-deal.html> [Erişim Tarihi: 04.05.2017].
- [2] Aşıcı A. A. 2012. Sürdürülebilir Yaşam İçin Bir Dönüşüm Önerisi: Yeşil Yeni Düzen, Yeşil Ekonomi, Yeşil Ekonomi, Yeni İnsan Yayınevi Yeşil Politika Serisi, 105s.
- [3] Barbier, E. B., 2009. Rethinking the economic recovery: a global green new deal. United Nations Environment Programme. <http://www.unep.org/greeneconomy/portals/30/docs/GGND-Report-April2009.pdf> [Erişim tarihi: 06.11.2009].
- [4] Barbier, E. B., 2010. Global governance: The G20 and a global green new deal. Economics: The Open-Access, Open-Assessment E-Journal, 4, 2.
- [5] OECD. 2013. Green Growth in Cities, OECD Green Growth Studies, OECD Publishing, 9-97.
- [6] Şahin Ü. 2012. Yeşil Düşünmeden Yeşil Ekonomiye, Yeşil Ekonomi, Yeni İnsan Yayınevi Yeşil Politika Serisi, 26-30s.
- [7] ITUC. 2012. Growing Green and Decent Jobs, April, 3-15.
- [8] UNEP. 2011. Green economy pathways to sustainable development and poverty eradication: a synthesis for policy makers, 2-38.
- [9] UK-Green Investment Bank, 2017. About Us. <http://www.greeninvestmentbank.com/about-us/> [Erişim Tarihi: 29.04.2017].
- [10] The Green Fiscal Commission. 2009. The Case for Green Fiscal Reform, Final Report of the UK Green Fiscal Commission, October, 7.
- [11] Global Green Growth Institute. 2017. GGGI's Strategy 2030. <https://gggi.org/> [Erişim Tarihi: 02.05.2017].
- [12] UN (United Nations). 2012. The Future We Want, Conference on Sustainable Development (Rio+20), Rio de Janeiro, Brazil 20-22 June, Outcome of the Conference.
- [13] ILO. 2013. Sustainable Development, Decent Workand GreenJobs, International Labour Conference, 102nd session, Report V, Genova, 23.
- [14] UNEP, ILO, IOE, ITUC. 2008. Green Jobs: Towards Decent Work In A Sustainable, Low-Carbon World- Policy Messages And Main Findings For Decision Makers, 3-301.
- [15] Erdal L. 2012. Türkiye'de Yenilenebilir Enerji Yatırımları ve İstihdam Yaratma Potansiyeli. Sosyal ve beşeri Bilimler Dergisi, 4(1), 172s.
- [16] Cleary J., Kopicki A. 2009. John J. Heldrich Center For Workforce Development Research Brief, Preparing The Workforce for a "Green Jobs"Economy, 2.
- [17] ILO. 2008. Global Challenges for Sustainable Development: Strategies for Green Jobs, ILO Background Note G8 Labour and Employment Ministers Conference Niigata, Japan, 11-13 May, 8-13.
- [18] Careeronestop. 2018. Green Careers. <https://www.careeronestop.org/GreenCareers/WhatAreGreenCareers/new-green-occupations.aspx> [Erişim Tarihi: 30.10.2018].
- [19] Alliance A. 2008. Green For All with Center for American Progress and Center on Wisconsin Strategy, America's Cities Building Pathways Out Of Poverty And Careers In The Clean Energy Economy, 7.
- [20] The U.S. Bureau of Labor Statistics. 2011. Employment In Green Goods And Services. https://www.bls.gov/news.release/archives/ggqcw_03192013.pdf [Erişim Tarihi: 01.02.2019].
- [21] Tamanini J., Bassi A., Hoffman C., Valenciano J. 2014. The Global Green Economy Index GGEI 2014 Measuring National Performance in the Green Economy, Dual Citizen LLC, 4th Edition, October.
- [22] Tamanini J. 2016. The Global Green Economy Index GGEI 2016 Measuring National Performance in the Green Economy, Dual Citizen LLC, 5th Edition, September, 8-11.
- [23] OECD Stat. 2019. Green Growth Data. https://stats.oecd.org/Index.aspx?DataSetCode=GREEN_GROWTH [Erişim Tarihi: 28.08.2019].

- [24] OECD. 2017. OECD Green Growth Indicators 2017. <http://www.oecd.org/greengrowth/green-growth-indicators/> [Erişim Tarihi: 02.08.2019].
- [25] OECD Statistical Database. 2019. Green Growth Indicators. http://stats.oecd.org/Index.aspx?DataSetCode=GREEN_GROWTH [Erişim Tarihi: 02.08.2019].
- [26] Allen C., Clouth S. 2012. A guidebook to the Green Economy, Issue 1: Green Economy, Green Growth, and Low-Carbon Development– history, definitions and a guide to recent publications, UN Division for Sustainable Development, UNDESA, 2.
- [27] UNESCAP. 2017. A Paradigm Shift For Economic Growth Republic Of Korea's National Strategy For Green Growth And Five-Year Plan. <http://www.unescap.org/sites/default/files/35.%20CS-Republic-of-Korea-National-Strategy-for-Green-Growth-and-Five9Year-Plan.pdf> [Erişim Tarihi: 30.06.2017].
- [28] South Korea Ministry of Strategy and Finance. 2009. Briefing on the Green New Deal for Foreign Correspondents-19 January. <https://english.mosf.go.kr/pc/selectTbPressCenterDtl.do?boardCd=N0001&seq=2513> [Erişim Tarihi: 30.05.2017].
- [29] OECD. 2009. Green Growth: Overcoming the Crisis and Beyond, 15-21.
- [30] HSBC. 2009. Climate Change Global, A Climate For Recovery, The Colour Of Stimulus Goes Green, February, 2-45.
- [31] UNEP. 2017. The UNEP-UNDESA-UNDP Joint Programme for “Supporting a Green Economy Transition in Developing Countries and LDCs: Building towards Rio+20 and Beyond” (GEJP)-Mozambique. <http://staging.unep.org/greeneconomy/Portals/88/documents/GEI%20Highlights/Mozambique%20brief.pdf> [Erişim Tarihi: 19.04.2017].
- [32] UNEP. 2017. Green Economy Joint Programme. <http://staging.unep.org/greeneconomy/AdvisorServices/UNEP-DESA-UNDPGreenEconomyJointProgramme/tabid/1060057/Default.aspx> [Erişim Tarihi: 01.05.2017].
- [33] The African Development Bank. 2015. Transition Towards Green Growth in Mozambique, Policy Review and Recommendations for Action, 7-10.
- [34] ILS (International Institute For Labour Studies). 2011. Green Stimulus Measures, Ec-Ils Joint Discussion Paper Series No. 15, 6-18.
- [35] T.C. Kalkınma Bakanlığı. 2013. 10. Kalkınma Planı (2014-2018), Ankara, 13-138s.
- [36] T.C. Kalkınma Bakanlığı. 2012. Türkiye Sürdürülebilir Kalkınma Raporu: Geleceği Sahiplenmek Haziran, Ankara, 2-40s.
- [37] T.C. Kalkınma Bakanlığı. 2014. 10. Kalkınma Planı (2014-2018), İstihdam ve Çalışma Hayatı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, 56-112s.
- [38] Alliance A. 2008. Green-Collar Jobs In America's Cities Building Pathways Out Of Poverty And Careers In The Clean Energy Economy, Green For All With Center For American Progress and Center on Wisconsin Strategy, 6.
- [39] UNEP. 2008. Background Paper on Green Jobs, 8.
- [40] House of Commons. 2012. Environmental Audit Committee, A Green Economy, Twelfth Report of Session 2010–12/Volume I: Report, together with formal minutes, oral and written evidence, London, 21 May, 50-53.
- [41] HSBC. 2009. Building a Green Recovery, Caring For Climate Series, UN Global Compact, 24 May, 15.
- [42] TÜİK. 2019. Adrese Dayalı Nüfus Kayıt Sistemi Sonuçları. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=95&locale=tr> [Erişim Tarihi: 25.01.2019].
- [43] TÜİK. 2019. Kamu Sektörü Çevresel Harcama İstatistikleri. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=123&locale=tr> [Erişim Tarihi: 25.01.2019].
- [44] TÜİK. 2019. Belediye Atık İstatistikleri. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=119&locale=tr> [Erişim Tarihi: 25.01.2019].
- [45] Kayseri, Samsun, Sakarya ile Hatay Büyükşehir Belediyeleri Çevre Koruma ve Kontrol Daireleri Başkanlıkları, Kişisel İletişim, 2016.
- [46] TÜİK. 2019. İşgücü İstatistikleri <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=72&locale=tr> [Erişim Tarihi: 10.09.2019].
- [47] T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü. 2018. Ormanlık İstatistikleri <https://www.ogm.gov.tr/ekutuphane/Istatistikler/Forms/AllItems.aspx?RootFolder=%2Fekutuphane%2FIstatistikler%2FOrman%20B1%20C4%20B1k%20C4%20B0statistikleri&FolderCTID=0x012000301D182F8CB9FC49963274E712A2DC00&View={C19AB316-F6A1-40F4-BE44-7526AE967FDC}> [Erişim Tarihi: 10.09.2019].