

A Novel and Highly Sensitive Reduced Graphene Oxide Modified Electrochemical Sensor for the Determination of Chlorpyrifos in Real Sample

Berna Koçak^{1*}, Hüseyin Çelikkan²

¹Munzur University, Tunceli Vocational School, Chemical and Chemical Processing Technologies Department, Tunceli, Turkey

²Gazi University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Ankara, Turkey

*berna.kocak@hotmail.com^{id}, celikkan@gmail.com^{id}

Received date: 7.09.2020, Accepted date: 28.12.2020

Abstract

In this study, the voltammetric behavior of chlorpyrifos(CPF) was investigated using reduced graphene oxide-modified glassy carbon electrode(RGO/GCE). FT-IR, XRD and TEM methods were employed in the characterization of graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by Hummers' method. Electrochemical characterization of CPF was determined by cyclic voltammetry(CV) and differential pulse voltammetry(DPV). Determination of CPF was performed by differential pulse adsorptive stripping voltammetry (DPAdSV) on RGO/GCE. Two working ranges between 5.19×10^{-7} - 8.12×10^{-6} M and 8.12×10^{-6} - 2.18×10^{-3} M were obtained in the CPF calibration curve created by DPAdSV method on RGO/GCE and the limit of detection was found to be 1.56×10^{-7} M. Recovery of CPF from tap water samples on RGO/GCE was 101.0%. In conclusion, a selective and sensitive sensor was developed for the determination of CPF, which can be used in real samples.

Keywords: Chlorpyrifos, modified electrode, reduced graphene oxide

Klorpirifosun Gerçek Örnekte Tayini İçin Yeni ve Yüksek Hassasiyetli İndirgenmiş Grafen Oksitle Modifiye Edilmiş Elektrokimyasal Sensör

Öz

Bu çalışmada, klorpirifosun(CPF) voltametrik davranışı, indirgenmiş grafen oksitle modifiye edilmiş camı karbon elektrot(RGO/GCE) kullanılarak incelendi. Hummers yöntemiyle hazırlanan grafen oksit ve indirgenmiş grafenoksinin karakterizasyonunda FT-IR, XRD ve TEM yöntemleri kullanıldı. CPF'nin elektrokimyasal karakterizasyonu, dönüşümlü voltametri(CV) ve diferansiyel puls voltametriyle(DPV) ile belirlendi. RGO/GCE'ta CPF'nin tayini diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametriyle(DPAdSV) yapıldı. RGO/GCE'ta CPF'nin DPAdSV yöntemiyle oluşturulan kalibrasyon grafiğinde 5.19×10^{-7} - 8.12×10^{-6} M ve 8.12×10^{-6} - 2.18×10^{-3} M olmak üzere iki çalışma aralığı belirlendi. LOD değeri 1.56×10^{-7} M'dir. RGO / GCE ile musluk suyu örneklerinde CPF geri kazanımı %101,0'dir. Sonuç olarak, CPF tayini için gerçek numunelerde kullanılabilen seçici ve duyarlı bir sensör geliştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Klorpirifos, modifiye elektrot, indirgenmiş grafen oksit

INTRODUCTION

Chlorpyrifos(CPF) is a broad-spectrum organophosphate insecticide that is widely used in agriculture, urban life, and household pest control(Pope et al., 2005; Nallapaneni et al., 2005; Sirisha et al., 2007).

This pesticide is applied to cereal crops, cotton, field crops, fruits, hazelnut, vegetables, ornamental plants, and grass. CPF is also effective in controlling worms, cockroaches, fleas, flies, termites and, lice.

CPF acts on the central nervous system, heart, and respiratory system. Exposure to CPF is linked to acute symptoms such as coordination disorders, dizziness, headache, shivering, cramps, blurred vision, and dyspnea(difficulty in breath). When exposed to higher levels, it leads to loss of consciousness, the paroxysm of laughter, and death(Nallapaneni et al., 2005). The determination of CPF is, therefore, of vital importance. Methods

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.791520

such as HPLC-UV-VIS(Handajani et al., 2017), HPLC-MS/MS(Huan et al., 2019), GC-MS(Sinha et al., 2006), colorimetry (Mane et al., 2020) were developed for the determination of CPF. However, despite the accuracy and high sensitivity of these methods, they come with certain drawbacks including high costs, time-consuming processes such as pre-concentration, and bulky devices that are not suitable for fieldwork. Therefore, a simpler, faster and, cost-efficient method is required to detect CPF(Huang et al., 2020). Electrochemical methods were employed for simple, fast and cost-efficient determination of CPF(Al-Meqbali et al., 1998; Manisankar et al., 2005; Sirisha et al., 2007; Pelit et al., 2011; Kumaravel et al., 2015; Sreedar et al., 2015; Fischer et al. J., 2016; Melo et al., 2018; Joshi et al., 2020)

Being one of the most prominent elements of the periodic table, carbon has a total of five allotropes including fullerene, carbon nanotube, graphene, graphite, and diamond. While diamond and graphite which have been known since ancient times are three-dimensional allotropes, nanotube discovered in the 90s is one-dimensional and fullerene is zero-dimensional. On the other hand, the recently-discovered graphene which attracted a great deal of attention after its discovery is two-dimensional. The electronic structure of the graphene layers was first discussed by Wallace in 1947(Wallace, 1947). In 2004, Novoselov and Geim mechanically extracted a single-layer of graphene using the exfoliation method and characterized, with various methods, the graphene compressed as a preliminary process of the research for making electrochemical sensors (Novoselov et al., 2004). Graphene is widely used in electrochemical and electroanalytical applications thanks to its relatively low cost, wide specific surface area(theoretically 2630 m²/g)(Manisankar et al., 2008)and higher electron mobility(15 000 cm V⁻¹s⁻¹)(Geim et al., 2010; Yang et al., 2010) compared to carbon nanotube and fullerene.

In this study, a new-generation, simple, sensitive, reliable, and easily-preparable electrode modified with reduced graphene oxide(RGO/GCE) was employed in the electrochemical determination of CPF. To obtain the RGO used in GCE modification, GO was first synthesized from graphite using the Hummers method and then was reduced by NaBH₄. And lastly, it was characterized

using FT-IR, XRD, and TEM methods. Differential pulse adsorptive stripping voltammetry(DPAdSV) was performed and the conditions for the quantitative determination of CPF on RGO/GCE were unveiled.

MATERIAL AND METHODS

Instrumentation and chemicals

Iviumpocketstat(potentiostat galvanostat impedance analyzer) was used for voltammetric measurements of CPF and the data collected through this device were evaluated with the Ivium software. Shimadzu IR Affinity-1 was used to determine the functional groups of graphene oxide and graphite via FT-IR spectroscopy. Atomic force microscope(Nanosurf Easy scan2, Nanosurf Instruments Inc.) and transmission electron microscope(JEOL TEM 1400) were used respectively for the determination of thickness and size of graphene layers. A three-electrode system was employed during the experimental studies, where glassy carbon electrode(CHI104) served as the working electrode, while Ag/AgCl(3M NaCl) electrode(MF-2052, BAS) was used as the reference electrode and Pt wire as the counter electrode.

All the chemicals used in the experimental studies were in analytical purity. Sulfuric acid(H₂SO₄) was purchased from Carbo Erba(CAS no:7664-93-9); sodium hydroxide (NaOH) (CAS no: 1310-73-2), sodium nitrate (NaNO₃) (CAS no : 7631-99-4), sodium chloride (NaCl)(CAS no: 7647-14-5), sodium carbonate(Na₂CO₃) (CAS Number: 497-19-8), calcium chloride dihydrate (CaCl₂.2H₂O) (CAS No: 10035-04-8), lead nitrate (Pb(NO₃)₂) (CAS No: 10099-74-8), nickel nitrate hexahydrate(Ni(NO₃)₂.6H₂O) (CAS No: 13478-00-7), cobalt nitrate(Co(NO₃)₂) (CAS No: 10026-22-9), copper nitrate trihydrate (Cu(NO₃)₂.3H₂O) (CAS No: 10031-43-3) from Merck and CPF(C₉H₁₁Cl₃NO₃PS) (CAS no:2921-88-2) from Dr. Ehrenstorfer GmbH. The purity of the argon gas(Ar) used was 99.99%. All of the experiments were conducted in room conditions.

Synthesis of reduced graphene oxide(graphene)

Chemical synthesis of the reduced graphene oxide(graphene)(RGO) was performed in two steps. The first step included the production of graphene oxide(GO) from graphite, while the second step

involved producing RGO by reducing the graphene oxide. The synthetic graphite was converted into graphene oxide(GO) using the Hummers method(Al-Meqbali et al., 1998). To this end, the graphite was put into a beaker and then placed inside an ice bath. After the addition of concentrated H_2SO_4 and $KMnO_4$, it was stirred for 30 minutes while maintaining the temperature below $20\text{ }^\circ\text{C}$. Then, the solution was removed from the ice bath and stirred for a further 30 minutes at room temperature, and then deionized water was slowly and carefully added. Stirring continued for another 30 minutes after the temperature reached $98\text{ }^\circ\text{C}$. After that, pure water H_2O_2 was added to the solution, which turned into a yellow-brown color. At this point, non-reactive potassium permanganate and manganese dioxide were reduced to Mn^{2+} with the addition of H_2O_2 . Following the completion of the stirring process, the solution was centrifuged. The precipitate was washed 5 times with 5% HCl solution. To confirm the completion of the washing process, $BaCl_2$ was added to the washing water. In case the $BaSO_4$ precipitate was observed, the washing process resumed. After the washing process was completed, the solid graphene oxide was dried in a vacuum drying oven at $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Step two: the GO solution was obtained at 1 mg mL^{-1} concentration with deionized water. It was sonicated in the ultrasonic bath for 2 hours to ensure the homogeneous suspension of GO. Then a 1 M NaOH solution was used to bring the pH of the GO solution to 10. To reduce graphene oxide, $NaBH_4$ was slowly added to this solution and it was mixed at $80\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 hours. The obtained RGO suspension was washed 5 times with distilled water. Finally, the volume of the solution was completed with deionized water to 100 mL. The prepared RGO suspension with 1 mg mL^{-1} concentration was used to modify the electrode surface. The obtained RGO solution was then dried for 2 days in a vacuum oven at a temperature of $60\text{ }^\circ\text{C}$ for characterization.

Preparation of RGO modified glassy carbon electrode

The RGO solution that had a concentration of 1 mg mL^{-1} in water was kept in an ultrasonic bath until it was dispersed. $5\text{ }\mu\text{L}$ was taken from the dispersed RGO solution, dripped on the cleaned and dried surface of the GCE, and left to dry under room conditions. The electrode that dried up during the

day was used for electrochemical studies after it was washed with deionized water(Kang et al.,2010).

Voltammetric measurements

All voltammetric studies of CPF were conducted in 10 ml 0.1 M NaOH solution(Manisankar et al.,2005). Before the voltammetric analysis, high purity argon (99.99%) was purged into the electrochemical cell for 5 minutes to remove the oxygen. Conditioning of graphene modified glassy carbon electrode (RGO/GCE) was performed by cyclic voltammograms(25 times) in the potential range of 0 V to -2.1 V at a scan rate of 100 mVs^{-1} . CPF was determined by differential pulse adsorptive stripping voltammetry(DPAdSV) on RGO/GCE(pulse amplitude: 80 mV, staircase potential: 6 mV, scan rate: 50 mV s^{-1} , pulse time: 7 ms, quiet time: 15 s).

Preparation of tap water samples of chlorpyrifos

A stock solution of $1.0\times 10^{-4}\text{ M}$ CPF was prepared by mixing 1mL tap water, 1mL acetonitrile, and 8 mL 0.1M NaOH solution.The same solution without CPF was used as a blank solution for further experiments.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of GO and RGO

FT-IR spectroscopy was applied to determine the functional groups of GO and RGO. Figure 1a depicts the FT-IR spectra of GO and RGO. From Figure 1a, FT-IR spectrum of GO showed the broadband of O-H stretching vibrations around 3300 cm^{-1} , the sharp band of C=O stretching vibrations at 1717 cm^{-1} , C=C stretching of unoxidized graphitic domain at 1617 cm^{-1} , C-O stretching of carboxylic acid at 1041 cm^{-1} (William et al., 1958; Paredes et al., 2008; Konios et al.,2014; Çiplak et al., 2015)

From Figure 1a, it can be concluded that after the reduction of graphene oxide, the main difference was the absence of the broad band of O-H stretching. The other vibrations of oxygen-containing functional groups at the RGO spectrum were decreased by the reduction process of GO(Koçak et al., 2015).

XRD spectra of GO and RGO were shown in Figure 1b. XRD technique is very useful to confirm the reduction of graphene oxide regarding the decrease of interlayer distance. The characteristic sharp peak of (002) plane of GO at $2\theta=11.1$ was related to the

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.791520

distance of 0.79 nm between GO layers(Figure 1b). The corresponding broad peak of RGO at $2\theta=23.8$ was the(002) plane of RGO with 0.37 nm of interlayer distance(Figure 1b). This decrease verified

that GO was successfully reduced to RGO(Johra et al., 2014; Emiru et al., 2017)

The surface morphologies and flake dimensions of GO and RGO were depicted by TEM images in

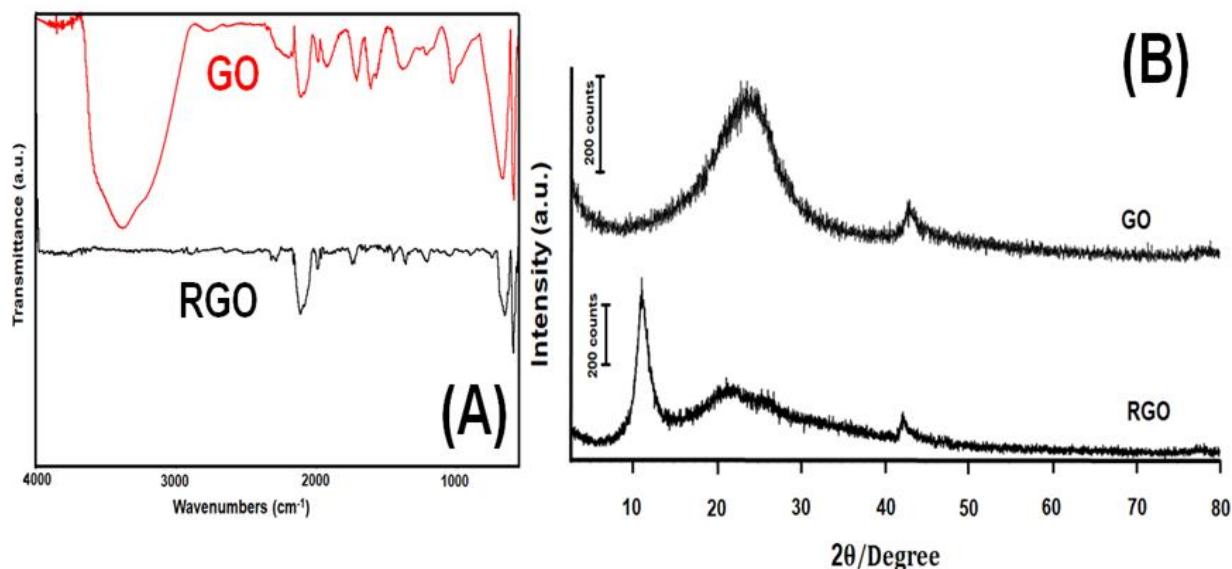


Figure 1. FTIR spectra of GO and RGO (A), XRD images of GO and RGO (B)

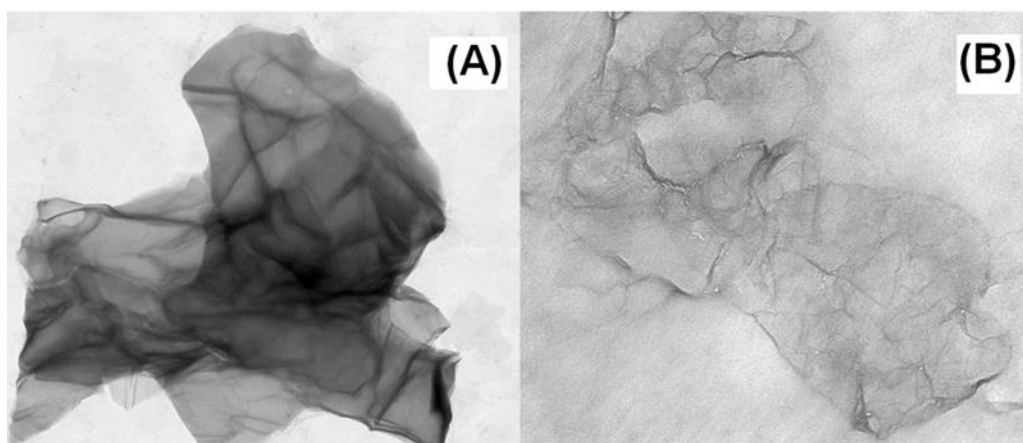


Figure 2. FTIR spectra of GO and RGO (A), XRD images of GO and RGO (B)

Figure 2a and Figure 2b, respectively. GO sheets were typically wrinkled and consisted of few layers ($n < 5$) due to stacking. In Figure 2b, RGO sheets were less wrinkled and folded than the oxidized form.

Electrochemical behavior of CPF.

CV analyses of CPF were performed on RGO/GCE and GCE in 0.1M NaOH. CV of CPF were scanned from 0 V to -2.1 V in negative direction and from -2.1 V to 0 V in positive direction.

In the CVs of 4.98×10^{-5} M CPF in 0.1 M NaOH taken at GCE, the first peak was -1.620V(1.27 μ A), the second peak was -1.749V(1.25 μ A) and the third

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.791520

peak was $-1892(1,31\mu\text{A})$, while at RGO/GCE, the first peak was $-1.623\text{V}(0.78\mu\text{A})$, the second peak was $-1.754\text{V}(1.09\mu\text{A})$ and the peak peak was $-1.903\text{V}(0.84\mu\text{A})$ (Figure 3).

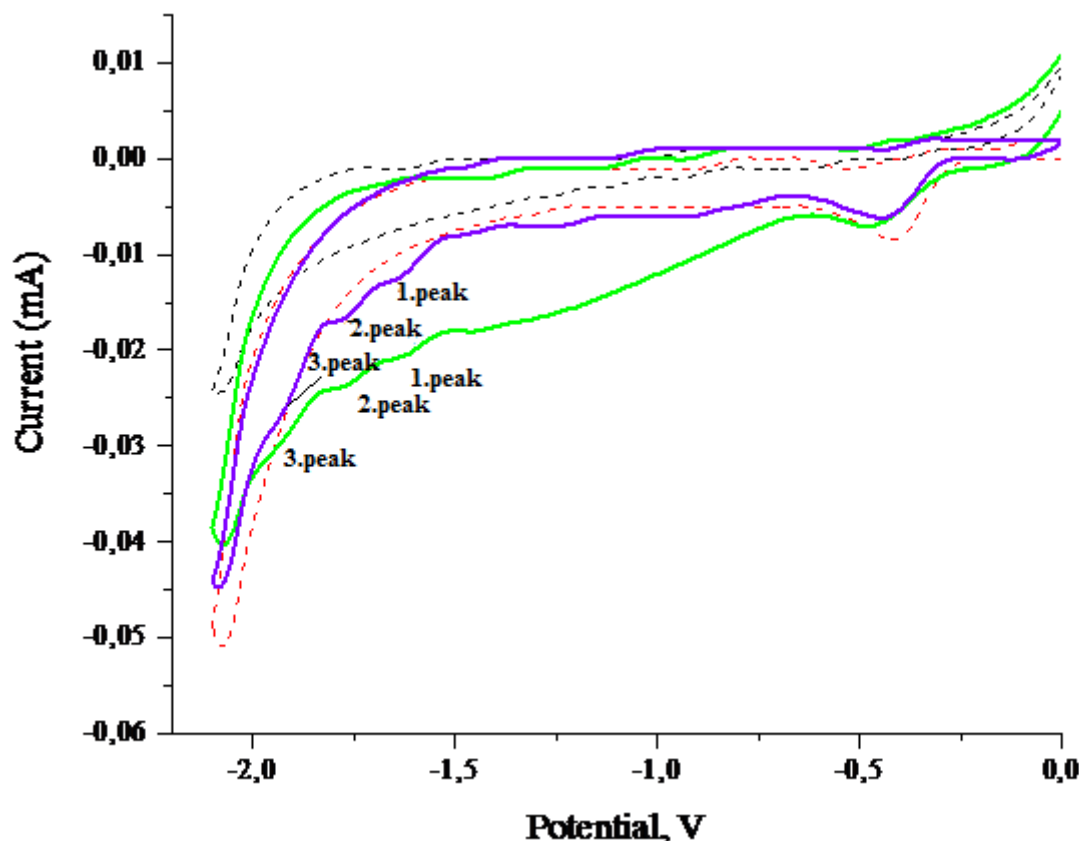


Figure 3. CVs of 4.98×10^{-5} M CPF peak currents at GCE (purple line) and RGO/GCE (green line) in 0.1 M NaOH solution; 5 ml 0.1M NaOH solution at GCE(black line) and RGO/GCE(red line) (scan rate: 50 mV s^{-1})

The reason for the peak of CPF at a potential close to the hydrogen evolution area is the electro negativity of chlorine atoms in the molecule. From the literature, the electron density of $\text{C}=\text{N}$ was decreased by the chlorine atoms, which caused the observation at a more negative potential of electrochemical reduction of CPF (Stobinski et al., 2014; Kumaravel et al., 2015).

The diagnosis of adsorbed CPF was explored by the effect of scan rate on the voltammetric response, which should give a linear response for the case of $\log i_p - \log v$ with 1 of slope value (Manisankar et al., 2005). The voltammograms showing current responses at different scan rates and the plots of

$\log i_p - \log v$ for CPF at RGO/GCE were presented in Figure 4a and Figure 4b, respectively. From Figure 4a, three reduction peaks were observed in the cathodic scan (negative direction), but no peak was present in the reverse scan. It was clearly understood that CPF was irreversibly reduced and electron transfer occurred in 3 separate reduction steps. The first reduction peak was the reduction of the $\text{C}=\text{N}$ structure of pyridine and the second peak was the reduction which occurred with the result of $2e^-$ of the intermediate product. In the study they carried out in 1998, El-Shawi and Kamal examined the electrochemical behavior of CPF in the buffer solutions of $\text{pH}=3$, $\text{pH}=5$, $\text{pH}=7.5$, and $\text{pH} \geq 9.5$. In

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.791520

this study, the peak was divided into two consecutive small peaks in the strong alkaline environment of CPF $\text{pH} \geq 9.5$. They argued that this behavior was due to the emergence of two consecutive single-electron reduction stages of trichloropyridol, a degradation product of CPF, or the reduction of two different oriented types. In our study, the appearance of three peaks can be attributed to the electrochemical reduction of

chlorpyrifos and trichloropyridol, the degradation product, in a strong basic environment. Although the literature reports that these peaks are diffusion-controlled (Stobinski et al., 2014; Kumaravel et al., 2015), RGO/GCE showed the adsorption effect of CPF and its intermediate products onto the electrode surface from the plot of $\log i_p$ - $\log v$ in Figure 4b).

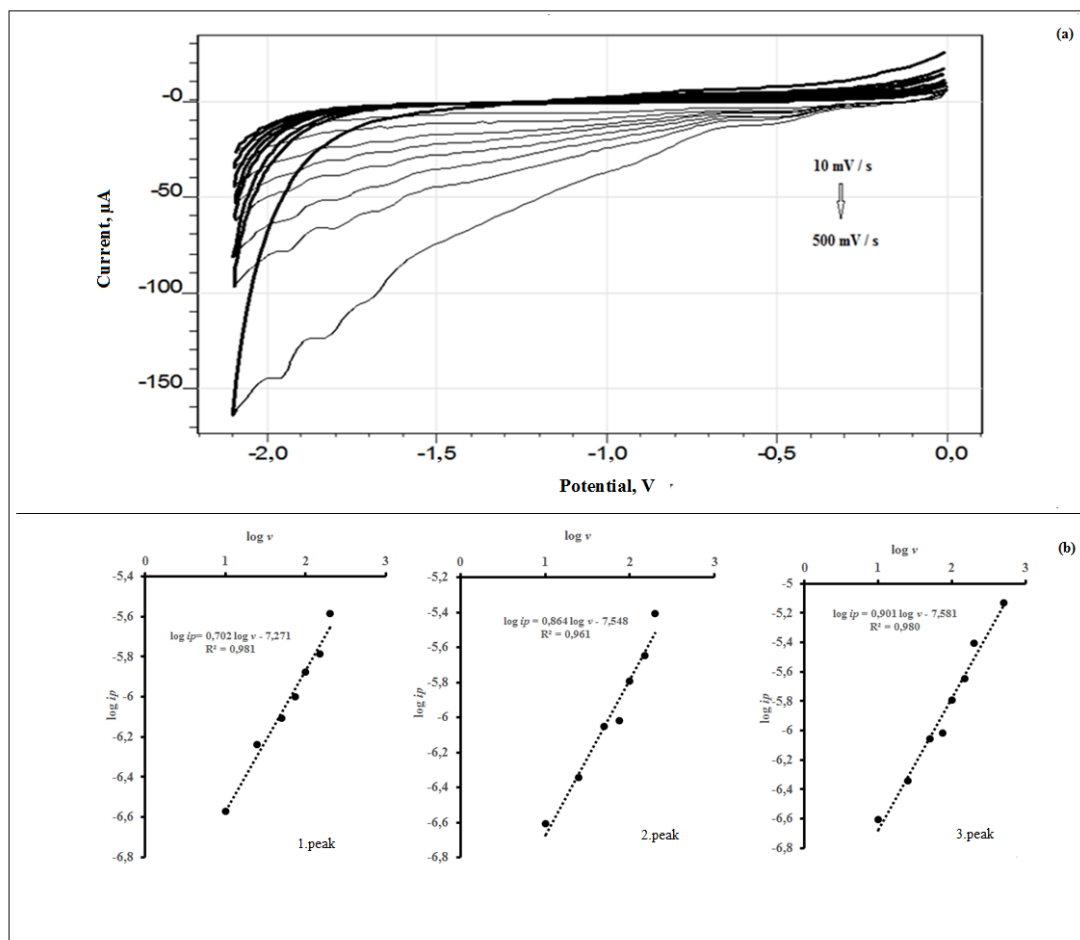


Figure 4. CVs of $4.98 \times 10^{-5} \text{M}$ CPF taken with RGO/GCE at different potential scan rates (a) and $\log i_p$ - $\log v$ graph (b) (0.1 M NaOH, pH: 13)

From the equations, the perfect mixing conditions of diffusion and adsorption controlled processes on the modified electrode surface were observed with the slope values close to 0.75 for every three peaks (Manisankar et al., 2005). Besides, the adsorption effect of CPF on RGO/GCE was considered that RGO modification resulted in the

objectives as well as utilizing in an adsorptive stripping method such as DPAdSV.

Effect of accumulation potential and time on the peak current

The accumulation step is highly useful to increase the current response of the analyte for

adsorption-controlled electrochemical reactions. The conditions of the accumulation step were determined by an optimization procedure with three replicate measurements. Figure 5a and Figure 5b show the current responses of 4.98×10^{-5} M of CPF with accumulation potential (E_{acc}) and period (t_{acc}) carried out between 0 V and 1.2 V, and from 10 to 140s by

incrementing at 10s intervals, respectively. The maximum current response for the electrochemical reduction of CPF was observed at E_{acc} of 0 V and t_{acc} of 30s. In addition, the highest current response was obtained at the third peak of CPF at -1.80 V and it was decided to use the third peak of CPF for the electrochemical determination of CPF.

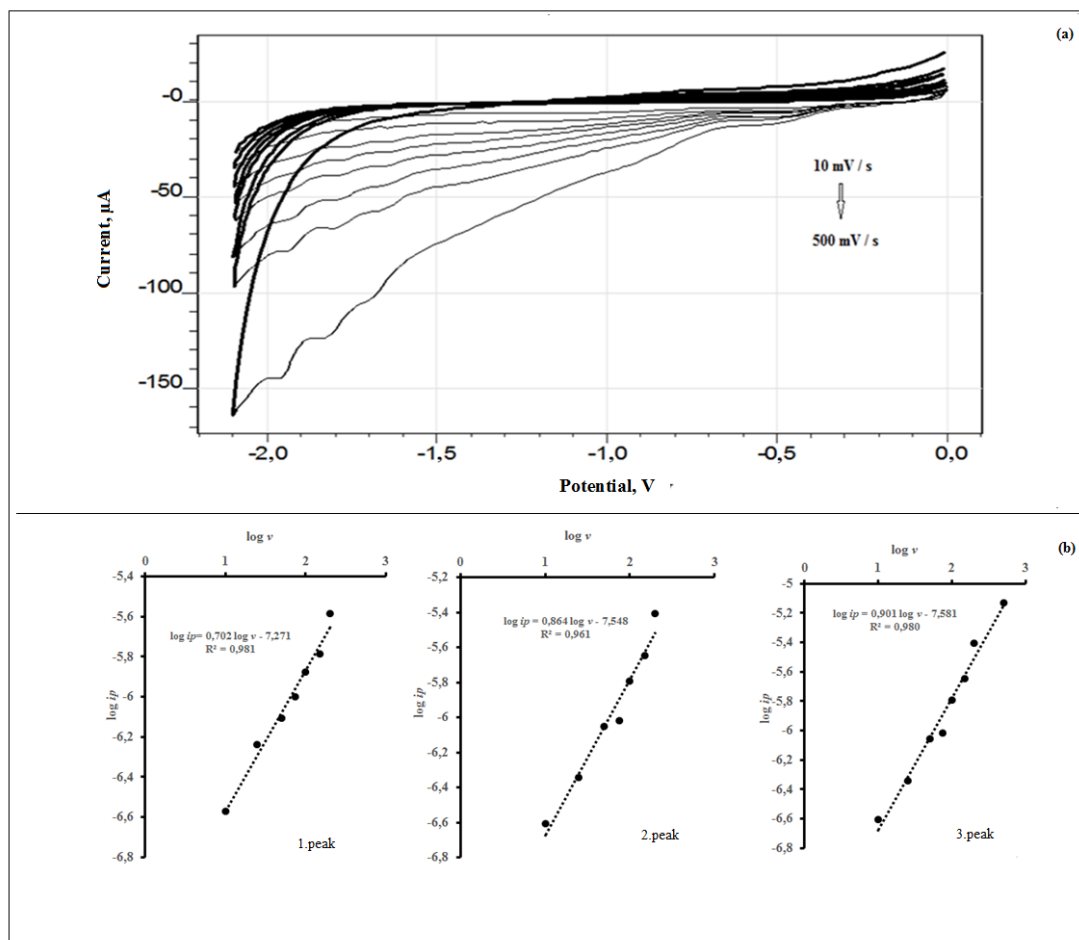


Figure 5. Change of 4.98×10^{-5} M CPF by the accumulation potential of peak current obtained by DPAdSV method on RGO/GCE (●: peak 1, ▲: peak 2, ■: peak 3, $\Delta E=80$ mV, $E_s=6$ mV, $v=50$ mV s $^{-1}$, $t_{acc}=15$ s)(a), change of 4.98×10^{-5} M CPF by the accumulation potential of peak current obtained by DPAdSV method on RGO/GCE (●: peak 1, ▲: peak 2, ■: peak 3, $\Delta E=80$ mV, $E_s=6$ mV, scan rate= 50 mV s $^{-1}$, $t_{acc}=15$ s) (b)

Determination of CPF by DPAdSV

The quantitative analysis of CPF was carried out by DPAdSV using the calibration curve at RGO/GCE under optimal conditions (0.1 M NaOH, E_{acc} : 0 V, t_{acc} : 30 s). The pulse voltammograms at increased concentrations of CPF were shown in Figure 6a., and the corresponding calibration graph was presented in Figure 6b. From Figure 6b, the

sensor developed for the analysis of CPF gave two linear ranges with the following equations:

First: I (μA) = $2167 C$ (mM) + 1.345 $R^2=0.996$ (between 5.19×10^{-7} M and 8.12×10^{-6} M)

Second: I (μA) = $6.448 C$ (mM) + 19.32 $R^2=0.993$ (between 8.12×10^{-6} M and 2.18×10^{-3} M)

The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were calculated to be 156 nm

and 519 nm using the equation of $LOD = 3 s/m$ and $LOQ = 10 s/m$, respectively. The validation results of the RGO modified sensor were presented in Table 1, it was shown that the obtained LOD value was the lowest for CPF determination with modified solid electrodes from Table 2.

In Table 2, when the LOD values of CPF at GCE and RGO/GCE were compared, a lower (17.46%) limit of detection was calculated at RGO/GCE. Besides, RGO/GCE is more advantageous than GCE due to its repeated use without cleaning the surface. The enhanced response to CPF arises from the electrocatalytic activity of oxygen-containing functional groups of RGO as a modifier. Although mercury electrodes show lower LODs for the quantitative determination of CPF, the use of mercury may cause environmental problems. In addition, the determination studies performed at RGO/GCE appear to have a lower LOD value compared to those carried out by Sreedar et al., 2015, Kumaravel et al., 2015 and Fischer et al. J., 2016

Repeatability and Selectivity

Repeatability and reproducibility of the proposed sensor were confirmed by taking DPAdSV measurements of 6.03×10^{-8} M CPF in 0.1 M NaOH at

various times using modified electrodes. The RSD value of the peak currents showing the repeatability was 0.069 % with the data obtained at different times using the same electrode. The RSD values of repeatability were found to be less than 5%, and the proposed modified electrode was found to show good precision.

To evaluate the selectivity of the proposed sensor, it was utilized against several inorganic compounds probably existing in soil and water. No interference effect was observed for 0.1 mM and 0.5 mM of Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , and Ca^{2+} nitrates (approximately 1 and 5 folds concentration) with the recovery between 99.9% and 111.0%, but Cu^{2+} resulted in an excess deviation with the recovery value of 78.2% from Table 3.

Assay of CPF intap water

To confirm the suitability and reliability of the proposed sensor, the standard solution of CPF and tap water was spiked into 0.1 M NaOH, and then the determination of CPF in optimized conditions was carried out without following an extraction procedure. Recovery studies of CPF in the tap water were calculated at a 95% confidence level as listed in Table 4.

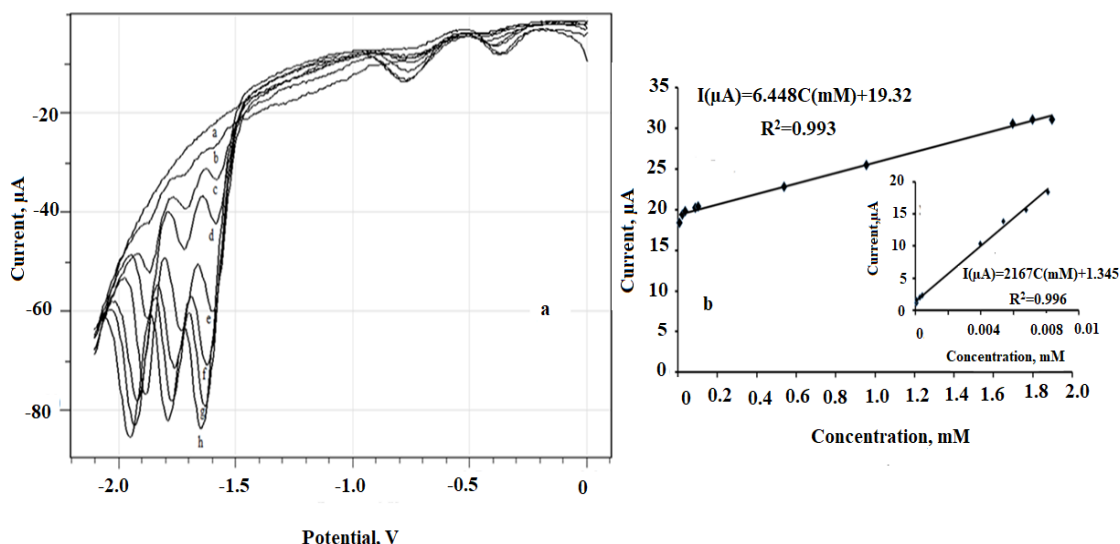


Figure 6. Voltammograms of CPF in different concentrations in 0.1 M NaOH solution obtained by means of DPAdSV method on RGO/GCE: a) 0.1 M NaOH, b) 6.03×10^{-8} M, c) 7.19×10^{-7} M, d) 3.91×10^{-6} M, e) 3.64×10^{-5} M, f) 1.59×10^{-3} M, g) 1.80×10^{-3} M, h) 2.08×10^{-3} M CPF ($\Delta E = 80$ mV, $E_s = 6$ mV, $E_{acc} = 0$ V, $t_{acc} = 30$ s, $v = 50$ mV s⁻¹)(a), peak current change with concentration of CPF in 0.1 M NaOH solution by DPAdSV method on RGO/GCE ($\Delta E = 80$ mV, $E_s = 6$ mV, $E_{acc} = 0$ V, $t_{acc} = 30$ s, $v = 50$ mV s⁻¹)(b)

Table 1. Analytic parameters identified for determination of CPF using DPAdSV method with RGO/GCE in 0.1 M NaOH solution

Parameters	1. Calibration Curve	2. Calibration Curve
Linear working range (M)	5.19×10^{-7} - 8.12×10^{-6}	8.12×10^{-6} - 2.18×10^{-3}
Slope ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	2167.4	6.6448
Correlation coefficient	0.996	0.993
LOD (M)	1.56×10^{-7}	
LOQ (M)	5.19×10^{-7}	
Peak Potential Repeatability (% BSS)	0.005*	
Peak Current Repeatability (% BSS)	0.069*	

Table 2. LOD values of studies on electrochemical determination of CPF (LOD values were converted in to molarity)

Electrode	LOD	Method	Literature
Dripping mercury electrode (DME)	8.7×10^{-7} M	Differential pulse polarographic	(Al-Meqbali et al., 1998)
Poly 3,4-ethylenedioxythiophene modified glassy carbon electrode (PEDOT/GCE)	8.0×10^{-10} M	Square wave stripping voltammetry	(Manisankar et al., 2005)
Hanging mercury drop electrode (HMDE)	9.9×10^{-9} M	Differential pulse cathodic adsorptive stripping voltammetry	(Al-Meqbali et al., 1998)
Hanging mercury drop electrode (HMDE)	3.9×10^{-10} M	DPAdSV	(Pelit et al., 2011)
Clay modified carbon paste electrode	2.28×10^{-10} M	DPAdSV	(Sirisha et al., 2007)
Ag/Cu alloy nanoparticles and graphene composite paste electrode	4.4×10^{-6} M	DPAdSV	Sreedar et al., 2015)
NanoTiO ₂ /cellulose acetate modified glassy carbon electrode	3.5×10^{-6} M	DPV	(Kumaravel et al., 2015)
Mercury Meniscus Modified Silver Solid Amalgam Electrode	2.6×10^{-6} M	DPV	(Fischer et al. J., 2016)
Hanging mercury drop electrode	4.4×10^{-10} M	Square wave adsorptive stripping voltammetry	(Melo et al., 2018)
GCE	1.89×10^{-7} M	DPV	Present study
RGO/GCE	1.57×10^{-7} M	DPAdSV	Present study

Table 3. Interference effect of certain cations on CPF using DPAdSV method with RGO/GCE

Interfering ions	For 1. peak recovery at the preference of 1.0×10^{-4} M interferent (%)	For 2. peak recovery at the preference of 1.0×10^{-4} M interferent (%)	For 3. peak recovery at the preference of 1.0×10^{-4} M interferent (%)	For 1. peak recovery at the preference of 5.0×10^{-4} M interferent (%)	For 2. peak recovery at the preference of 5.0×10^{-4} M interferent (%)	For 3. peak recovery at the preference of 5.0×10^{-4} M interferent (%)
Cu²⁺	106.9	101.4	78.2	46.6	35.7	17.0
Ni²⁺	96.9	101.0	99.9	92.2	80.1	84.8
Co²⁺	95.6	101.0	105.0	76.4	46.9	51.3
Ca²⁺	95.2	98.5	111.0	91.4	59.2	59.9
Pb²⁺	98.1	111.0	111.0	85.4	38.2	27.7

Table 4. Recovery values of CPF in tap water using DPAdSV method with RGO/GCE

Added ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Found ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Recovery (%)	Relative standard deviation (%)	Relative error (%)
3.51	3.5±0.3	101.0	3.26	0.99
7.01	7.1±0.4	101.0	2.46	0.97

CONCLUSION

The RGO / GCE, which is novel, sensitive, selective, easily producible and applicable, was proposed as a sensor for determining the CPF.

Two linear working ranges were found in the range of 5.19×10^{-7} M - 8.12×10^{-6} M and 8.12×10^{-6} M - 2.18×10^{-3} M in the determination of CPF by DPAdSV method using the modified electrode. The detection limit was found to be 1.56×10^{-7} M. These results indicated that the proposed modified electrode has a wide working range and a low limit of detection for the determination of CPF. The proposed method was applied sensitively and selectively to the determination of CPF in tap water, as a true sample.

ACKNOWLEDGMENT

The authors gratefully acknowledge the supports of Gazi University under the Scientific Research Fund (05/2017-15) and Munzur University under the Scientific Research Fund (MFTUB013 02). We also

would like to thank Assoc. Prof. Dr. Vahap YÖNTEN for his help with chemical materials.

CONFLICT OF INTEREST

The Author report no conflict of interest relevant to this article.

RESEARCH AND PUBLICATION ETHICS STATEMENT

The author declares that this study complies with research and publication ethics.

REFERENCES

- Al, Meqbal, A. S. R., El Shahawi, M. S. and Kamal, M. M., 1998. Differential pulse polarographic analysis of chlorpyrifos insecticide. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 10(11), 784-786.
- Çiplak, Z., Yildiz, N. And Çalimli, A., 2015. Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.791520

- methods. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 23(4), 361-370.
- Emiru, T. F., and Ayele, D. W., 2017. Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences, 4(1), 74-79.
- Fischer, J., Hájková, A., Pereira, M., Křeček, M., Vyskočil, V., Barek, J. 2016. Investigation of voltammetric behaviour of insecticide chlorpyrifos on a mercury meniscus modified silver solid amalgam electrode. Electrochimica Acta, 216, 510-516.
- Geim, A. K. And Novoselov, K. S., 2010. The rise of graphene. In Nanoscience and technology: A Collection Of Reviews From Nature Journals ,11-19).
- Handajani, U. S., Raharjo, Y., And Wantoro, B., 2017. Determination of chlorpyrifos pesticide by effervescence liquid phase microextraction HPLC UV-VIS. Journal Of Chemical Technology And Metallurgy, 52(6), 1056-1061.
- Huan, Y., You Ning, M., Mei Ling, Q., Shuang Shuang, C., Qiao, H., Han Tong, Z., And Ren Xiang, M., 2019. Rapid analysis of chlorpyrifos, carbosulfan and their metabolites residues in rice by HPLC-MS/MS. Shipin Kexue/Food Science, 40(2), 304-309.
- Huang, W., Zhou, X., Luan, Y., Cao, Y., Wang, N., Lu, Y. And Xu, W., 2020 .A sensitive electrochemical sensor modified with multi-walled carbon nanotubes doped molecularly imprinted silica nanospheres for detecting chlorpyrifos. Journal Of Separation Science, 43(5), 954-961.
- Johra, F. T., Lee, J. W. and Jung, W. G., 2014. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. Journal Of Industrial And Engineering Chemistry, 20(5), 2883-2887.
- Joshi, P., Mehtab, S., Zaidi, M. G. H., Tyagi, T., Bisht, A. 2020. Development of polyindole/tungsten carbide nanocomposite-modified electrodes for electrochemical quantification of chlorpyrifos. Journal of Nanostructure in Chemistry, 10(1), 33-45.
- Kang, X., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I. A., Lin, Y., 2010. A graphene-based electrochemical sensor for sensitive detection of paracetamol. Talanta, 81(3), 754-759.
- Kang, X., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I. A., Lin, Y., 2010. A graphene-based electrochemical sensor for sensitive detection of paracetamol. Talanta, 81(3), 754-759.
- Koçak, B., Er, E. And Çelikkan, H. , 2015. Stripping voltammetric analysis of dicofol on graphene-modified glassy carbon electrode. Ionics, 21(8), 2337-2344.
- Konios, D., Stylianakis, M. M., Stratakis, E. and Kymakis, E., 2014. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. Journal Of Colloid And Interface Science, 430, 108-112.
- Kumaravel, A. And Chandrasekaran, M., 2015. Electrochemical determination of chlorpyrifos on a nano-TiO₂/cellulose acetate composite modified glassy carbon electrode. Journal Of Agricultural And Food Chemistry, 63(27), 6150-6156.
- Mane, P. C., Shinde, M. D., Varma, S., Chaudhari, B. P., Fatehmulla, A., Shahabuddin, M. And Chaudhari, R., 2020. D.Highly sensitive label-free bio-interfacial colorimetric sensor based on silk fibroin-gold nanocomposite for facile detection of chlorpyrifos pesticide". Scientific Reports, 10(1), 1-14.
- Manisankar, P., Viswanathan, S., Pusphalatha, A. M. And Rani, C., 2005. Electrochemical studies and square wave stripping voltammetry of five common pesticides on poly 3, 4-ethylenedioxythiophene modified wall-jet electrode. Analytica Chimica Acta, 528(2), 157-163.
- Manisankar, P., Sundari, P. A., Sasikumar, R. And Palaniappan, S. P., 2008 Electroanalysis of some common pesticides using conducting polymer/multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode, Talanta, 76(5), 1022-1028.
- Melo, L. C., Julião, M. S., Milhome, M. A., do Nascimento, R. F., De Souza, D., de Lima-Neto, P., Correia, A. N. 2018. Square wave adsorptive stripping voltammetry determination of chlorpyrifos in irrigation agricultural water. Journal of Analytical Chemistry, 73(7), 695-704.
- Nallapaneni, A., Pope, C. N., 2005. Chlorpyrifos. Encyclopedia of Toxicology (Second Edition). Elsevier, 583-586.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., and Firsov, A. A., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 306(5696), 666-669.
- Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martinez-Alonso, A. and Toscon, J. M. D., 2008. Graphene oxide dispersions in organic solvents, Langmuir, 24(19), 10560-10564.
- Pelit, F. O., Ertaş, H. And Ertaş, F. N., 2011. Development of an adsorptive catalytic stripping voltammetric method for the determination of an endocrine disruptor pesticide chlorpyrifos and its application to the wine samples. Journal of Applied Electrochemistry, 41(11), 1279.
- Pope, C., Karanth, S. And Liu, J., 2005. Pharmacology and toxicology of cholinesterase inhibitors: uses and misuses of a common mechanism of action. Environmental toxicology and pharmacology, 19(3), 433-446.
- Sinha, S. N., Pal, R., Dewan, A., Mansuri, M. M. And Saiyed, H. N., 2006. Effect of dissociation energy on

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.791520

ion formation and sensitivity of an analytical method for determination of chlorpyrifos in human blood, using gas chromatography–mass spectrometer (GC–MS in MS/MS). *International Journal of Mass Spectrometry*, 253(1-2), 48-57.

- Sirisha, K., Mallipattu, S. And Jayarama Reddy, S. R., 2007. Differential pulse adsorptive stripping voltammetric determination of chlorpyrifos at a sepiolite modified carbon paste electrode. *Analytical letters*, 40(10):1939-1950,
- Sirisha, K., Mallipattu, S. and Jayarama Reddy, S. R., 2007. Differential pulse adsorptive stripping voltammetric determination of chlorpyrifos at a sepiolite modified carbon paste electrode. *Analytical letters*, 40(10), 1939-1950.
- Sreedhar, N. Y., Kumar, M. S. And Krishnaveni, K., 2015. Sensitive determination of chlorpyrifos using Ag/Cu alloy nanoparticles and graphene composite paste electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 210, 475-482.
- Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J. and Bieloshapka, I., 2014. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195, 145-154.
- Wallace, P. R., 1947. The band theory of graphite. *Physical review*, 71(9), 622.
- William, S., Hummers, J. R. and Offeman, R. E., 1958. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 80(6), 1339-1339.
- Yang, W., Ratinac, K. R., Ringer, S. P., Thordarson, P., Gooding, J. J. And Braet, F., 2010. Carbon nanomaterials in biosensors: should you use nanotubes or graphene?. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(12), 2114-2138.

KOVID-19 Salgını Sırasında Öğrencilerin Öğrenme Alışkanlıklarının Schur Ayırıştırma Tabanlı Dalgacık Aşırı Öğrenme Makineleri ile Tahmini

Dönüş Şengür

Fırat Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Eğitim Bilimleri Bölümü, Elazığ, Türkiye
dsengur@firat.edu.tr

Makale gönderme tarihi: 18.02.2021, Makale kabul tarihi: 25.05.2021

Öz

KOVID-19 salgını 2019 yılında meydana gelen en kötü olaylardan biri olarak lanse edilmektedir. Salgın süreci, başta yaşam tarzımızda değişiklik yapma zorunluluğu olmak üzere birçok alanda olumsuz yönden etkilerini hissettirmiştir. Salgından en çok etkilenen alanlardan biri de eğitim olmuştur. Yüz yüze eğitim yerine uzaktan eğitim hayatımızın bir parçası olmuş ve eğitim materyallerinin hızlı bir şekilde sayısallaştırılması sağlanmıştır. Öğrencilerin daha önce deneyimlemediği uzaktan eğitim kavramı, eğitim alışkanlıklarının değişimini de beraberinde getirmiştir. Bu çalışma, yeni bir makine öğrenmesi yöntemi ile pandemi döneminde öğrencilerin öğrenme alışkanlıklarının tahmini ile ilgilidir. Daha spesifik olarak bu çalışmada, yeni bir aşırı öğrenme makinesi yaklaşımı geliştirilmiş ve bu yöntem pandemi döneminde öğrencilerin öğrenme alışkanlıklarının tahmininde kullanılmıştır. Geleneksel aşırı öğrenme makinesinde çıkış katmanı ağırlıklarının hesaplanması için Moore-Penrose matris tersi operatörü kullanılırken bu çalışmada Schur ayırıştırma kullanılarak çıkış katmanı ağırlıklarının hesaplanması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, aktivasyon fonksiyonu olarak da dalgacık fonksiyonu kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan veri seti, Hanoi'deki 420 ortaokul öğrencisinin KOVID-19 nedeniyle okul kapanışlarının ilk iki haftasında öğrenme alışkanlıkları dikkate alınarak toplanmıştır. 5-kat çapraz geçerlilik testi kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, %87.41 oranında doğru tahmin yapıldığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Aşırı öğrenme makinesi, dalgacık çekirdek, öğrencilerin öğrenme alışkanlıkları, Schur ayırıştırma

Prediction of Students' Learning Habits with Schur Decomposition Based Wavelet Extreme Learning Machines During the COVID-19 Pandemic

Abstract

The COVID-19 pandemic is touted as one of the worst events to occur in 2020. Many negativities occurred in our lives during the pandemic. We had to change our lifestyle. Education has been one of the areas most affected by the pandemic. Distance education has become a part of our life instead of face-to-face education and the educational materials have been digitized rapidly. Unfortunately, it was inevitable that the educational habits of the students changed. This study is about the prediction of students' learning habits during the pandemic with a new machine learning method. More specifically, in the study, a new extreme learning machine approach was developed and this method was used to predict students' learning habits during the pandemic. While the Moore-Penrose matrix inverse operator is used to calculate the output layer weights in the traditional extreme learning machine, in this study, the output layer weights are calculated using the Schur decomposition. Also, wavelet kernel is used as activation function. The data set used in the experimental studies was collected by considering the learning habits of 420 middle school students in Hanoi during the first two weeks of school closures due to COVID-19. In the experiments performed using the 5-fold cross validation test, it was observed that 87.41% of the correct predictions were obtained.

Keywords: Extreme learning machine, wavelet kernel, students' learning habits, Schur decomposition

GİRİŞ

Dünya, KOVID-19 salgınından muzdariptir ve bu durumun gelecekte de devam edeceği öngörülmektedir (World Health Organization, 2020).

Milyonlarca insana bulaşan virüs, yüzbinlerce insanın da hayatını kaybetmesine sebep olmuştur. KOVID-19 salgını ekonomi, eğitim, turizm ve enerji gibi bazı

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.868021

sektörleri önemli ölçüde etkilemiştir. Pandemi sırasında insanların çalışma, yemek yeme ve yaşam tarzları değişmiştir (Narayanan vd., 2020). Anaokullarından üniversitelere kadar milyonlarca öğrenciyi kapsayan eğitim, hayatımızın önemli bir parçasıdır ve salgın döneminde olumsuz yönde etkilenmiştir. Bahsedilen etki, öğrencilerin öğrenme alışkanlıklarını değiştirmesini de beraberinde getirmiştir. Yüz yüze eğitimin yerini uzaktan eğitim almıştır.

Pandemi sırasında öğrencilerin öğrenme alışkanlıkları ve eğitim sistemlerinin analizi ile ilgili çok az sayıda çalışma yapılmıştır. Trung vd. (2020), KOVİD-19 salgını nedeniyle okulların kapanması sırasında Vietnamlı öğrencilerin öğrenme alışkanlıklarını analiz etmişlerdir. Yazarlar, sırasıyla demografik bilgiler, öğrencilerin öğrenme alışkanlıkları ve öğrencilerin kendi kendine öğrenmeye ilişkin algularından oluşan bir veri kümesi oluşturmuşlardır. Yazarlar anketleri yaymak için kartopu örnekleme yöntemini kullanmışlardır. Bu çalışmada sadece veri seti toplanmış ve herhangi bir analiz gerçekleştirilmemiştir. Riad vd. (2020), KOVİD-19 temelli kaygı düzeyini, koruyucu davranışları ve KOVİD-19'a yönelik bilgileri değerlendirmek için araçlar geliştirmişlerdir. Sosyal ağlar aracılığıyla, Avrupa ve Çin'den gelen 215 üniversite öğrencisinden veri toplamak için kendi kendine uygulanan bir anket geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Yazarlar, toplanan veri setini değerlendirmek için madde toplam analizi ve doğrulayıcı faktör analizi modellerinden yararlanmışlardır. Sonuçlar, geliştirilen araçların KOVİD-19'un psikolojik etkilerini ölçmek için umut verici olduğunu göstermiştir. Cao vd. (2020), KOVİD-19 salgını sırasında Çin'deki tıp fakültesi öğrencilerinin zihinsel durumunu değerlendirmişlerdir. Veri setini toplamak için katılımcının kaygı bozukluk düzeylerini inceleyen 7 maddelik bir anket kullanılmıştır. Veri seti oluşturulurken 7143 öğrenci kullanılmıştır. Toplanan veri seti üzerinde çeşitli istatistiksel analizler gerçekleştirilmiş ve bazı önemli bulgular rapor edilmiştir. Odriozola-González vd. (2020), pandemi döneminde KOVİD-19'un İspanya'daki üniversite öğrencileri üzerindeki zihinsel etkisini ortaya koymak istemişlerdir. Çevrimiçi bir anket kullanılarak öğrencilerin kaygı, depresyon ve stres seviyeleri ile ilgili toplanan bilgiler bir veri setine dönüştürülmüştür. Çalışmaya Valladolid

Üniversitesi'nden 2530 öğrenci katılmıştır. Toplanan veri setinin istatistiksel analizi, öğrencilerin pandemi sırasında önemli bir zihinsel etkiye maruz kaldığını ortaya koymuştur. Bitan vd. (2020), İsrail'deki KOVİD-19 korku faktörünün derecesini araştırmışlardır. Katılımcıların korku, kaygı, depresyon ve stres düzeyleri bir veri setine kaydedilmiştir. Veri setinin oluşturulmasında 639 katılımcı dahil edilmiştir ve toplanan veri setinin değerlendirilmesinde iki faktörlü yapı modeline yer verilmiştir. Yazarlar cinsiyet ve kronik hastalığın KOVİD-19 korkusuyla ilişkili iki önemli faktör olduğunu bildirmişlerdir. Zhang vd. (2020), KOVİD-19 salgınının Çinli öğrencilerin kaygı ve depresyon düzeyleri üzerindeki olumsuz etkisini değerlendirmişlerdir. Kullanılan veri seti, 66 öğrenciye uygulanan çevrimiçi bir anketle; demografik özellikler, fiziksel aktivite, olumsuz duygu, uyku kalitesi ve saldırganlık seviyelerinin ölçülmesiyle oluşturulmuştur. Yazarlar, değişkenler arasındaki ilişkileri değerlendirmek için karma etki modeli kullanmış, ayrıca uyku kalitesinin aracılık etkisini de araştırmıştır. Kaparounaki vd. (2020), pandemi evde geçirilen süre içerisinde öğrencilerin psikolojik durumunu araştırmışlardır. 1000'den fazla üniversite öğrencisine veri setini oluşturabilmek için çevrimiçi bir anket uygulanmış ve öğrencilerin depresyon, kaygı düzeyi ve intihar düşünceleri kayıt altına alınmıştır. Sonuçlar, sırasıyla kaygı, depresyon ve intihar düşüncelerinde artış olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmada, dalgacık aşırı öğrenme makineleri (DAÖM) kullanılarak, pandemi döneminde öğrencilerin öğrenme alışkanlıklarının tahmini gerçekleştirilmiştir. Geleneksel AÖM'de çıkış katmanı ağırlıklarının hesaplanması için Moore-Penrose matris tersi operatörü kullanılırken bu çalışmada Schur ayrıştırma kullanılarak çıkış katmanı ağırlıklarının hesaplanması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, aktivasyon fonksiyonu olarak da dalgacık fonksiyonu tercih edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan veri seti, Hanoi'deki 420 ortaokul öğrencisinin KOVİD-19 nedeniyle okul kapanışlarının ilk iki haftasında öğrenme alışkanlıklarına dikkate alınarak toplanmıştır. Veri seti; demografik özellikler, öğrenme alışkanlıkları ve kendi kendine öğrenmeye ilişkin algular olmak üzere üç ana değişken grubunu içermektedir. Önerilen yöntemin başarımlarını değerlendirmesi doğruluk, duyarlılık ve özgüllük metrikleri ile sağlanmıştır. Deneysel çalışmalarda önerilen yöntemin veri seti

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.868021

üzerindeki tahmin başarımı 5-kat çapraz geçerlilik testi kullanılarak elde edilmiştir. Diğer taraftan, bilinen bazı makine öğrenmesi algoritmalarının performansları başarımlarından karşılaştırılmıştır. Bu yöntemler sırası ile destek vektör makineler (DVM), k-en yakın komşular (k-EYK) ve karar ağaçları (KA) dır. Deneysel çalışmalar önerilen yöntemin, karşılaştırılan yöntemlerden daha iyi tahminler ürettiğini göstermiştir.

MATERYAL VE METOT

Veri Seti

Bu veri seti, Vietnam'ın Hanoi kentindeki 420 okuldaki 6-12. sınıf seviyelerindeki öğrencilerinden toplanmıştır (Trung, Hoang, Nguyen, Dinh, Nguyen, & Pham, 2020). Veri seti, KOVİD-19 nedeniyle okulların kapanmasını takip eden ilk iki haftada öğrencilerin öğrenme alışkanlıklarına odaklanmıştır. Veri seti üç ana değişken grubunu içerir:

(A) Bireysel demografik özellikler, aile sosyoekonomik durumu, okul türü ve mesleki özelemler;

(B) Öğrencilerin öğrenme alışkanlıkları ve diğer kişilerin desteği ile veya olmaksızın, okulun kapanmasından önceki ve sonraki dönemdeki toplam öğrenme saatleri;

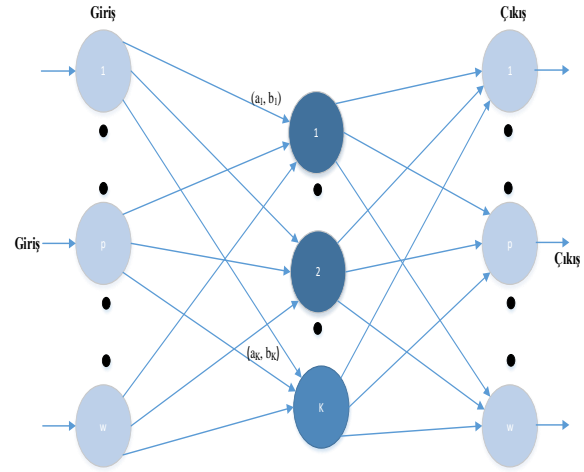
(C) Öğrencilerin okul kapanışları sırasında kendi kendine öğrenmeye ilişkin algılar.

Ayrıca, bu süre zarfında çevrimiçi derslerin sürdürülebilirlik konularıyla entegrasyonunu ölçmek için de ankete bir soru eklenmiştir. Anket, çevrimiçi bir formatta olup toplam 920 tıklanabilecek seçenek bulunmaktadır. Onay formlarıyla birlikte toplam da 460 anket toplanmıştır. İnanıcı olmayan cevapların bulunduğu anketler iptal edilince, nihai veri seti 420 geçerli gözlem içermektedir. Anketlerde, doğum tarihlerini 2009 ve sonrası olarak belirten öğrencilerin cevaplarının inandırıcı olmadığı belirtilmiştir.

Schur Ayrıştırma Tabanlı Dalgacık AÖM

AÖM, tek bir gizli katman içeren denetimli bir sinir ağı modelidir (Alcin vd., 2014; Alcin vd., 2015; Kaparounaki vd., 2020; Zhang vd., 2020). AÖM 'de giriş-çıkış ilişkisi; giriş ağırlıkları ve ara katman biaslarının rastgele seçilmesi ve çıkış katmanı ağırlıklarının ileri geçişte Moore-Penrose tersi kullanılarak hesaplanması ile elde edilir. Basit yapısı

sayesinde öğrenme yeteneği son derece hızlı ve verimlidir. Şekil 1'de AÖM yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1. AÖM yapısı

Eğitim giriş-çıkış çiftleri $\{(x_i, y_i) | x_i \in R^w, y_i \in R^L\}_{i=1}^N$ verilmiş olsun. Burada N eğitim için kullanılacak veri boyutunu, w giriş öznitelik boyutunu ve L ise çıkış sınıf sayısını göstermektedir. $N \times K$ boyutundaki ara katman çıkış matrisi H , Denklem 1'deki gibi ifade edilir;

$$H = \begin{bmatrix} g(a_1^T x_1 + b_1) & \dots & g(a_K^T x_1 + b_K) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ g(a_1^T x_N + b_1) & \dots & g(a_K^T x_N + b_K) \end{bmatrix}_{N \times K} \quad (1)$$

a_j ve b_j sırası ile giriş katmanı ağırlıklarını ve ara katman biaslarını gösterirler. Burada K ara katman hücre sayısını ve g de aktivasyon fonksiyonunu gösterir. Böylece çıkış katmanı ağırlıkları β , Moore-Penrose tersi (H') kullanılarak hesaplanır. Bu durum Denklem 2'de verilmiştir.

$$\beta = H'Y \quad (2)$$

Dalgacık aktivasyon fonksiyonu ψ kullanıldığında $N \times K$ boyutundaki ara katman çıkış matrisi H_ψ , Denklem 3'teki gibi yeniden düzenlenir;

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.868021

$$H_{\psi} = \begin{bmatrix} \psi(a_1^T x_1 + b_1) & \dots & \psi(a_K^T x_1 + b_K) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi(a_1^T x_N + b_1) & \dots & \psi(a_K^T x_N + b_K) \end{bmatrix}_{N \times K} \quad (3)$$

Morlet dalgacık fonksiyonu, Denklem 4'te tanımlanmıştır (Alcin vd., 2014);

$$\psi(t) = \cos(1.75t) e^{-\frac{t^2}{2}} \quad (4)$$

AÖM yaklaşımına benzer olarak, çıkış katmanı ağırlıkları β Moore-Penrose tersi yerine Schur ayrıştırma kullanılarak da hesaplanabilir (Horn ve Johnson, 1985);

$$\beta = H_{\psi}^{Schur} X \quad (5)$$

Schur ayrışımı, kare matrislerinin tersini bulmak için kullanılan etkili bir yöntemdir. Genellikle, Schur ayrışımı, Moore-Penrose ayrışımının bazı dezavantajlarını ortadan kaldırmak için kullanılmıştır (Castro-González, Martínez-Serrano, & Robles, 2015, Léger, Deteix, & Fortin, 2015). Kare bir matrisin H_{ψ} Schur ayrışımı Denklem 6'da gösterilmiştir;

$$Q H_{\psi}^{Schur} Q^{-1} = H_{\psi} \quad (6)$$

burada Q birim matrisi ve H_{ψ}^{Schur} ise H_{ψ} 'in Schur formunu gösterir ve üst üçgen matrisi olarak da bilinir. Böylece, dalgacık AÖM'nin çıkışı Denklem 7'de gösterildiği gibi elde edilir;

$$X = H_{\psi}^{Schur} \beta \quad (7)$$

TARTIŞMA VE SONUÇ

Deneysel Çalışmalar

Tüm kodlamalar, NVIDIA Quadro M4000 GPU ve Intel (R) Xeon (R) CPU E5-1650 @ 3.60 GHz 64 GB bellek ile donatılmış bir bilgisayarda MATLAB ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde önerilen yöntemin değerlendirilmesi için 5-kat çapraz doğrulama tekniği ve ortalama doğruluk puanı kullanılmıştır. AÖM'nin

parametreleri deneysel çalışmalar sırasında sezgisel olarak seçilmiştir. AÖM'nin C değeri 1000 ve gizli katman nöron sayısı ise 100 olarak belirlenmiştir. AÖM'nin daha iyi bir genelleme performansı sergilemesi için eklenen ve bir pozitif katsayı olan C değişkeni, regularizasyon parametresi olarak adlandırılmaktadır. Veri setinde toplam 38 giriş (öznitelik) ve 1 çıkış bulunmaktadır. Bu girişler sırası ile cinsiyet, sınıf, derece seviyesi, okul türü, kardeş sayısı, baba ve anne meslekleri, ailenin aylık geliri, üniversiteye giriş sınav bilgisi (sayısal, sözel veya yabancı dil), kendini değerlendirme, İngilizce seviyesi, pandemi öncesi ve sonrasında kendi kendine öğrenme için harcanan zaman, pandemi döneminde çevrim içi alınan ders saati, pandemi döneminde bir danışman eşliğinde ve danışmansız alınan eğitim saatleri, pandemi döneminde çevrim dışı öğrenme için harcanan zaman, pandemi döneminde kendi kendine öğrenmenin önemi, pandemi döneminde bir danışman eşliğinde ve danışmansız alınan çevrimdışı eğitim saatleridir. Ayrıca, "Öğrenme ilerlememi temin edebilirim" ile ilgili 4 öznitelik, "Kendi kendine öğrenme faaliyetlerimin etkili olduğunu düşünüyorum çünkü" başlığı altında 7 öznitelik, son olarak da "KOVİD-19'un çevrimiçi dersi sırasında, ek bilgi birikimi öğrendim" başlığı altında 5 öznitelik ve toplamda 38 öznitelik giriş olarak kullanılmıştır. Çıkış olarak "Kendi öğrenme alışkanlıklarımı sürdürürüm" başlığı altında bulunan 4 farklı kategori bulunmaktadır. Giriş öznitelikleri ve çıkış değişkeni tam sayı olarak sisteme verilmiştir.

Deneysel çalışmalarda öncelikle standart AÖM yaklaşımı farklı aktivasyon fonksiyonları ile kullanılmış ve elde edilen tahmin başarımları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Farklı aktivasyon fonksiyonları için AÖM'nin başarımları

Aktivasyon Fonksiyonu	Doğruluk (%)
Sigmoid	83.46
Radyal Tabanlı Fonksiyon (RTF)	81.97
Hardlim	84.44
Tribas	82.71

Tablo 1'de görüleceği üzere en iyi başarımlar %84.44 'Hardlim' aktivasyon fonksiyonu için elde edilmiştir. 'Sigmoid' aktivasyon fonksiyonu ikinci en iyi başarımları göstermiştir. 'Sigmoid' aktivasyon fonksiyonu için elde edilen doğruluk değeri

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.868021

%83.46'dır. Ayrıca, 'Tribas' ve RTF içinde sırası ile %82.71 ve %81.97 doğruluk değerleri elde edilmiştir.

Tablo 2. Farklı dalgacık aktivasyon fonksiyonları için önerilen yöntemin başarımları

Aktivasyon Fonksiyonu	Doğruluk (%)
Morlet	87.41
Meksikan	86.17
Meyer	87.16
Shannon	86.17

Önerilen yöntemin başarımlarını değerlendirmesi Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 2'de görüleceği üzere, dört farklı dalgacık aktivasyon fonksiyonu kullanılmıştır. Bunlar sırası ile 'Morlet', 'Meksikan', 'Meyer' ve 'Shannon' dur. En iyi başarımların değeri olan %87.41, 'Morlet' dalgacık aktivasyon fonksiyonu ile elde edilirken, en kötü doğruluk değerini %86.17 değeri, 'Meksikan' ve 'Shannon' aktivasyon fonksiyonları ile elde edilmiştir. 'Meyer' aktivasyon fonksiyonu %87.16 doğruluk değeri ile ikinci en iyi başarımları elde etmiştir. Tablo 2 ve Tablo 1 kıyaslandığında önerilen Schur ayrışımı dalgacık AÖM'nin, standart AÖM'den daha iyi tahminler ürettiği görülmektedir. Önerilen yöntem yaklaşık %3'lük bir tahmin iyileştirmesi sağlamıştır.

Tablo 3 ise, Tablo 1'de verilen aktivasyon fonksiyonlarının Schur ayrışımıyla kullanılması sonucu elde edilen sonuçları içermektedir. Tablo 1 ve Tablo 3 birlikte değerlendirilirse, Schur ayrışımının, Moore-Penrose ayrışımına göre daha başarılı sonuçlar ürettiği gözlemlenmiştir.

Tablo 3. Farklı aktivasyon fonksiyonları için Schur ayrışımı AÖM'nin başarımları

Aktivasyon Fonksiyonu	Doğruluk (%)
Sigmoid	85.96
Radyal Tabanlı Fonksiyon (RTF)	84.17
Hardlim	86.16
Tribas	84.38

Karşılaştırma amacı ile DVM, KA ve k-EYK sonuçları Tablo 4'te verilmiştir. MATLAB, sınıflandırma öğrencisi ara yüz yazılımı kullanılarak belirtilen bu tür veri madenciliği tekniklerinin modellenmesinde kullanılır. Kullanılan veri madenciliği tekniklerinin değerlendirilmesinde 5-kat çapraz doğrulama testi kullanılmıştır ve ortalama doğruluk değerleri kaydedilmiştir. KA'nın

yorumlanması kolay, uydurma için hızlı ve düşük bellek kullanımı gibi birçok olumlu özelliği vardır. Ancak uygulamaya bağlı olarak düşük tahmin doğruluğu elde edebilirler. KA yapısında, maksimum bölünme sayısı 4 olarak belirlenmiştir. DVM algoritması, bir sınıfın veri noktalarının diğerlerinden ayrılmasının garanti edildiği en iyi hiper düzlemi arar. Uygulamada, doğrusal DVM algoritması kullanılmıştır. k-EYK sınıflandırıcıları genellikle düşük boyutlarda yüksek tahmin doğruluğuna sahiptir. Bu, k-EYK sınıflandırıcılarının bir avantajı olarak görülebilir, yüksek bellek kullanımı ve yorumlanması kolay olmayan özellikler onları dezavantajlı hale getirir. k-EYK tekniğinde komşu k değeri 1 olarak seçilir.

Tablo 4. Önerilen yöntemin diğer yöntemler ile başarımların karşılaştırması

Yöntem	Doğruluk (%)
KA	80.2
DVM	74.3
k-EYK	63.1
Önerilen Yöntem	87.41

Tablo 4'te görüleceği üzere KA, DVM ve k-EYK yöntemleri sırası ile %80.2, %74.3 ve %63.1 gibi başarımların değerleri üretmişlerdir. Burada en başarılı sonuç olan %87.41 değerini gördüğü gibi önerilen yöntem üretmiştir. KA yöntemi ikinci en iyi doğruluk değerini üretirken, en kötü doğruluk değeri de k-EYK yöntemi tarafından üretilmiştir.

SONUÇLAR

Pandemi hayatımızın her alanını birçok yönden olumsuz etkilemiş ve etkilemeye de devam etmektedir. Bu alanlar biri de eğitim alanıdır. Salgın sebebiyle milyonlarca öğrenci eğitim hayatına evden devam etmek zorunda kalmıştır. Bu durum öğrencilerin öğrenme alışkanlıklarında değişikliklere neden olmuştur. Bu çalışma, pandemi döneminde öğrencilerin öğrenme alışkanlıklarının dalgacık aşırı öğrenme makineleri kullanılarak tahmini ile ilgilidir. Schur ayrıştırma ve dalgacık aktivasyon fonksiyonu ile daha gülbüz bir AÖM yapısı üretilmiş ve 420 örnek içeren bir veri setinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda önerilen yöntemin veri seti üzerindeki tahmin başarımları 5-kat çapraz geçerlilik testi kullanılarak elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda hedeflenen tahminin %87.41 oranında

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.868021

doğru yapıldığı görülmüştür. Ayrıca önerilen yöntemin başarımı bilinen bazı makine öğrenmesi yöntemlerinin başarımları ile kıyaslanarak, önerilen yöntemin etkinliği ortaya konulmuştur.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazar/ Yazarlar bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması bildirmemektedir.

ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazar/Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayım etiğine uygun olduğunu beyan eder.

KAYNAKLAR

- Alcin, O. F., Sengur, A. and Ince, M. C. (2015). "Forward-backward pursuit based sparse extreme learning machine." *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 30(1), 111-117.
- Alcin, O. F., Sengur, A., Ghofrani, S., & Ince, M. C. (2014). GA-SELM: Greedy algorithms for sparse extreme learning machine. *Measurement*, 55, 126-132.
- Bitan, D. T., Grossman-Giron, A., Bloch, Y., Mayer, Y., Shiffman, N., & Mendlovic, S. (2020). Fear of COVID-19 scale: Psychometric characteristics, reliability and validity in the Israeli population. *Psychiatry Research*, 113100.
- Cao, W., Fang, Z., Hou, G., Han, M., Xu, X., Dong, J., & Zheng, J. (2020). The psychological impact of the COVID-19 epidemic on college students in China. *Psychiatry research*, 112934.
- Castro-González, N., Martínez-Serrano, M. F., & Robles, J. (2015). Expressions for the Moore–Penrose inverse of block matrices involving the Schur complement. *Linear Algebra and its Applications*, 471, 353-368.
- Horn, R.A. & Johnson, C.R. (1985). *Matrix Analysis*. Cambridge University Press. ISBN 0-521-38632-2.
- Kaparounaki, C. K., Patsali, M. E., Mousa, D. P. V., Papadopoulou, E. V., Papadopoulou, K. K., & Fountoulakis, K. N. (2020). University students' mental health amidst the COVID-19 quarantine in Greece. *Psychiatry Research*, 113111.
- Léger, S., Deteix, J., & Fortin, A. (2015). A Moore–Penrose continuation method based on a Schur complement approach for nonlinear finite element bifurcation problems. *Computers & Structures*, 152, 173-184.
- Narayanan, L., Pandit, M., Basu, S., Karmakar, A., Bidhan, V., Kumar, H., & Brar, K. (2020). Impact of lockdown due to COVID-19 outbreak: Lifestyle changes and Public Health Concerns in India.
- Odrizola-González, P., Planchuelo-Gómez, Á., Irurtia, M. J., & de Luis-García, R. (2020). Psychological effects

- of the COVID-19 outbreak and lockdown among students and workers of a Spanish university. *Psychiatry Research*, 113108.
- Riad, A., Huang, Y., Zheng, L., & Elavsky, S. (2020). COVID-19 Induced Anxiety and Protective Behaviors During COVID-19 Outbreak: Scale Development and Validation. *medRxiv*.
- Trung, T., Hoang, A. D., Nguyen, T. T., Dinh, V. H., Nguyen, Y. C., & Pham, H. H. (2020). Dataset of Vietnamese student's learning habits during COVID-19. *Data in Brief*, 105682.
- World Health Organization. IHR Emergency Committee on Novel Coronavirus (2019-nCoV) (2020).
- Zhang, Y., Zhang, H., Ma, X., & Di, Q. (2020). Mental Health Problems during the COVID-19 Pandemics and the Mitigation Effects of Exercise: A Longitudinal Study of College Students in China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(10), 3722.

Dairesel Bir Boruda Kullanılan Boyuna Dalgalı Kanatçıkların Isı Transferine Etkisinin Sayısal Olarak İncelenmesi

Erdem Işık*, Volkan Tuğan

Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Tunceli, Türkiye

*erdem@munzur.edu.tr^{ORCID}, volkantugan@munzur.edu.tr^{ORCID}

Makale gönderme tarihi: 31.03.2021, Makale kabul tarihi: 20.04.2021

Öz

Boruların dış yüzeyine yerleştirilen kanatçıklar ısı transferini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu çalışmada, boyuna dalgalı kanatçıkların ısı transferine etkisini araştırmak amacıyla içerisinden ısı transfer akışkanı olarak suyun aktığı dairesel bir borunun üç boyutlu akış analizi gerçekleştirilmiştir. Dairesel boruda 1 mm kalınlığa sahip 18 adet boyuna düz ve boyuna dalgalı bakır kanatçıklar kullanılmıştır. Kanatçık tipine göre kütleli debiyle ısı transferinin değişimini incelemek için $0,1 \text{ kg s}^{-1}$, $0,14 \text{ kg s}^{-1}$, $0,18 \text{ kg s}^{-1}$ ve $0,22 \text{ kg s}^{-1}$ olmak üzere dört farklı kütleli debi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, boyuna dalgalı kanatçıkların boyuna düz kanatçıklara kıyasla ısı transferini en düşük %8, en yüksek %11 oranında arttırdığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Akış analizi, boyuna dalgalı kanatçık, ısı transferi

A Numerical Investigation into the Effect of Longitudinal Wavy Fins Used in a Circular Pipe on Heat Transfer

Abstract

The fins placed on the outer surface of the pipes significantly affect heat transfer. In this study, in order to investigate the effect of longitudinal wavy fins on heat transfer, a three dimensional flow analysis of a circular pipe through which water flows as a heat transfer fluid was performed. In the circular pipe, 18 pieces of longitudinal straight and longitudinal wavy copper fins with a thickness of 1 mm were used. Four different mass flow rates, 0.1 kg s^{-1} , 0.14 kg s^{-1} , 0.18 kg s^{-1} and 0.22 kg s^{-1} , were used to examine the change of heat transfer with mass flow rate according to the fin type. According to the results, it was observed that longitudinal wavy fins increased heat transfer by a minimum of 8% and a maximum of 11% compared to longitudinal straight fins.

Keywords: Flow analysis, longitudinal wavy fin, heat transfer

GİRİŞ

Günümüzde, mühendislik uygulamalarında en sık karşılaşılan işlemlerden birisi farklı sıcaklıklara sahip iki veya daha fazla akışkan arasında meydana gelen ısı transferidir. Isı transferinin gerçekleştiği cihazlar ısı değiştirici olarak adlandırılır. Isı değiştiriciler kullanım amaçlarına göre değişik tiplerde, kapasitelerde ve boyutlarda üretilmektedirler (Bayram ve Şahin, 2014). Kompakt ısı değiştiriciler, endüstriyel sistemlerde en sık kullanılan ısı değiştiricilerden birisidir ve diğer ısı değiştiricilere kıyasla geniş ısı transfer alanına sahiptirler (Işık ve Tuğan, 2021). Küçük bir hacime sahip olmalarına rağmen yüksek ısı transfer hızı sağlarlar (Incorpera ve ark., 2010). Bu ısı

değiştiricilerde ısı transfer hızında elde edilebilecek küçük miktarlardaki artış, enerji tasarrufu açısından büyük geri dönüşler sağlayacaktır. Kompakt ısı değiştiriciler çoğunlukla ısı taşınım katsayısının düşük ve en az bir akışkanın gaz olduğu uygulamalarda kullanılırlar. Kompakt bir ısı değiştirici tipi olan kanatlı borulu ısı değiştiricilerinde kanatlar arasında akan havanın ve boru içerisinde dolaşan akışkanın ısı taşınım katsayısı değeri büyük önem taşımaktadır. Genellikle hava tarafındaki ısı taşınım katsayısı, boru içindeki ısı taşınım katsayısından daha düşüktür. Isı transferi, sıcak olan bölgeden daha düşük sıcaklığa sahip bölgeye doğru gerçekleşir (Incorpera ve ark., 2010; Işık ve Tuğan,

2017). Isı değiştiricilerinde ısı transferini artırmak için genelde yüzey alanını artıran elemanlar kullanılmaktadır (Karakaya ve Durmuş, 2013). Bu elemanlar akış düzensizliğinden dolayı basınç değişimleri meydana getirirler (Özdemir ve Kahraman, 2020). Boruların dış yüzeyine yerleştirilen kanatçıklar ile ısı transfer alanını artırmak amaçlanmaktadır (Çelik ve Parlak, 2018). Kanatçıklar genellikle bakır ve alüminyum gibi ısıl iletkenlik katsayısı yüksek malzemelerden üretilirler (Cüce, 2020). Kanatçıklı yüzeyler, elektronik cihazların ve türbin kanatçıklarının soğutulması, havacılık ve uzay sanayii, kimyasal üretim tesislerinde kullanılan ısı değiştiriciler gibi birçok uygulama alanında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Buyruk ve Karabulut, 2017). Kanatçıkların geometrik yapısı ısı transferini önemli ölçüde etkilemektedir.

Literatürde ısıl performansın artırılması amacıyla farklı geometrik yapıya ve düzene sahip kanatçıklar üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Maakoul ve ark. (2020) boyuna kanatçıklara sahip çift borulu bir ısı değiştiricinin termohidrolik performansını araştırmışlardır. Çalışmada, kanatçık tipinin ısıl performansa etkisini incelemek amacıyla bölünmüş boyuna kanatçıklar ve geleneksel boyuna kanatçıklar kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, bölünmüş boyuna kanatçıkların kullanıldığı durumda elde edilen ısı transfer oranının geleneksel boyuna kanatçıklara kıyasla %31-48 daha yüksek olduğu görülmüştür. Hosseini ve ark. (2015) faz değiştiren malzeme içeren çift borulu ısı değiştiricilerinde boyuna kanatçıkların etkisini deneysel ve sayısal olarak incelemişlerdir. Çalışmada, kanatçık yüksekliğinin ısı değiştiricinin termal performansı üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla iki farklı kanatçık yüksekliği kıyaslanmıştır. Sonuçlar, kanat uzunluğunun daha kısa erime süresine yol açtığını göstermiştir. Kazemi ve ark. (2018), faz değişimi sırasında boyuna kanatçık açısının ısı transferi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada, faz değişim malzemesi olarak RT 35 kullanmışlardır. RT 35'in erime işlemleri iki ve üç kanatlı durumlar için farklı açılarda incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, üç kanatlı ısı değiştiricilerinde kanat açısının 60°'den 120°'ye çıkmasıyla toplam erime süresinin azaldığı görülmüştür. Çift kanatlı ısı değiştiricilerinde ise açının 150°'den 45°'ye düşürülmesi ile erime süresinin azaldığı ve açının daha fazla küçülmesinin erime süresini arttırdığı görülmüştür. Abdulateef ve

ark. (2017) üç borulu bir ısı değiştiricide boyuna kanatçıkların etkisini deneysel ve sayısal olarak araştırmışlardır. Çalışmada, 16,2 kg s⁻¹, 29,4 kg s⁻¹ ve 37,4 kg s⁻¹ olmak üzere üç farklı kütleli debi ve boyuna ve üçgenel olmak üzere iki farklı kanatçık tipi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, faz değişim malzemesinin erime süresi açısından iç, iç-dış ve dış üçgenel kanatçıkların boyuna kanatçıklara kıyasla sırasıyla %11, %12 ve %15 iyileşme sağladığı gözlemlenmiştir.

Zhang ve ark. (2020) gizli ısı depolama sistemlerinde kanatçık yapısının faz değiştiren malzemenin erime süresine etkisini sayısal olarak araştırmışlardır. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, kanatçık yapısının faz değiştiren malzemenin erime süresi üzerinde önemli etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır. Dikey bir gizli ısı depolama sisteminde, en iyi termal performansın çift helisel kanatçık için, yatay bir gizli ısı depolama sisteminde ise dört katlı helisel kanatçık için elde edildiği gözlemlenmiştir. Cüce (2020) geleneksel ve oyuklu boyuna kanatçıkların ısı transferine etkisini sayısal olarak araştırmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, boyuna oyuklu kanatçıklarda geleneksel kanatçığa göre ısı transferinin daha az fakat birim kanat hacmi başına düşen ısı transferine göre oyuklu kanatçıkların daha etkin olduğu gözlemlenmiştir. Ek olarak, oyukların kanatçıkların ağırlığını önemli ölçüde azalttığını ve düşük taşınım katsayısı değerlerinde oyuk etkilerinin daha belirgin olduğu görülmüştür. Koca ve Budak (2021) dikey konumlandırılmış bir iç içe borulu ısı değiştiricisinde içteki borunun kanatçıklı olmasının ısı transferi ve basınç düşüşüne etkisini deneysel olarak incelemişlerdir. Elde edilen bulgulara göre, en yüksek ısı transferinin kanatçık sayısı en çok olan iç boruda meydana geldiği tespit edilmiştir. Kanatçıklı bölgenin uzunluğunun 300 mm olduğu boruda meydana gelen ısı transferinin ve basınç düşüşünün düz boruya göre sırasıyla %147,38 daha fazla ve %131,25 daha az olduğu gözlemlenmiştir. Kumar ve Verma (2020) yatay bir gövde borulu enerji depolama sisteminde boyuna kanatçıkların konumunun faz değişim malzemesinin erime özelliklerine etkisini deneysel ve sayısal olarak araştırmışlardır. Çalışmada, farklı kanatçıklara sahip içteki borunun üç farklı eksantirik konumu ve kanatçıklar arasındaki üç farklı açının ısı transferine etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, kanatçıklar arasındaki açının 60° olduğu durumun 120° ve 180° olanlara kıyasla faz değişim

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.907077

malzemesinin erime performansını sırasıyla %6 ve %7 arttırdığı gözlemlenmiştir. Ek olarak, maksimum eksantrik düzende (E=0,70) eriyen faz değişim malzemesinin eş merkezli düzene göre %21 daha fazla olduğu bulunmuştur.

Bu çalışmada, dairesel bir boruda yeni bir kanatçık tipi olan boyuna dalgalı kanatçıklar kullanılmış ve dört farklı kütleli debiye (0,1 kg s⁻¹, 0,14 kg s⁻¹, 0,18 kg s⁻¹ ve 0,22 kg s⁻¹) göre kanatçıkların ısı transferine etkisi sayısal olarak incelenmiştir. Ayrıca, boyuna dalgalı kanatçıkları ısı transferi açısından boyuna düz kanatçıklar ile kıyaslamak amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, konturlar ve grafikler şeklinde sunulmuştur.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada, dairesel bir boruda kanatçık tipinin ısı transferine etkisini incelemek amacıyla boyuna dalgalı kanatçıklara ve boyuna düz kanatçıklara sahip iki farklı model tasarlanmıştır. Üç boyutlu akış analizini gerçekleştirmek için bir Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (HAD) yazılımı olan ANSYS Fluent programı kullanılmıştır.

Fiziksel Model

Analizlerde kullanılan dairesel bakır boru 24 mm dış çapa, 20 mm iç çapa ve 850 mm uzunluğa sahiptir. Şekil 1'de görüldüğü üzere boyuna dalgalı kanatçık ve boyuna düz kanatçık olmak üzere iki farklı kanatçık tipi kıyaslanmıştır. Her iki kanatçık için de dairesel borunun dış yüzeyinde toplam 18 adet bakır kanatçık kullanılmıştır. Kanatçıkların yüksekliği 10 mm, kalınlığı 1 mm ve uzunluğu 800 mm olarak belirlenmiştir.

Analizlerde ısı transfer akışkanı olarak su kullanılmıştır. Suya ait termofiziksel özellikler Tablo 1'de verilmiştir.

Yürütülen Eşitlikler

Boyuna dalgalı ve düz kanatçıklara sahip dairesel borunun üç boyutlu akış analizinin çözümlenmesinde standart k-ε türbülans modeli kullanılmıştır. Isı transferi ve akış probleminin çözümlenmesi, sürekli rejimde kütle, momentum ve enerjinin korunumu denklemlerinin çözülmesi esasına dayanır. Bu denklemler aşağıda verilmiştir:

Süreklilik denklemi:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

x momentum denklemi:

$$\rho \left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \quad (2)$$

y momentum denklemi:

$$\rho \left(u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) \quad (3)$$

z momentum denklemi:

$$\rho \left(u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) \quad (4)$$

Enerji denklemi:

$$u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} + w \frac{\partial T}{\partial z} = \left(\frac{k}{\rho c_p} \right) \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (5)$$

Yukarıdaki denklemlerde u, v ve w sırasıyla x, y ve z yönlerindeki hızları temsil etmektedir. k', türbülans kinetik enerjisini, ε, dissipasyon terimini, Φ viskoz kaybolma terimini temsil etmektedir.

Türbülans kinetik enerjisi denklemi:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho u k')}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v k')}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w k')}{\partial z} \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k'}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k'}{\partial y} \right) \\ + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k'}{\partial z} \right) + \mu_t \Phi - \rho \varepsilon \end{aligned} \quad (6)$$

Türbülans viskozitesi (μ_t):

$$\mu_t = C_\mu \rho \frac{k'^2}{\varepsilon} \quad (7)$$

Türbülans kinetik enerji (k'):

$$k' = \frac{1}{2} (\overline{u'^2} + \overline{v'^2} + \overline{w'^2}) \quad (8)$$

Viskoz kaybolma terimi (Φ):

$$\Phi = 2\mu \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 \right] + \mu \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \quad (9)$$

Türbülans kinetik enerji kaybolma denklemi:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho u \varepsilon)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v \varepsilon)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w \varepsilon)}{\partial z} \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right) \\ + C_{1\varepsilon} \mu_t \frac{\varepsilon}{k'} \Phi - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k'} \end{aligned} \quad (10)$$

Yukarıdaki denklemlerde C_μ , $C_{1\varepsilon}$, $C_{2\varepsilon}$, σ_k , σ_ε katsayıların sabit olup $C_\mu = 0,09$, $C_{1\varepsilon} = 1,44$, $C_{2\varepsilon} = 1,92$, $\sigma_k = 1$, $\sigma_\varepsilon = 1,3$ 'tür (Buyruk ve Karabulut, 2017; Wang ve ark., 2009).

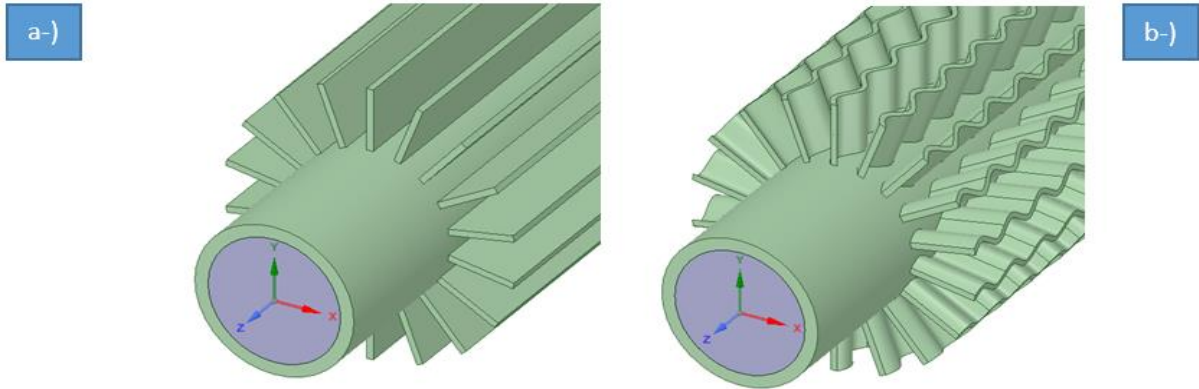
Sınır Şartları

Boyuna kanatçıklara sahip dairesel boru için yürütülen analizler üç boyutlu, sürekli rejimde ve basınca dayalı olarak gerçekleştirilmiştir. Tüm yüzeylere kaymama sınır şartı ve yüzeye yakın kısımlara standart duvar fonksiyonları yöntemi

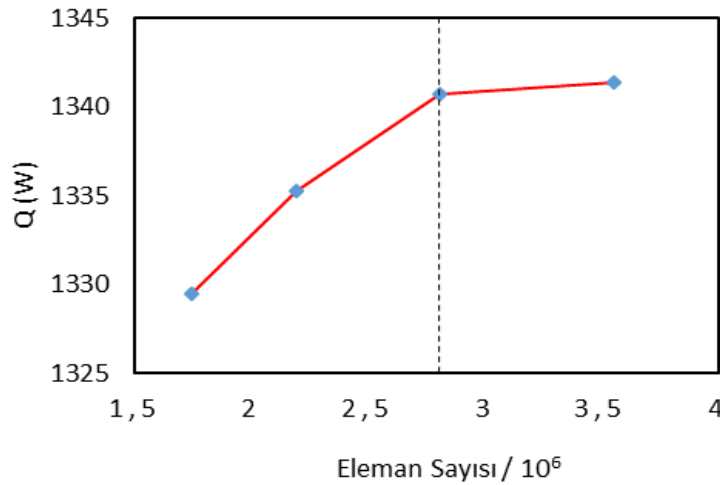
uygulanmıştır. Analizlerde yerçekiminin etkisi ihmal edilmiştir. Çalışma akışkanının boruya 345 K sıcaklıkta ve $0,1 \text{ kg s}^{-1}$, $0,14 \text{ kg s}^{-1}$, $0,18 \text{ kg s}^{-1}$ ve $0,22 \text{ kg s}^{-1}$ olmak üzere dört farklı kütleli debide girdiği varsayılmıştır. Dairesel kanaldaki akış tam gelişmiş ve türbülanslıdır. Dairesel borudan ısının 295 K sıcaklığındaki dış ortama $75 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$ ısı taşınım katsayısıyla aktarıldığı kabulü yapılmıştır.

Ağdan Bağımsızlık

Şekil 2'de görüldüğü üzere ağdan bağımsızlık analizi için 1 741 790, 2 193 988, 2 806 300 ve 3 552 081 olmak üzere 4 farklı ağ sistemi oluşturulmuş ve ısı transferi açısından değerlendirilmiştir. $0,1 \text{ kg s}^{-1}$ kütleli debide ısı transferi açısından son iki ağ sistemi arasındaki farkın %0,1'den az olduğu görülmüştür. Bu sebeple, 2 806 300 elemanlı ağ sisteminin analizlerin doğruluğu açısından yeterli olduğu kabul edilmiştir.



Şekil 1. a-) Boyuna düz kanatçıklı dairesel boru b-) Boyuna dalgalı kanatçıklı dairesel boru



Şekil 2. Ağdan bağımsızlık analizi

Tablo 1. Suyun (72 °C) termofiziksel özellikleri

Termofiziksel Özellikler	Değer
ρ (kg m ⁻³)	976,1
c_p (J kg ⁻¹ °C ⁻¹)	4192
μ (kg m ⁻¹ s ⁻¹)	0,000391
k (W m ⁻¹ °C ⁻¹)	0,665

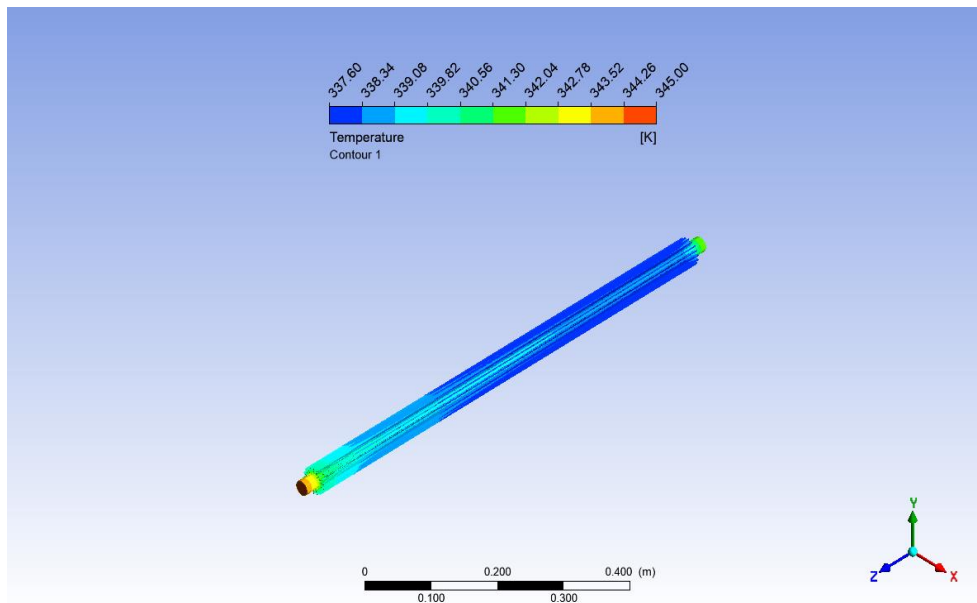
TARTIŞMA VE SONUÇ

Boyuna dalgalı ve düz kanatçıkların ısı transferine etkisini incelemek amacıyla yapılan CFD analizlerinden elde edilen sonuçlar, konturlar ve grafikler şeklinde verilerek yorumlanmıştır. 0,22 kg s⁻¹ kütleli debide boyuna düz kanatçıklara sahip dairesel boru için elde edilen üç boyutlu sıcaklık dağılımı ve bu sıcaklık dağılımının çıkış yüzeyinden görünümü sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 4'te verilmiştir. Aynı şartlar altında boyuna dalgalı kanatçıklara sahip dairesel boru için elde edilen sıcaklık dağılımları ise Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir. Çıkış yüzeyinden elde edilen sıcaklık dağılımlarına göre, boyuna dalgalı kanatçıkların kullanılması durumunda elde edilen çıkış sıcaklığının boyuna düz kanatçıklara göre daha düşük olduğu görülmektedir.

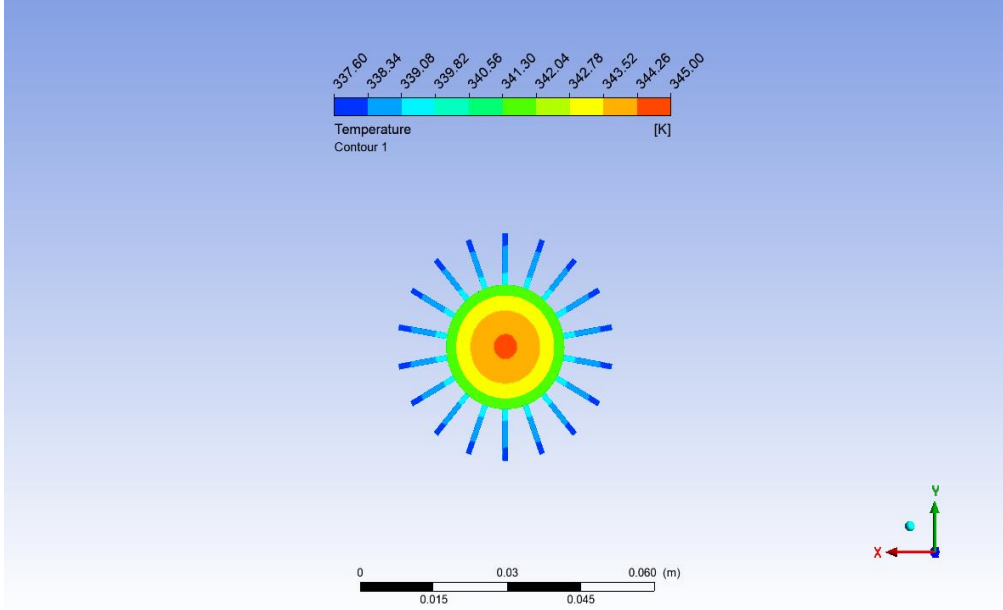
Isı transfer akışkanının dairesel borudan çıkış sıcaklıkları kullanılarak elde edilen sonuçlara göre boyuna düz ve boyuna dalgalı kanatçıkların ısı transferine etkisini gösteren grafik Şekil 7'de

verilmiştir. Boyuna dalgalı kanatçıkların kullanılması durumunda akışkanın sistemden çıkış sıcaklığının daha düşük olduğu ve dolayısıyla dairesel bir boruda kullanılan boyuna dalgalı kanatçıkların boyuna düz kanatçıklara göre ısı transferini arttırdığı gözlemlenmiştir. Ek olarak, kütleli debinin artmasıyla ısı transferinin de arttığı görülmüştür. En yüksek ısı transferinin 0,22 kg s⁻¹ debide boyuna dalgalı kanatçıkların kullanılmasıyla elde edildiği bulunmuştur.

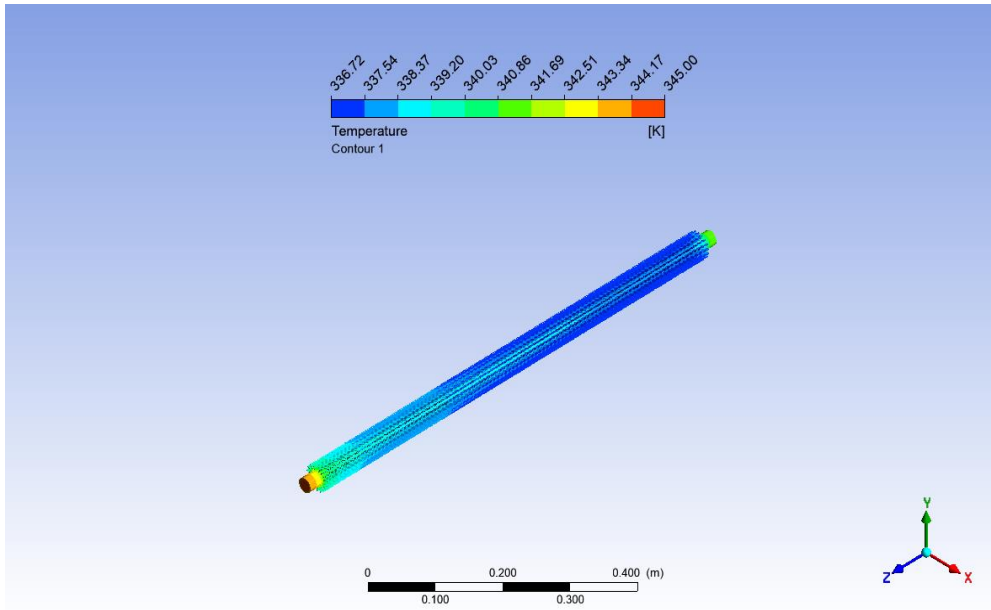
Bu çalışmada kullanılan modele yakın çalışmalar incelendiğinde, Maakoul ve ark. (2020) yapmış oldukları çalışmada, bölünmüş boyuna kanatçıkların geleneksel boyuna kanatçıklara kıyasla ısı transferini en düşük %31, en yüksek %48 oranında arttırdığı sonucuna ulaşmışlardır. Bu çalışmada ise boyuna dalgalı kanatçıkların boyuna düz kanatçıklara kıyasla ısı transferini en düşük %8, en yüksek %11 oranında arttırdığı bulunmuştur.

**Şekil 3.** Boyuna düz kanatçıklara sahip dairesel boru için üç boyutlu sıcaklık dağılımı

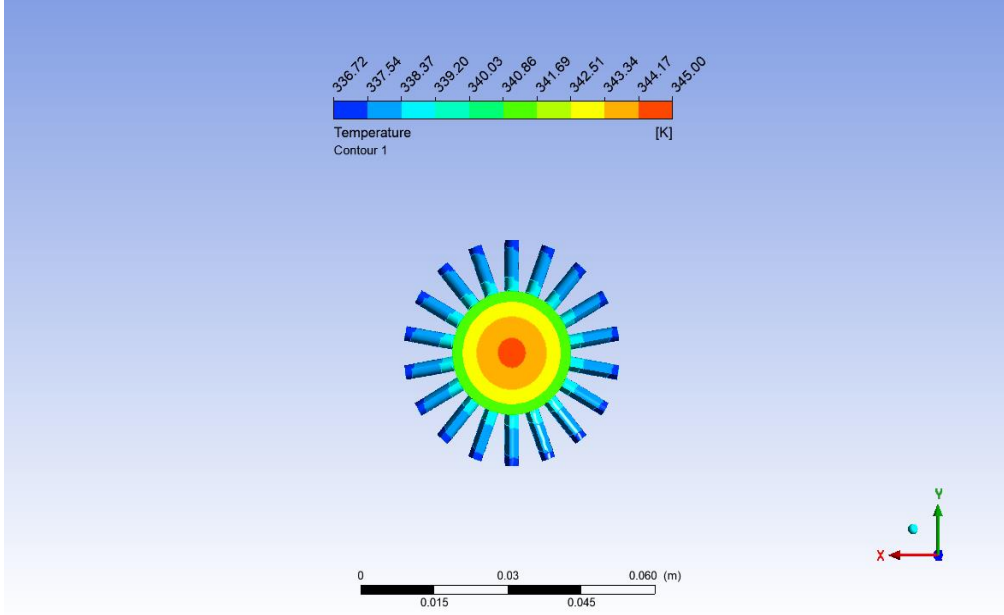
Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.907077



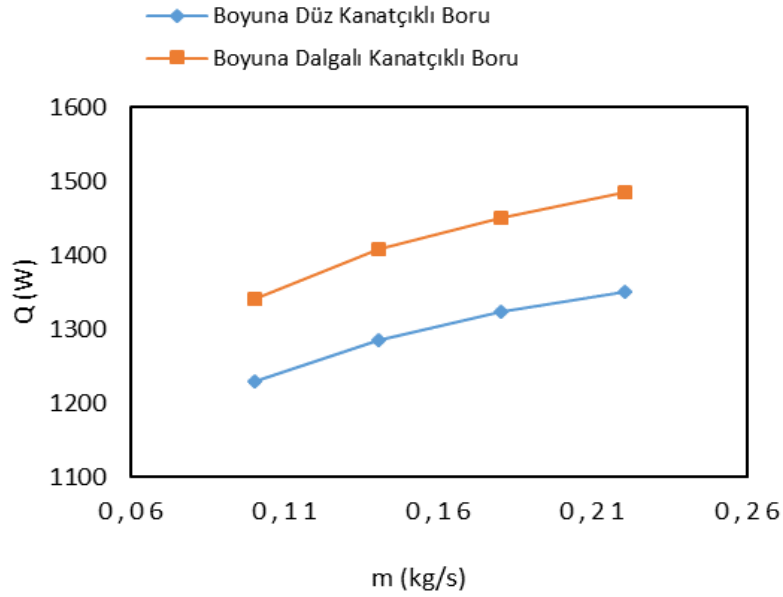
Şekil 4. Boyuna düz kanatçıklara sahip dairesel boru için sıcaklık dağılımının çıkış yüzeyinden görünümü



Şekil 5. Boyuna dalgalı kanatçıklara sahip dairesel boru için üç boyutlu sıcaklık dağılımı



Şekil 6. Boyuna dalgalı kanatçıklara sahip dairesel boru için sıcaklık dağılımının çıkış yüzeyinden görünümü



Şekil 7. Kanatçık tipine göre kütleli debi ile ısı transferinin değişimi

SONUÇLAR

Bu çalışmada, boyuna düz ve boyuna dalgalı kanatçıkların dairesel bir boruda meydana gelen ısı transferine etkisi sayısal olarak incelenmiştir. Dairesel borudan akan suyun çıkış sıcaklıklarına göre elde edilen sonuçlar, konturlar ve grafikler şeklinde

gösterilmiştir. Analizlerden elde edilen sonuçlara göre, boyuna dalgalı kanatçıkların boyuna düz kanatçıklara kıyasla ısı transferini %8-11 oranında iyileştirdiği görülmüştür. Ek olarak, kütleli debinin $0,1 \text{ kg s}^{-1}$ 'den $0,22 \text{ kg s}^{-1}$ 'ye kademeli olarak artmasıyla her iki kanatçık durumu için de ısı

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.907077

transferinin belirgin bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. İleride yapılacak çalışmalarda boyuna dalgalı kanatçıklarda kanatçık yüksekliğinin, sayısının ve eğim açısının ısı transferine etkisi incelenebilir.

Semboller ve Kısaltmalar

c_p : Sabit basınçta özgül ısı ($J\ kg^{-1}\ ^\circ C^{-1}$)

\dot{m} : Kütleli debi ($kg\ s^{-1}$)

Q : Isı transferi (W)

P : Basınç (Pa)

T : Sıcaklık (K)

ρ : Yoğunluk ($kg\ m^{-3}$)

μ : Dinamik viskozite ($kg\ m^{-1}\ s^{-1}$)

k : Isıl iletkenlik katsayısı ($W\ m^{-1}\ ^\circ C^{-1}$)

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazar/ Yazarlar bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması bildirmemektedir.

ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazar/Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

KAYNAKLAR

- Abdulateef, A. M., Mat, S., Sopian, K., Abdulateef, J., Gitan, A. A., 2017. Experimental and computational study of melting phase-change material in a triplex tube heat exchanger with longitudinal/triangular fins. *Solar Energy*, 155: 142-153.
- Bayram, G., Şahin, A. Ş., 2014. Plakalı ısı eşanjöründe farklı soğutkanlar kullanılarak iki farklı soğutma sisteminin deneysel analizi. *SDÜ Yekarum e-Dergi*, 2(2): 20-25.
- Buyruk, E., Karabulut, K., 2017. Plakalı kanatçıklı ısı değiştiricilerde kanat açısının ısı transferine olan etkisinin üç boyutlu sayısal olarak incelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(1): 49-62.
- Cüce, E., 2020. Boyuna uzatılmış yüzeylerde dikdörtgenel oyukların ısı atımına etkisi: bir hesaplamalı akışkanlar dinamiği analizi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20: 931-940.
- Çelik, H., Parlak, N., 2018. Kanatçık geometrisinin ısı geçişine etkisinin parametrik incelenmesi. *International Journal of Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies*, 2(2): 25-29.
- Hosseini, M. J., Ranjbar, A. A., Rahimi, M., Bahrapoury, R., 2015. Experimental and numerical evaluation of longitudinally finned latentheat thermal storage systems. *Energy and Buildings*, 99: 263-272.

- Incropera, F. P., Dewitt, D. P., Derbentli, T., 2010. Isı ve kütle geçişinin temelleri. *Literatür yayınları*.
- Işık, E., Tuğan, V., 2021. Çiçek tip şaşırtma levhasına sahip gövde borulu ısı değiştiricinin CFD analizi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11(1): 428-439.
- Işık, E., Tuğan, V., 2017. Tunceli, Hakkâri ve Kars İllerinin Optimum Isı Yalıtım Kalınlığının Hesaplanması. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 3(2): 50-57.
- Karakaya, H., Durmuş, A., 2013. Heat transfer and exergy loss in conical spring turbulators. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 60: 756-762.
- Kazemi, M., Hosseini, M. J., Ranjbar, A. A., Bahrapoury, R., 2018. Improvement of longitudinal fins configuration in latent heat storage systems. *Renewable Energy*, 116: 447-457.
- Koca, T., Budak, S. A., 2021. Kanatçıklı iç borulu dikey ısı değiştiricilerinde ısı transferi ve basınç düşümü analizi. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11(1): 62-72.
- Kumar, R., Verma, P., 2020. An experimental and numerical study on effect of longitudinal finned tube eccentric configuration on melting behaviour of lauric acid in a horizontal tube-in-shell storage unit. *Journal of Energy Storage*, 30: 101396.
- Maakoul, A. E., Feddi, K., Saadeddine, S., Abdallah, A. B., Metoui, M. E., 2020. Performance enhancement of finned annulus using surface interruptions in double-pipe heat exchangers. *Energy Conversion and Management*, 210: 112710.
- Özdemir, O., Kahraman, G., 2020. Hidrolik santrallerde kaviteasyon olayının neden olduğu arızalar ve çözüm yöntemleri. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 6(2): 169-178.
- Wang, Y. Q., Dong, Q. W., Liu, M. S., Wang, D., 2009. Numerical study on plate fin heat exchangers with plain fins and serrated fins at low Reynolds Number. *Chem. Eng. & Tec.*, 32 (8): 1219-1226.
- Zhang, S., Pu, L., Xu, L., Liu, R., Li, Y., 2020. Melting performance analysis of phase change materials in different finned thermal energy storage. *Applied Thermal Engineering*, 176: 115425.

The Influence of DNA Solution on Dipole Antenna Purcell Factor Spectra

Olca Yigit¹, Fadıl Kuyucuoğlu^{2*}, Yavuz Öztürk¹

¹Ege University, Faculty of Engineering, Department of Electrical and Electronics Engineering, İzmir, Turkey

²Manisa Celal Bayar University, Faculty of Engineering, Department of Electrical and Electronics Engineering, Manisa, Turkey

olcyygt@gmail.com^{ID}, *fadil.kuyucuoglu@cbu.edu.tr^{ID}, yavuz.ozturk@ege.edu.tr^{ID}

Received date: 01.09.2020, Accepted date: 13.04.2021

Abstract

In this study, deoxyribonucleic acid (DNA) solution effect on the Purcell factor of an electric dipole antenna was analyzed. Any antenna tuned to a resonance can be described as a radiator, and the effect of the environment on its radiation can be defined as Purcell factor. It is possible to determine the Purcell factor in terms of the real part of the antenna input impedance. Therefore, the Purcell factor of an antenna in the presence of pure water and DNA solution was calculated through measuring the input impedance of a dipole antenna with resonance frequency of 9.6-11.6 GHz. The Purcell factor of the antenna was measured and analyzed in the frequency range 5-16 GHz for the samples placed at 5 mm to 20 mm from the antenna. The frequency bands where the maximum DNA sensitivity of Purcell factor occurs were determined.

Keywords: Dipole antenna, DNA solution, Purcell effect, Purcell factor

DNA Çözeltilisinin Dipol Anten Purcell Faktör Spektrumlarına Etkisi

Öz

Bu çalışmada, deoksiribonükleik asit (DNA) çözeltisinin bir elektrik dipol antenin Purcell faktörü üzerindeki etkisi analiz edilmiştir. Bir rezonans frekansına ayarlanmış herhangi bir anten bir yayıcı olarak tanımlanabilir ve çevreden kaynaklı anten radyasyonu üzerindeki değişim Purcell faktörü olarak tanımlanır. Purcell etkisini anten giriş empedansının gerçek kısmı cinsinden belirlenebilir. Bu nedenle, DNA çözeltisi ve saf su varlığında anten Purcell faktörü, 9.6-11.6 GHz rezonans frekansı bandı olan bir çift kutuplu antenin giriş empedansı ölçülerek hesaplandı. Antenin Purcell faktörü, antene 5 mm ila 20 mm mesafelerde yerleştirilmiş örnekler ile 5-16 GHz frekans aralığında ölçüldü ve analiz edildi. Purcell faktörünün maksimum DNA duyarlılığının oluştuğu frekans bantları belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Dipol anten, DNA çözeltisi, Purcell etkisi, Purcell faktörü

INTRODUCTION

The Purcell effect was first described by E.M. Purcell in 1946. This effect is defined as a modification of the spontaneous emission lifetime of a quantum source induced by interacting with the environment (Purcell, 1946). This effect has been used for measuring nano-sized structures or biological processes with participation of large molecules in recent research (Acuna et al., 2012; Krosnak et al., 2015; Kaushal et al., 2020).

DNA as one of the large biomolecules is highly investigated for its optical and electrical properties in many studies. Although different DNA conductance values were obtained in different papers, there are many studies show that the DNA exhibits conducting behavior in solutions (Sönmezoğlu et al., 2010; Chao et al., 2016; Dekker and Ratner, 2001; Xu et al., 2004; Ozturk et al., 2017). Initial studies have shown that DNA tends to absorb microwave radiation in the kHz range (Sakamoto et al., 1979; Bukhari et al., 2018). Research on microwaves on bacteria, viruses and

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.789198

DNA effects were carried out since the 1960's and included research on several effects such as heating, dielectric dispersion (Webb and Booth, 1969; Emilova et al., 2014; Mehrotra et al., 2019). The similarity of electromagnetic field interactions over relatively wide frequency ranges suggest that DNA behaves like a fractal antenna (Martin and Reba, 2011). Also in microwave range, there are several studies to investigate DNA solutions with resonator (Lee et al., 2010), RF interferometer (Cui et al., 2014), dielectric spectroscopy up to 110 GHz frequency range (Emilova et al., 2014). These studies show that both electrical and dielectric properties of water changes with addition of DNA in solution (Lee et al., 2010; Cui et al., 2014; Ermilova et al., 2014).

The previous studies on DNA have been focused on transmission or absorption dependent measurements (Cui et al., 2014; Ermilova et al., 2014). Novelty of this study is the use of the input impedance of the antenna to calculate the Purcell effect of a dipole antenna in the presence of DNA solution. The dipole antenna was designed to have a resonance frequency range of 9.6-11.6 GHz. The dipole antenna was chosen because of its easy design and its omnidirectional radiation pattern. The results obtained from experiments were used for spectral analysis of Purcell factor in the presence of DNA in the water. Also Purcell effect sensitivity is investigated in terms of distance of DNA solution to dipole antenna.

MATERIAL AND METHOD

Purcell Factor

The theory given in the study of Krasnok et al., is summarized in the following section (Krasnok et al., 2015). A radiating electric dipole antenna with of an arbitrary passive object is given in Figure 1. The total electric field generated by the antenna at its origin $E(r)$ can be written as $E(r)=E_1(r)+E_2(r)$, where $E_1(r)$ is the field generated by the dipole in the absence of the arbitrary object and $E_2(r)$ is the field scattered by the object. The total power delivered to the environment can be written as

$$P = P_1 + P_2 \tag{1}$$

(where P_1 is the power radiated by the dipole in the absence of the object and P_2 is defined as

$$P_2 = \frac{1}{2} Re[E_2(r) \cdot \int j_1^* dV] \tag{2}$$

where j_1 is the current density on the antenna. Purcell factor F can be written in terms of powers defined in Equation 1 and 2 as in Equation 3.

$$F = \frac{P_1+P_2}{P_1} \tag{3}$$

From the general antenna theory, short dipole radiation resistance equals its input impedance, when the dissipative losses are neglected. Hence the Purcell factor is defined as (Krosnak and et al., 2015)

$$F = \frac{R_{in}}{R_{0,in}} = \frac{Re Z_{in}}{Re Z_{0,in}} \tag{4}$$

where R_{in} is the real part of the antenna input impedance at the presence of arbitrary object and $R_{0,in}$ is the real part of the antenna input impedance at the absence of the arbitrary object.

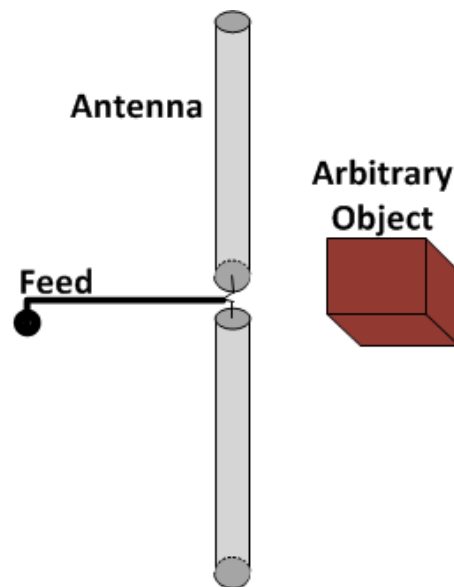
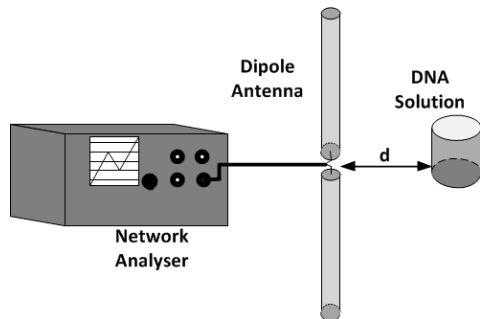


Figure 1. Illustration of antenna configuration with an arbitrary object.

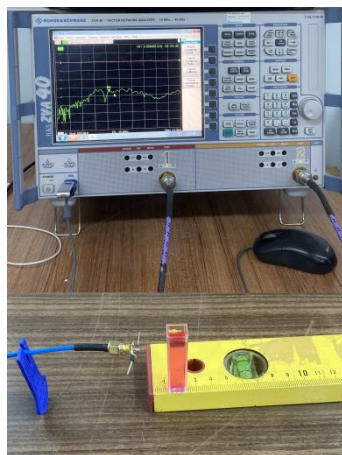
Experimental Setup

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.789198

A dipole antenna which resonates at 9.6-11.6 GHz bandwidth was designed for the experiments. The antenna was designed via soldering two pieces of solid metal pieces with cross section area of 0.4 mm² and length of 7.5 mm to a SMA connector. The solution was prepared by mixing 0.03 mg herring sperm DNA (D3159, Sigma Aldrich) into the 10 ml distilled pure water. DNA solution was placed in front of the dipole antenna with d distance of 5, 10, 15, and 20 mm for each measurement as shown in Figure 2 (a) and (b). S₁₁ parameter and Z₁₁ impedance of the antenna were measured using ZVA-24 model network analyser.



(a)



(b)

Figure 2. (a) Illustration of experimental setup b) Experimental setup

RESULTS AND DISCUSSION

Return loss S₁₁ measurement result of the dipole antenna is shown in Figure 3. Resonant frequency band of the antenna is determined as 9.6-11.6 GHz where the S₁₁ is lower than -10 dB.

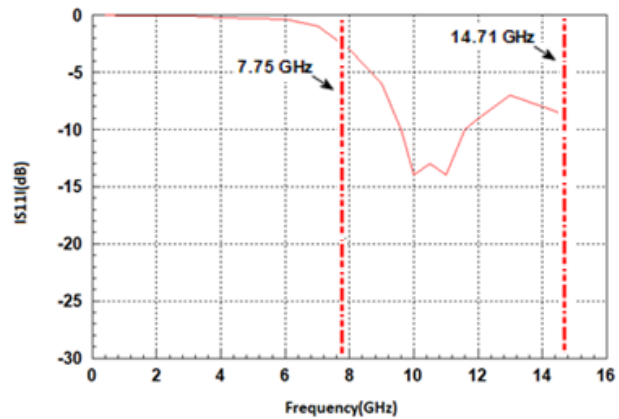


Figure 3. Return loss values (S₁₁ parameter) of dipole antenna versus frequency

The real part of the antenna input impedance was measured to calculate the Purcell factor. The measurements were taken in free space, and in the presence of the pure water or DNA solution. Purcell factors were calculated from the measurements in frequency domain at distances 5, 10, 15, 20 mm by using Equation 4. Figure 4 shows Purcell factors of the dipole antenna at the frequency band of 6 GHz to 16 GHz for various distances in the presence of the pure water. It can be seen that when the distance is 5 mm, the Purcell factor has higher optimum values than the other distances. In addition, maximum Purcell factor value of 1.24 and 0.84 at 7.75 GHz and 14.71 GHz is obtained at this distance, respectively.

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.789198

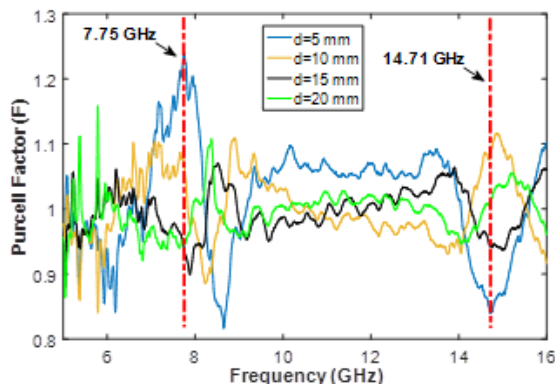


Figure 4. Purcell factor of dipole antenna versus frequency in the presence of water sample.

In Figure 5, the Purcell factor of the antenna with DNA sample versus frequency is given for the same various distance values. Purcell factor is decreased to 1.15 value for DNA solutions at 7.75 GHz, which was 1.24 for the water. We can say that, when the distance is small around 5 mm, variation of Purcell factor of DNA solution is higher when compared to other distances. At 5 mm distance, for the selected frequencies, the Purcell factor of DNA solution has lower values in comparison to that of water. DNA solution Purcell factor values are 1.15 and 0.87 at the 7.75 and 14.71 GHz frequencies for 5 mm distance, respectively.

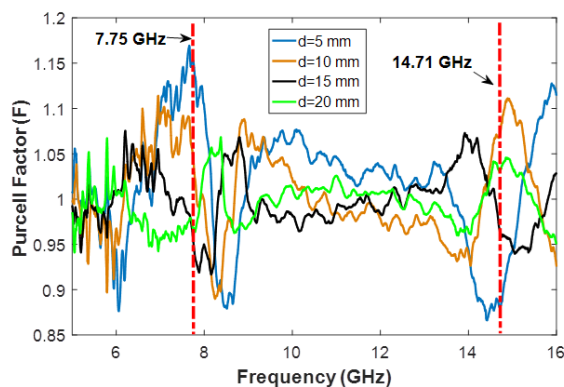


Figure 5. Purcell factor of dipole antenna versus frequency in the presence of DNA solution

Difference of the Purcell factors of 3 μ g/ml DNA solution and the pure water is given in Figure 6. Optimum values of ΔF are obtained when $d=5$ mm. In the resonance region of the dipole antenna, ΔF values are below 0.05 and no clear information of DNA is observed. However, around $\pm 0.08 \pm 0.015$

ΔF values were observed in the frequency ranges of 7.7-8.1 GHz, 13.6-14.1 GHz 14.9-15.7 GHz. These bands can be used to investigate DNA existence in water at 5 mm distance for the designed dipole antenna. The results of several works shows that the real part of electric relative permittivity of DNA solution decreases although the imaginary part increases as frequency increases in the frequency range of this study (Lee et al., 2010; Cui et al., 2014). The results of this study can be attributed to change of the dielectric properties of water with DNA.

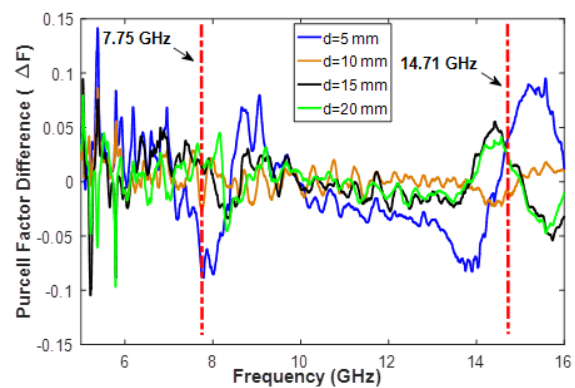


Figure 6. Purcell factor difference of DNA solution and water versus frequency.

CONCLUSION

Purcell effect of a dipole antenna in the presence of water and DNA solution is measured for various distances. It is seen that DNA solution has a decreasing effect on Purcell factor. Purcell factor difference between water and DNA solution of 3 μ g/ml is calculated and around 8% change is observed at the frequency bands of 7.7-8.1 GHz, 13.6-14.1 GHz 14.9-15.7 GHz. As a result it is found that these frequency bands can be used to analyze the DNA existence in water. Different DNA concentration analyses for different type of antennas are possible for the future work.

CONFLICT OF INTEREST

The Author report no conflict of interest relevant to this article

RESEARCH AND PUBLICATION ETHICS STATEMENT

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.789198

The author declares that this study complies with research and publication ethics.

REFERENCES

- Acuna, G. P., Möller, F. M., Holzmeister, P., Beater, S., Lalkens B., Tinnefeld P., 2012. Fluorescence enhancement at docking sites of dna-directed self-assembled nanoantennas. *Science*, 338:506–510
- Bukhari, M. H., Batool, S., Raza, D. Y., Bagasra, O., Rizvi, A., Shah, A., Sultan, T., 2018. DNA electromagnetic properties and interactions-An investigation on intrinsic bioelectromagnetism within DNA. *Electromagnetic biology and medicine*, 37(3):169-174.
- Chao, J., Zhu, D., Zhang, Y., Wang, L., Fan, C., 2016. DNA nanotechnology-enabled biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 76:68-79.
- Cui, Y., Li, J., Cao, W., Wang, P., 2014. Highly sensitive RF detection and analysis of DNA solutions. In 2014 IEEE MTT-S International Microwave Symposium (IMS2014), Tampa, Florida, USA, June 1-6.
- Dekker C, Ratner M., 2001. Electronic properties of DNA. *Physics World*, 14(8) : 29.
- Ermilova, E., Bier, F. F., Hölzel, R., 2014. Dielectric measurements of aqueous DNA solutions up to 110 GHz. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(23):11256-11264.
- Kaushal, S., Nanda, S. S., Samal, S., Yi, D. K., 2020. Strategies for the Development of Metallic Nanoparticle Based Label Free Biosensors and Their Biomedical Applications. *ChemBioChem*, 21(5): 576-600.
- Krasnok, A. E. , Slobozhanyuk, A. P. , Simovski, C. R., Tretyakov, S. A., Poddubny, A. N., Miroshnihenko, A.E. , Kivshar, Y. S. and Belov, P.A., 2015. An antenna model for the Purcell effect. *Scientific Reports*, 5(1):1-16.
- Lee, H. J., Lee, H. S., Yoo, K. H., Yook, J. G., 2010. DNA sensing using split-ring resonator alone at microwave regime. *Journal of Applied Physics*, 108(1):014908.
- Martin B. , Reba G., 2011. DNA is a fractal antenna in electromagnetic fields. *International Journal of Radiation Biology*,87:409-415
- Mehrotra, P., Chatterjee, B., Sen, S., 2019. EM-wave biosensors: A review of RF, microwave, mm-wave and optical sensing. *Sensors*, 19(5):1013.
- Ozturk, Y., Yildirim, B., Sekerin, K., & Bayram, A., 2017. Quantized Conductance Measurement System for Liquids and Application to DNA Solution. *Hittite Journal of Science and Engineering*, 4(1), 51-55.
- Purcell, E.M., 1946. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Physical Review*, 69:681.
- Sakamoto, M., Hayakawa, R., Wada, Y., 1979. Dielectric relaxation of DNA solutions. III. Effects of DNA concentration, protein contamination, and mixed solvents. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 18(11): 2769-2782.
- Sönmezoğlu, S. ,Sönmezoğlu, Ö.,Çankaya, G.,Yıldırım, A., Serin, N., 2010. Electrical characteristics of DNA-based metal-insulator-semiconductor structures. *Journal of Applied Physics*, 107(12):124518.
- Webb, S. J., Booth, A. D., 1969. Absorption of microwaves by microorganisms. *Nature*, 222(5199):1199-1200.
- Xu B, Zhang P, Li X, Tao N., 2004. Direct conductance measurement of single DNA molecules in aqueous solution. *Nano letters*, 4(6) (2004) 1105-1108

L1-Norm DVM ve Ki-Kare Tabanlı Öznitelik Seçme Algoritmaları ile Parkinson Hastalığının Konuşma Sinyalleri Üzerinden Saptanması

Fatih Demir

Elektrik ve Otomasyon Bölümü, Teknik Bilimler MYO, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye
fatihdemir@firat.edu.tr

Makale gönderme tarihi: 03.02.2021, Makale kabul tarihi: 10.03.2021

Öz

Parkinson hastalığı, genel nöro-dejeneratif bozukluklardan biridir. Konuşma / ses bozukluğu Parkinson hastalığının erken dönemdeki semptomlarından biri olarak kabul edilir. Ses sinyallerini işleme yöntemleri, Parkinson hastalığı ile ilgili ses bozukluğunu potansiyel olarak değerlendirebilir ve ölçebilir. Bu çalışmada, Parkinson hastalığını konuşma sinyallerinden teşhis etmek için etkili bir makine öğrenmesi tekniği önerilmiştir. Önerilen yöntemde, sağlıklı kişilerin ve Parkinson hastalarının konuşma sinyallerinden çıkarılan öznitelikleri içeren bir veri seti kullanılmıştır. L1-Norm Destek Vektör Makinesi ve Ki-Kare Tabanlı öznitelik seçme algoritmaları kullanılarak veri setinde bulunan ayırt ediciliği yüksek öznitelikler seçilmiştir. İki yöntemden elde edilen öznitelik setleri birleştirilerek sınıflandırma aşamasında kullanılmıştır. Sınıflandırma aşamasında Destek Vektör Makinesi, K-En Yakın Komşu ve Rasgele Alt Uzay K-En Yakın Komşu Toplulukları sınıflandırıcılarının tahmin sonuçlarının kullanıldığı Çoğunluk Oylaması yöntemi ile önerilen yöntemin başarımları artırılmıştır. Önerilen yöntem %95.11 doğruluk ile aynı veri setini kullanan geçmiş çalışmalara göre daha iyi bir performans sağlamıştır. Önerilen yöntem ile Parkinson hastalığı otomatik olarak teşhis edileceğinden bu uygulama hekimlere karar verme süresinde yardımcı bir araç olarak kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Konuşma sinyalleri, öznitelik seçme, Parkinson hastalığı, sınıflandırma

Detection of Parkinson's Disease using Speech Signals with L1-Norm SVM and Chi-Square Based Feature Selection Algorithms

Abstract

Parkinson's disease is one of the common neurodegenerative disorders. Speech / voice impairment is considered as one of the early symptoms of Parkinson's disease. Sound signal processing methods can potentially assess and measure Parkinson's disease-related sound impairment. In this study, an effective machine learning technique has been proposed to diagnose Parkinson's disease from speech signals. In the proposed method, a data set containing features extracted from speech signals of healthy people and Parkinson's patients was used. Highly distinctive features in the data set were selected using L1-Norm Support Vector Machine and Chi-Square Based feature selection algorithms. The feature sets obtained from the two methods were combined and used in the classification stage. In the classification stage, the achievement of proposed method was increased with majority voting method, which used the prediction results of Support Vector Machine, K-Nearest Neighbor and Random Subspace K-Nearest Neighbor Ensembles classifiers. The proposed method with 95.11% accuracy outperformed previous studies using the same dataset. Since Parkinson's disease will be diagnosed automatically with the proposed method, this application can be used as a helpful tool for physicians in their decision-making process.

Keywords: Classification, feature selection, Parkinson's disease, speech signal

GİRİŞ

Parkinson hastalığı (PH), beyin hücrelerinin bozulmasına veya ölümüne yol açan ilerleyici, kalıcı bir nörolojik hastalıktır. Hafıza sorunları, depresyon, yavaşlık, sertlik ve titreme gibi hareket bozukluklarını içeren çeşitli semptomları vardır. Ayrıca PH hastalığının son evrelerinde yürüme ve

denge problemleri gözlenir (Calabresi, Picconi, Parnetti, ve Di Filippo, 2006). Genel olarak beş ana PH aşaması vardır. En erken evrede (1. aşama), PH hastalarında vücudun bir tarafında, elde veya bacakta sertlik ve titreme gibi hafif semptomlar gözlenir (Jankovic, 2008). 2. aşamada, PH hastalarında

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.873653

konuşma anormallikleri, yüz ifadesi kaybı, gövdenin kas sertliği ve eğik duruş problemleri ortaya çıkar (Friedlander, Mahler, Norman, ve Ettinger, 2009). Orta aşamada (3. aşama), hastada yavaş hareket etme, denge kaybı ve düşme gibi sıkıntılar baş gösterir. Son iki şiddetli aşamada (4. ve 5. aşama), hastalar yardım olmadan ayakta durmaz ve yürüyemezler. Dahası, hastanın fiziksel ve zihinsel canlılığı azalır (Bloem, Grimbergen, Cramer, Willemsen, ve Zwinderman, 2001). Bununla birlikte, tüm hastalar PH ilerlemesinin bu beş aşamasını birden yaşamayabilir. Ayrıca, bu beş aşamanın şiddeti ve süresi hastadan hastaya değişir. Bu durum, araştırmacıları böyle değişken bir araştırma alanını keşfetmeye yöneltirken, PH saptama modelleri geliştirmedeki zorlukları da beraberinde getirmektedir (Ashour, El-Attar, Dey, Abd El-Naby, ve Abd El-Kader, 2018).

PH izleme ve tele-tıp sistemleri için, hastalığın erken aşamada tespiti ve teşhisi önemli hale gelmektedir. PH hastalığının erken evrelerinde, monoton ses, yumuşak ses, gevrek konuşma ve yüksek sesle konuşmaya başladıktan sonra ses seviyesinin azalması gibi konuşma anormallikleri gözlenir (Ramig, Fox, ve Sapir, 2004; Trail ve ark., 2005). PH hastalarında sesin özelliklerindeki bu değişiklikler, öznelik çıkarma prosedürlerini ve sınıflandırma tekniklerini kullanmaya dayalı olarak PH'ın erken tespiti için kilometre taşı olarak kabul edilmektedir. Sonuç olarak, son çalışmalar PH ile konuşma kaybı ve zayıflığı arasında kuvvetli bir ilişki olduğunu göstermiştir. Bu iddia, akustik artikülasyon, aruz ve fonasyon analizi yoluyla Goberman (2005) tarafından doğrulanmıştır. Sonuçlar, on altı konuşma özelliğinden yedi akustik ölçümün, yüz ifadesi, yürüyüş, duruş dengesi, dinlenme halindeki titreme ve ayaktaki titreme gibi hareket ölçümleriyle önemli ölçüde ilişkili olduğunu göstermiştir. Orozco-Arroyave ve ark. (2016), Almanca, Çekçe ve İspanyolca gibi farklı dillerin kaydedilmiş konuşmaları üzerine başka bir çalışma yapmıştır. Başlangıçta, sessiz ve sesli çerçeveleri ayırmak için konuşma sinyallerine bir bölümlenme işlemi uygulanmıştır. Daha sonra, sessiz seslerin enerjisi Bark ölçeği ve 12 Mel-frekans Cepstral Katsayıları (MFCK) kullanılarak modellenmiştir. Bu yaklaşım ile PH hastaları konuşulan dile göre %85 ile %99 arasında doğrulukla saptanmıştır. Tsanas ve ark. (2012), hem sağlıklı bireylerin hem de PH hastalarının konuşma sinyallerindeki hışırtı ve titreme özneliklerinin yanı sıra çok sayıda disfoni

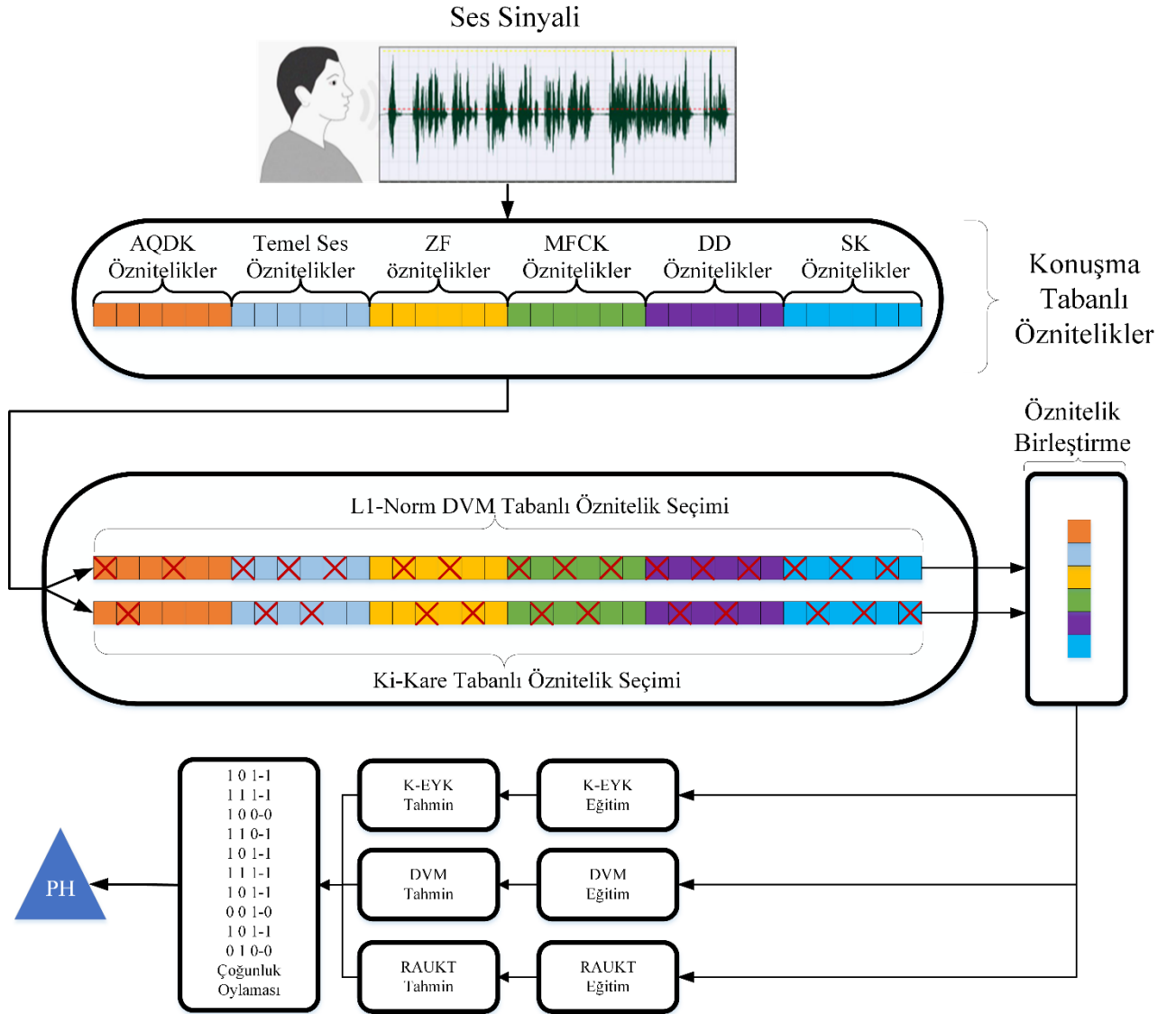
özneliği (132 disfoni ölçümü) çıkarmıştır. Sınıflandırma performansını artırmak için, minimum Fazlalık Maksimum Uygunluk (mFMU), Yerel Öğrenme Tabanlı Öznelik Seçimi (YÖTÖS), En Az Mutlak Daralma (EAMD) gibi farklı öznelik seçimi yöntemleri kullanılmıştır. Son olarak, sağlıklı bireyleri PH hastalarından ayırt etmek için Destek Vektör Makineleri (DVM) ve Rastgele Değişken (RD) sınıflandırıcıları kullanılmıştır.

Bu çalışmada, PH hastalığının otomatik tespiti için konuşma sinyallerinden çıkartılan konuşma tabanlı bir öznelik veri seti kullanılmıştır. Bu özneliklerden yüksek seviyeli olanları çıkarmak için L1-Norm DVM ve Ki-Kare algoritmaları kullanılmıştır. Sınıflandırma başarımını artırmak için bu iki algoritmadan elde edilen öznelik seti birleştirilmiştir. Sınıflandırma aşamasında, DVM, K-EYK ve RAUKT sınıflandırıcıları kullanılmıştır. Sınıflandırma performansını artırmak için ÇO yöntemi kullanılmıştır.

Makalenin kalan kısmında materyal ve yonteme ikinci bölümde, deneysel çalışmalar ve sonuçlara üçüncü bölümde ve tartışmaya dördüncü bölümde değinilmiştir.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada, sağlıklı ve PH vakalarının ses özneliklerinden otomatik PH tespiti yapılmıştır. İlk aşama olarak kullanılan konuşma tabanlı öznelik veri setindeki öznelikler içinden yüksek temsil gücüne sahip olanlar L1-Norm DVM ve Ki-Kare algoritmaları ile seçilmiştir. L1-Norm DVM algoritmasında seçilen özneliklerin sayısı DVM algoritmasında kullanılan cezalandırma parametresi (C) ile belirlenmiştir. Ki-Kare algoritmasında ise seçilecek olan öznelik sayısı direkt parametre değeri olarak girilmiştir. Bu algoritmaların performansları DVM, K-EYK ve RAUKT sınıflandırıcılarında test edilmiştir. En iyi performans her iki algoritmadan elde edilen öznelik setinin birleştirilmesi ile elde edilmiştir. Sınıflandırma aşamasında, DVM, K-EYK ve RAUKT sınıflandırıcılarının tahmin sonuçları kullanılarak nihai tahmin sonucu Çoğunluk Oylaması (ÇO) yöntemiyle belirlenmiştir. ÇO yönteminde temel olarak kullanılan her sınıflandırıcının aynı örnekteki tahmin sonuçlarını bakıldıktan sonra hangisi çoğunluktaysa o sonuç kullanılmıştır. Önerilen yöntemin grafiksel özeti Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Önerilen yöntemin grafiksel gösterimi

Ki-Kare Tabanlı Öznitelik Seçimi

Ki-Kare algoritmasında (Kira ve Rendell, 1992) bir t_i öznitelik seti, bir C_j sınıfı ile korelasyonuna göre seçilir ve t_i öznitelik setinin C_j sınıfına göre ayırt etme yeteneği şu şekilde hesaplanır:

$$x^2(t_i, C_j) = \frac{N \times (a_{ij}d_{ij} - b_{ij}c_{ij})^2}{(a_{ij} + b_{ij}) \times (a_{ij} + c_{ij}) \times (b_{ij} + c_{ij}) \times (c_{ij} + d_{ij})} \quad (1)$$

Burada N , toplam örnek sayısıdır. a_{ij} , t_i özniteliğini içeren C_j kategorisindeki örnek sayısıdır ve b_{ij} , C_j kategorisindeki t_i özniteliğini içermeyen

örneklerin sayısıdır. c_{ij} , t_i özniteliğini içeren fakat C_j kategorisine ait olmayan örneklerin sayısıdır. d_{ij} , C_j kategorisine ait olmayan ve t_i özniteliğini içermeyen örneklerin sayısıdır.

L1-Norm DVM Tabanlı Öznitelik Seçimi

L1-Norm tabanlı öznitelik seçiminde öznitelik sayısını maliyet parametresi (C) belirler. N örneğe sahip bir veri seti (S) Eşitlik 2'deki gibi ifade edilmiştir.

$$S = \{(x_i, y_i) | x_i \in \mathbb{R}^n, y_i \in \{-1, 1\}\}_{i=1}^k \quad (2)$$

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.873653

Burada x_i , n adet özniteliğe ve bir sınıf etiketine (y_i) sahip olan i . örnektir.

İki sınıflı sınıflandırma probleminde (Eşitlik 3) DVM, kenar payını maksimum yapan ayırıcı hiper düzlemi öğrenir (Haq ve ark., 2019).

$$y_i(wx_i - b) \geq 1, i = 1, \dots, k \quad (3)$$

Burada, w ağırlık vektörü ve b ise bias vektörüdür. Eşitlik 3'teki problemi baz alarak Eşitlik 4'te belirlenen optimizasyon probleminin çözümlenmesi gerekir.

$$\min \frac{1}{2} \|w\|^2 \quad (4)$$

Eşitlik 3'te belirlenen eşitsizlik, kenar payının yakınındaki mesafeden kaynaklanan sınıflandırma hatalarını düzeltmek için Eşitlik 5'teki gibi yeniden düzenlenebilir.

$$y_i(wx_i - b) \geq 1 - \delta, \delta_i \geq 0, i = 1, \dots, k \quad (5)$$

Bradley ve Mangasarian (1998)ise, ortaya çıkan seyrek çözümlerin bir sonucu olarak L1-Norm DVM tabanlı öznitelik seçimi için Eşitlik 5'i kısıt kabul ederek Eşitlik 6'yı kullanmıştır.

$$\min \|w\|^1 + C \sum_{i=1}^k \max(0, 1 - y_i(\alpha^T x_i + b))^2 \quad (6)$$

Burada α , Lagrange (Guo, Guo, Chen, ve Jiang, 2017) optimizasyon çarpanlarından elde edilen ağırlık vektörüdür. Ayrıca, Eşitlik 6'da kullanılan C parametresinin değeri öznitelik boyutunu belirlemektedir.

DVM Sınıflandırıcısı

Sınıflandırma sürecinde DVM algoritması, çeşitli makine öğrenmesi problemlerinde genel olarak iyi performans sağladığı için literatürde sıklıkla tercih edilmektedir (Cortes ve Vapnik, 1995; Turhan, Sengür, Karabatak, Guo, ve Smarandache, 2018). DVM algoritmasında ikili bir sınıflandırma problemi için örnekler bir hiper düzlem ($w^T x_i + b = 0$) ile ayrılır. En iyi ayrımın yapılması için w ağırlık vektörünün optimize edilmesi gerekmektedir. Lagrange optimizasyon algoritması kullanılarak elde edilen w ağırlık değerlerinin Eşitlik 7'yi sağlaması gerekmektedir.

$$w = \sum_{i=1}^n \alpha_i y_i x_i \quad (7)$$

Burada, n destek vektörlerinin sayısı, y_i sınıf etiketlerini, x_i giriş veri setini ve α_i Lagrange çarpanlarını temsil etmektedir. Doğrusal ve doğrusal olmayan durum için DVM algoritmasının karar verme fonksiyonu sırasıyla Eşitlik 8 ve Eşitlik 9'da verilmiştir.

$$f(x) = \text{sgn}(\sum_{i=1}^n \alpha_i y_i x_i^T x + b) \quad (8)$$

$$f(x) = \text{sgn}(\sum_{i=1}^n \alpha_i y_i K(x_i, x) + b) \quad (9)$$

Eşitlik 9'daki K , çekirdek fonksiyonunu temsil etmektedir. Lineer olmayan durumlarda çekirdek fonksiyonu sayesinde örnekler başka uzaya taşınıp doğrusal hale getirilmektedir.

K-EYK Sınıflandırıcısı

K-En Yakın Komşuluk (K-EYK) algoritması, gözetimli öğrenme kategorisinde olup hem sınıflandırma hem de bağlanım problemleri için kullanılmakla beraber genelde pratiğe dayalı uygulamalarda sınıflandırma problemlerinin çözümü için de tercih edilmektedir (Sengür ve Turhan, 2018). Cover ve Hart (1967) tarafından öne sürülen K-EYK algoritmasında önceden belirlenmiş etiketleri olan bir veri seti ile değerlendirme yapılmıştır. K-EYK algoritmasında, sınıflandırılacak olan yeni veriler etiketlenmiş veri seti üzerinden sınıflandırılmaktadır. Yeni verinin hangi sınıfa ait olduğunu belirlemek için etiketli veri setindeki verilerle uzaklık durumuna bakılmaktadır. Bu uzaklıklar Eşitlik 10 ile Eşitlik 12 arasında verilen Öklid, Minkowski ve Manhattan gibi uzaklık denklemleri ile hesaplanmaktadır.

$$\text{Öklid} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2} \quad (10)$$

$$\text{Manhattan} = \sqrt{\sum_{i=1}^n |x_i - y_i|} \quad (11)$$

$$\text{Minkowski} = (\sqrt{\sum_{i=1}^n |x_i - y_i|^k})^{1/k} \quad (12)$$

Minkowski uzaklık denkleminde k , 1 seçilirse Manhattan k , 2 seçilirse Öklid uzaklık denklemi elde edilmektedir.

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.873653

RAUKT ile Sınıflandırma

RAUKT algoritması, K-EYK sınıflandırıcılarının sınıflandırma doğruluğunu artırmak için rastgele alt uzay topluluklarının kullanıldığı bir yöntemdir. Bu yöntemde, her alt uzaydaki sınıflandırıcı oluşturulurken öğrenme modeline bir dizi bileşenini rastgele seçen bir işlem uygulanmaktadır (Adem, 2020). Her sınıflandırıcıdaki eğitim veri seti rastgele alt uzaylara bölünmekte ve bu eğitim seti üzerinde test örnekleri kullanılarak Öklid ve Chebyshev gibi mesafe hesaplamaları yapılmaktadır. Her sınıflandırıcıda en yakın komşu sayısına (K) göre en uygun alt uzay sınıf üyeliği belirlendikten sonra, tüm alt uzay sınıflandırıcılarından gelen tahmin sonuçlarının ortalaması alınmaktadır (Ho, 1998). En son olarak ortalaması alınan tahmin sonuçları en uygun üyeliğe sahip sınıfa atanmaktadır. Temel RAUKT algoritmasında aşağıdaki adımlar uygulanır:

Adım 1: M boyutlu bir eğitim veri setinden N boyutlu bir alt uzay veri setini L kez rastgele seçin.

Adım 2: Bir adet K-EYK sınıflandırıcısını yalnızca seçilen tahmin unsurlarını kullanarak eğitin.

Adım 3: L adet K-EYK sınıflandırıcısını olana kadar 1. ve 2. adımları kullanarak eğitin.

Adım 4: L adet K-EYK sınıflandırıcısının tahmin değerlerinin ortalamasını alın.

Adım 5: Test veri kümesini en uygun sınıfa atanacak şekilde sınıflandırın.

Veri Seti

Kullanılan veri setini oluşturmak için 188 PH vakası ve 64 sağlıklı birey kullanılmıştır. Her denekten üçer kez ses kaydı alınarak veri setinin örnek sayısı 756'ya çıkarılmıştır. Her örnek için genel olarak 7 ayrı konuşma tabanlı öznitelik algoritması kullanılarak veri setindeki her bir ses kaydının boyutu öznitelik boyutuna (753) indirgenmiştir (Sakar ve ark., 2019). Konuşma tabanlı bu öznitelikler MFCK, Temel Ses, Zaman-Frekans (ZF), Dalgacık Dönüşümü (DD), Ses Katlamalı (SK) ve Ayarlanabilir Q Faktör Dalgacık Katsayısı (AQDK) algoritmaları ile elde edilmiştir. Bu algoritmalarından kaç adet öznitelik çıkarıldığı Tablo'1 de verilmiştir.

Performans Ölçüm Metrikleri

Önerilen yaklaşım için karmaşıklık matrisindeki doğru pozitif (DP), doğru negatif (DN), yanlış pozitif (YP), yanlış negatif (YN) sayıları kullanılarak performans ölçüm metrikleri hesaplanmıştır.

Performans ölçütleri doğruluk, duyarlılık, özgüllük, kesinlik ve F -skor değeri kullanılarak oluşturulmuştur. Performans ölçüm metrikleri aşağıdaki eşitlikler ile hesaplanmıştır.

$$\text{Doğruluk} = \frac{DP+DN}{DP+DN+YP+YN} \quad (13)$$

$$\text{Duyarlılık} = \frac{DP}{DP+YN} \quad (14)$$

$$\text{Özgüllük} = \frac{DN}{DN+YP} \quad (15)$$

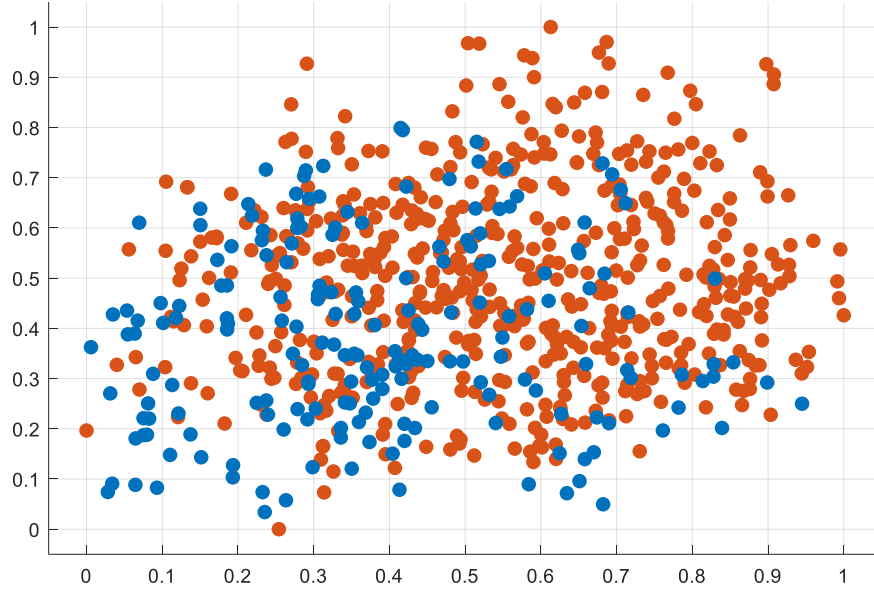
$$\text{Kesinlik} = \frac{DP}{DP+YP} \quad (16)$$

$$F - \text{skor} = 2 \times \frac{Ks \times Du}{Ks + Du} \quad (17)$$

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmadaki deneysel sonuçları elde etmek için Python ve Matlab ortamı kullanılmıştır. L1-Norm DVM ve Ki-Kare algoritmalarıyla öznitelik seçimi Python'da, sınıflandırma işlemi ise Matlab'ta gerçekleştirilmiştir. L1 -Norm DVM algoritmasında C parametresi 0.4 seçilmiştir ve bu algoritma ile 40 adet ayırt edici öznitelik çıkartılmıştır. Ki-Kare algoritmasında ise öznitelik sayısı 50 ile 450 arasında 50'nin katları şeklinde denenmiştir. Kullanılan tüm sınıflandırıcılar için en iyi sonuç doğruluk metriğine göre 250 öznitelik ile elde edilmiştir. Her iki öznitelik algoritmasının performansı ayrı olarak değerlendirilmiştir. Fakat özniteliklerin birleştirilmesiyle her sınıflandırıcının doğruluk performansı %2-5 arasında artmıştır. Toplamda kullanılan 290 adet öznitelik kullanarak veri setinde bulunan örneklerin konumu sınıf ayırımı yapılarak Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'den görüleceği üzere bu örneklerin bazıları doğrusal olarak ayrılabilirken bazıları ayrılamamaktadır. Bunun için doğrusal olmayan sınıflandırıcılar kullanılmıştır.

Sınıflandırma aşamasında, DVM, K-EYK ve RAUKT sınıflandırıcıları kullanılmıştır. DVM sınıflandırıcısı için en iyi sonuç polinomial 3. dereceden çekirdek fonksiyonuyla elde edilmiştir. Ayrıca hiperparametre olan çekirdek boyutu ve kutu kısıtlaması sırasıyla 'otomatik' ve '1' seçilmiştir. K-EYK sınıflandırıcısında en iyi performans için uzaklık denklemi, en yakın komşu sayısı sırasıyla 'Öklid' ve '1' seçilmiştir. RAUKT sınıflandırıcısında ise öğrenme periyodunun sayısı '30' seçilmiştir.



Şekil 2. Çıkarılan öznelikler ile örneklerin saçılım grafiği

Tablo 1. Algoritmalarla göre öznelik sayıları

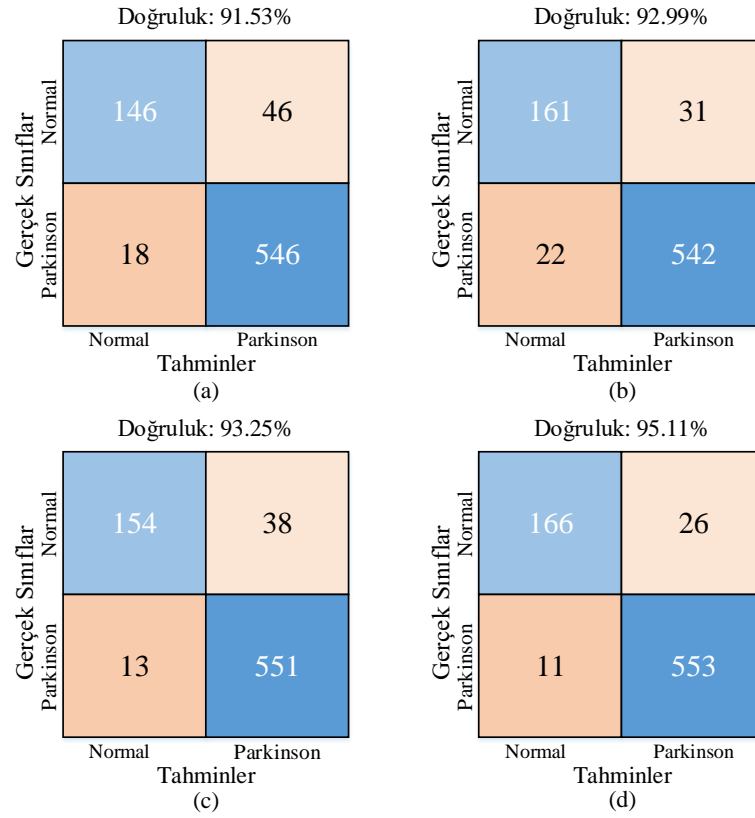
Konuşma Tabanlı Öznelik Algoritmaları	Öznelik Sayısı
Temel Ses	21
ZF	11
MFCK	84
DD	182
SK	16
AQDK	439

Şekil 3'te DVM, K-EYK, RAUKT ve ÇO algoritmaları kullanılarak elde edilen karmaşıklık matrisi sonuçları 10-kat çapraz doğrulama yapıldıktan sonra verilmiştir. Şekil 3'e göre tek sınıflandırıcı kullanıldığında en kötü doğruluk sonucu DVM sınıflandırıcısıyla elde edilirken en iyi sonuca RAUKT sınıflandırıcısıyla ulaşılmıştır. Üç sınıflandırıcının tahmin sonuçlarını kullanan ÇO yöntemiyle en iyi doğruluk %95.11 olarak sağlanmıştır.

Tablo 2'de önerilen metotta kullanılan sınıflandırıcıların ve ÇO ile sınıflandırma işleminin duyarlılık, özgüllük, kesinlik ve F-skor sonuçları

verilmiştir. Duyarlılık metriği için en kötü sonuç DVM sınıflandırıcısının Parkinson sınıfı için alınmıştır. Özgüllük metriği için en kötü sonuç yine DVM sınıflandırıcısının Normal sınıfı için alınmıştır. Kesinlik metriği için en kötü sonuç K-EYK sınıflandırıcısının Parkinson sınıfı için alınmıştır. En iyi sonuçlar ise her iki sınıf için ÇO metodu kullanılarak alınmıştır.

Tablo 3'te, önerilen yöntemle aynı veri setini kullanan literatürdeki diğer yöntemlerin performans metrikleri verilmiştir.



Şekil 3. Karmaşıklık matrisi: (a) DVM, (b) K-EYK, (c) RAUKT (d) ÇO

Tablo 2. Sınıflandırıcıların diğer performans metrikleri

Sınıflandırıcı	Sınıflar	Duyarlılık	Özgüllük	Kesinlik	F-skor
DVM	Parkinson	0.761	0.968	0.890	0.820
	Normal	0.968	0.760	0.922	0.945
K-EYK	Parkinson	0.838	0.961	0.880	0.859
	Normal	0.960	0.839	0.946	0.953
RAUKT	Parkinson	0.802	0.977	0.922	0.858
	Normal	0.977	0.802	0.935	0.956
ÇO ile Sınıflandırma	Parkinson	0.865	0.980	0.938	0.900
	Normal	0.980	0.865	0.955	0.968

Tablo 3. Aynı veri setini kullanan diğer yöntemler ile önerilen yöntemin karşılaştırılması

Metotlar	Doğruluk (%)	Duyarlılık	Özgüllük	Kesinlik	F-skor
Sakar ve ark. (2019)	86.00	-	-	-	0.840
Ashour ve ark. (2020)	93.80	0.840	0.970	0.915	-
Önerilen Yöntem	95.15	0.923	0.923	0.947	0.934

Sakar ve ark. (2019) üzerinde PH vakalarının ses kayıtlarını kullanarak 753 adet konuşma tabanlı öznitelikler çıkarmıştır. Bu konuşma tabanlı öznitelikler MFCK, Temel Ses, Zaman-Frekans, DD, SK ve AQDK algoritmaları kullanarak oluşturulmuştur. Çıkarılan bu öznitelikler DVM, K-EYK, Yapısal Bağıntı, Çok Katmanlı Algılayıcı, RD ve Saf Bayes algoritmaları ile sınıflandırılmıştır. En iyi performans, Dairesel Tabanlı Fonksiyonu çekirdek fonksiyonu olarak kullanan DVM sınıflandırıcısıyla elde edilmiştir ve %86 doğruluk ile 0.84 F-skör değerlerine ulaşılmıştır. Ayrıca yapılan bu çalışmada çıkarılan özniteliklerin veri seti olarak kullanılması için açık erişim bağlantısı sağlanmıştır. Bu yüzden bu yöntem temel metot olarak kabul edilmiştir. Ashour ve ark. (2020), temel metodun performansını daha da geliştirmek için çıkarılan 753 özniteliği, öznitelik seçme algoritmaları ile azaltmıştır. Öznitelik seçme için Özyöney Merkeziet (ÖM) ve Temel Bileşen Analizi (TBA) algoritmaları kullanılmıştır. ÖM algoritması, TBA algoritmasına göre %2 daha iyi sonuç vermiştir. Daha sonra ÖM algoritmasıyla seçilen 400 öznitelige yine ÖM algoritmasıyla ikinci seviye bir öznitelik seçme işlemi uygulanmıştır. Seçilen 350 öznitelik 3. dereceden polinomial çekirdeğe sahip DVM algoritmasıyla eğitilmiştir. Doğruluk metriği temel metoda göre %7.80 oranında geliştirilmiştir. Önerilen yöntemde ise Ashour ve ark. (2020) metodundan doğruluk kriterinde %1.35 oranında daha iyi bir skor elde edilmiştir. Diğer performans metriklerinde ise özgüllük hariç daha iyi skorlara ulaşılmıştır.

SONUÇLAR

Bu çalışmada, PH vakalarının ve sağlıklı bireylerin konuşma kayıtlarından PH'ı erken dönemde otomatik olarak teşhis etmek için etkin bir yaklaşım önerilmiştir. Bu yaklaşımda, ayırt ediciliği yüksek öznitelikleri çıkartmak için konuşma tabanlı öznitelik veri setine Ki-Kare ve L1-Norm DVM tabanlı öznitelik seçme algoritmaları uygulanmıştır. Bu algoritmalar ile ham öznitelik veri setini kullanan yöntemlere göre daha iyi bir başarımlı sağladığı görülmüştür. Bu yöntemin başka bir katkısı ise Derin Öğrenme (DÖ) modellerindeki zaman alıcı eğitim sürecinin bu modelde olmamasıdır. Fakat geleceğe yönelik çalışmalar için DÖ modelleri ile aynı veri setini kullanarak başarımlı karşılaştırılması

yapılmasında fayda bulunmaktadır. Böylelikle, bilgisayar destekli uygulamalarda maliyet hesabı yapıldıktan sonra en uygun model PH teşhis problemi için kullanılabilir.

Bu çalışmanın en büyük sınırlaması, kullanılan yöntemin daha büyük veri setlerine uygulaması durumunda daha güçlü bir donanım gerektirmesidir. Ayrıca bu çalışma ileride DÖ modelleriyle tekrar değerlendirilecektir ve mevcut çalışma ile karşılaştırılacaktır.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazar bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması bildirmemektedir.

ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

KAYNAKLAR

- Adem, K. (2020). Diagnosis of breast cancer with Stacked autoencoder and Subspace kNN. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 551, 124591.
- Ashour, A. S., El-Attar, A., Dey, N., Abd El-Naby, M. M., & Abd El-Kader, H. (2018). Patient-dependent freezing of gait detection using signals from multi-accelerometer sensors in Parkinson's disease. *2018 9th Cairo International Biomedical Engineering Conference (CIBEC)*, 171–174.
- Ashour, A. S., Nour, M. K. A., Polat, K., Guo, Y., Alsaggaf, W., & El-Attar, A. (2020). A Novel Framework of Two Successive Feature Selection Levels Using Weight-Based Procedure for Voice-Loss Detection in Parkinson's Disease. *IEEE Access*, 8, 76193–76203.
- Bloem, B. R., Grimbergen, Y. A. M., Cramer, M., Willemsen, M., & Zwiderman, A. H. (2001). Prospective assessment of falls in Parkinson's disease. *Journal of Neurology*, 248(11), 950–958.
- Bradley, P. S., & Mangasarian, O. L. (1998). Feature selection via concave minimization and support vector machines. *ICML*, 98, 82–90.
- Calabresi, P., Picconi, B., Parnetti, L., & Di Filippo, M. (2006). A convergent model for cognitive dysfunctions in Parkinson's disease: the critical dopamine--acetylcholine synaptic balance. *The Lancet Neurology*, 5(11), 974–983.
- Cortes, C., & Vapnik, V. (1995). Support vector machine. *Machine Learning*, 20(3), 273–297.
- Cover, T., & Hart, P. (1967). Nearest neighbor pattern

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.873653

- classification. *IEEE Transactions on Information Theory*, 13(1), 21–27.
- Friedlander, A. H., Mahler, M., Norman, K. M., & Ettinger, R. L. (2009). Parkinson disease: systemic and orofacial manifestations, medical and dental management. *The Journal of the American Dental Association*, 140(6), 658–669.
- Goberman, A. M. (2005). Correlation between acoustic speech characteristics and non-speech motor performance in Parkinson disease. *Medical Science Monitor*, 11(3), CR109--CR116.
- Guo, S., Guo, D., Chen, L., & Jiang, Q. (2017). A L1-regularized feature selection method for local dimension reduction on microarray data. *Computational Biology and Chemistry*, 67, 92–101.
- Ho, T. K. (1998). Nearest neighbors in random subspaces. *Lecture Notes in Computer Science (Including Subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)*, 1451, 640–648. <https://doi.org/10.1007/bfb0033288>
- Jankovic, J. (2008). Parkinson's disease: clinical features and diagnosis. *Journal of Neurology, Neurosurgery & Psychiatry*, 79(4), 368–376.
- Kira, K., & Rendell, L. A. (1992). A practical approach to feature selection. In *Machine learning proceedings 1992* (pp. 249–256). Elsevier.
- Orozco-Aroyave, J. R., Hönig, F., Arias-Londoño, J. D., Vargas-Bonilla, J. F., Daqrouq, K., Skodda, S., ... Nöth, E. (2016). Automatic detection of Parkinson's disease in running speech spoken in three different languages. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 139(1), 481–500.
- Ramig, L. O., Fox, C., & Sapir, S. (2004). Parkinson's disease: speech and voice disorders and their treatment with the Lee Silverman Voice Treatment. *Seminars in Speech and Language*, 25(02), 169–180.
- Sakar, C. O., Serbes, G., Gunduz, A., Tunc, H. C., Nizam, H., Sakar, B. E., ... Apaydin, H. (2019). A comparative analysis of speech signal processing algorithms for Parkinson's disease classification and the use of the tunable Q-factor wavelet transform. *Applied Soft Computing*, 74, 255–263.
- Sengür, D., & Turhan, M. (2018). Prediction of the action identification levels of teachers based on organizational commitment and job satisfaction by using k-nearest neighbors method. *Turkish Journal of Science and Technology*, 13(2), 61–68.
- Trail, M., Fox, C., Ramig, L. O., Sapir, S., Howard, J., & Lai, E. C. (2005). Speech treatment for Parkinson's disease. *NeuroRehabilitation*, 20(3), 205–221.
- Tsanas, A., Little, M. A., McSharry, P. E., Spielman, J., & Ramig, L. O. (2012). Novel speech signal processing algorithms for high-accuracy classification of Parkinson's disease. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 59(5), 1264–1271.
- Turhan, M., Sengür, D., Karabatak, S., Guo, Y., & Smarandache, F. (2018). Neutrosophic weighted support vector machines for the determination of school administrators who attended an action learning course based on their conflict-handling styles. *Symmetry*, 10(5), 176.

Otomobil İklimlendirme Sistemlerinde Farklı Soğutucu Akışkan Kullanılmasında Kompresörün Hacimsel Verim Analizi

Ümit İşkan¹, Mehmet Direk^{2*}, Fikret Yüksel², Eren Soylu³

¹Enerji Sistemleri Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü Yalova Üniversitesi, Yalova, Türkiye

²Enerji Sistemleri Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Yalova Üniversitesi, Yalova, Türkiye

³Günsel Otomotiv, Yakın Doğu Bulvarı, Lefkoşa, KKTC

umitiskan2@gmail.com^{ID}, *mehmet.direk@yalova.edu.tr^{ID}, fyuksel@yalova.edu.tr^{ID}, ernsoylu@gmail.com^{ID}

Makale gönderme tarihi: 18.02.2021, Makale kabul tarihi: 08.04.2021

Öz

Bu çalışmada otomobil klima sisteminde farklı soğutucu akışkanlar kullanılarak kompresör hacimsel verim değerlerinin analizi yapılmıştır. Literatürde önerilen ampirik bağıntıdan elde edilen hacimsel verim değerlerinin çalışma şartlarındaki verim değerleri ile uyumluluğu karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara bağlı olarak önerilen bağıntının sınır değerleri, ampirik bağıntılara uyumluluğu ve farklı soğutucu akışkanlar için kullanılabilirliği araştırılmıştır. Kompresörün farklı devir ve sıkıştırma oranları için hacimsel veriminin analizi yapılmıştır. R134a yerine R1234yf ve R1234ze(E) kullanılması durumunda otomobil iklimlendirme sistemlerinde kompresörün 1000 – 2750 d/dk devir aralıklarında hacimsel verim değerinin %50 ile %75 aralığında değiştiği görülmüştür. R134a ve R1234ze(E) için Tian ve arkadaşlarının önerdiği ampirik bağıntıdan 1500 d/dk üzerindeki devir sayılarında hesaplanan hacimsel verim değeri, deneysel çalışmalardan elde edilen değerlerden maksimum %10 sapma göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Otomobil klima sistemi, R134a, R1234yf, R1234ze(E), hacimsel verim, ampirik bağıntı

Volumetric Efficiency Analysis of Automobile Air Conditioning System Using Different Refrigerants

Abstract

Volumetric efficiency of the compressor used in automobile air conditioning system using different refrigerants was investigated in this study. The compatibility of the empirical correlation which was obtained from the literature with the volumetric efficiency values in the working conditions was evaluated. Depending on the results obtained from the experimental studies, the limit values of the proposed correlation, its compatibility with empirical correlations and its usability for different refrigerants have been investigated. Volumetric efficiency analysis was performed for different speed and compression ratios of the compressor. In the case of using R1234yf and R1234ze(E) instead of R134a, it has been observed that the volumetric efficiency value of the compressor varies between 50% and 75% at the ranges of 1000 - 2750 rpm. The volumetric efficiency value calculated from the empirical correlation (proposed by Tian et al. 2004) for R134a and R1234ze (E) at values of above 1500 rpm, showed a maximum deviation of 10% from the values obtained from experimental studies.

Keywords: Automotive air conditioning system, R134a, R1234yf, R1234ze(E), volumetric efficiency, empirical correlation

GİRİŞ

Ülkemizde enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil enerji kaynaklardan sağlanmaktadır. Bu enerjinin büyük bir kısmı ısıtma ve soğutma sistemlerinde kullanılmaktadır. Bundan dolayı son yıllarda ısıtma ve soğutma sistemleri üzerine yapılan araştırmalar giderek artmaktadır (Işık ve Tuğan

2017, Ural ve ark. 2020). Bununla birlikte, Avrupa Parlamentosu (AP) ve Konseyinin 517/2014 yönergesi 2022'den itibaren özellikle mobil soğutma uygulamalarında küresel ısınma potansiyeli (Global Warming Potential, GWP) değeri 150'nin üzerinde olan akışkanların kullanımına kademeli olarak yasak

getirmektedir (Direktif 517/2014). Bu kapsamda GWP değeri 1300 olan R134a'nın kullanımı da sınırlandırılmaktadır (Lemmon ve ark. 2014, Direk ve ark. 2017). Otomobil iklimlendirme sistemlerinde R134a'nın yerine düşük GWP değerlerine sahip akışkanların araştırılmasını zorunlu hale getirmiştir. Düşük GWP değerine sahip R1234yf, R1234ze(E) ve bu soğutucu akışkanlarla yapılabilecek karışımların araştırılması da bu kapsamda ön plana çıkmaktadır (Direk ve Eren 2018, Direk ve ark. 2018, Umut ve Hoşöz, 2021). R134a'nın alternatif olabilecek bu akışkanlar sistemde yapılabilecek çeşitli modifikasyonlar ile doğrudan kullanılabilir. Farklı soğutucu akışkanlar aynı sistemde hiçbir değişiklik yapılmadan kullanıldığında, benzer şartlar için elde edilen performans değerleri değişiklik gösterebilmektedir. Bu kapsamda buhar sıkıştırma soğutma sistemi bütün olarak değerlendirileceği gibi her bir ekipman bazında da değerlendirmeler yapılabilir. Umut ve Hoşöz, (2020) yaptıkları deneysel çalışmada genleşme elemanı tipinin soğutma sistemleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Sonuç olarak, termostatik genleşme elemanı kullanan sistemin orifis tüp kullanan sisteme göre % 12,7'ye kadar daha yüksek soğutma sağladığını belirlemişlerdir.

Buhar sıkıştırma soğutma çevrimlerinde kullanılan kompresör enerji tüketen eleman olduğu için sistem performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Literatürde konu ile ilgili çalışmalar incelendiğinde; (Tian ve ark. 2004), beş silindri değişken deplasmanlı kompresörün sürekli rejim koşullarında matematiksel modelini oluşturmuşlardır. Taşıt iklimlendirmesinde kullanılan kompresörlerde, sürüş koşulları sebebiyle sürekli rejimden uzaklaşıldığı görülmüştür. Kompresörü oluşturan birçok elemanın fiziksel ve geometrik özelliklerini ve maruz kalacakları fiziksel kuvvetleri göz önünde bulundurarak matematiksel modellemeler yapmışlardır. Yapılan matematiksel modellemelerin deneylerden elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu belirtilmiştir. Tian ve ark. (2006) tarafından yapılan diğer bir çalışmada; yedi silindri değişken deplasmanlı kompresörlü sistemde, kararlı durum için matematiksel model geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri modelin, benzer yapıdaki pistonlu kompresör içeren sistemler için de kullanılabilirliğini belirlemişlerdir. Belirlenen sıkıştırma oranı ve kompresör devir aralıklarında

benzer yapıdaki kompresörlerde hacimsel ve izantropik verim değerlerinin hesaplanabileceğini tespit etmişlerdir. Sotomayor ve Parise (2016) soğutucu akışkan olarak R134a kullandıkları bir otomobil klimasının kompresörü için matematiksel bir model oluşturmuşlar ve bu modeli alternatif soğutucu akışkan kullanılması durumları için uygulamışlardır. R1234yf ve R290 soğutucu akışkanları kullanılması durumunda, geliştirilen model ve elde edilen verilerin diğer çalışmalarla uyumlu olduğunu ifade etmişlerdir. Yapılan diğer bir çalışmada değişken kapasite kompresör ile çalıştırılan bir soğutma sisteminin sabit kapasite kullanan kompresör kullanılan bir sisteme göre daha yüksek enerji performans değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir (Alkan ve Hoşöz, 2010a). Ayrıca değişken kapasiteli kompresör kullanan sistemde termostatik genleşme valfi kullanımının orifis tüpe göre sistemin enerji performansı açısından fayda sağladığı tespit edilmiştir (Alkan ve Hoşöz, 2010b). İşkan ve ark. (2021) yaptıkları çalışmada düşük GWP değerlerine sahip akışkanların performansları değerlendirilmiştir. Soğutma sistemlerinde R134a yerine düşük GWP değerine sahip R445a, R515a, R456a, ND ve R516a kullanılması durumunda kompresörün hacimsel verimine bağlı sistemin performansı karşılaştırmalı olarak belirlemişlerdir. Sonuç olarak en yüksek soğutma kapasitesi değeri sistemde R445a'nın kullanılması durumunda elde edilmiştir.

Soğutma sistemlerinin performansı bir bütün olarak değil her bir ekipmanın performanslarının değerlendirilmesine bağlıdır. Bu çalışmada bu bağlamda kompresör performansı değerlendirilmiştir. Bunun en büyük gerekçesi sistemdeki her bir ünitenin en düşük performansı olan sistemin bütünü tanımlamada etkin parametredir. En düşük performansa sahip ekipman belirlenerek ekipman üzerinde durulabilir.

Bu çalışmada soğutma sistemlerinde kompresörlerin hacimsel verimleri için (Tian ve ark. 2004) tarafından geliştirilen ampirik bağıntı ile elde edilen değerlerin çalışma şartlarındaki verim değerleri ile uyumluluğu karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Farklı soğutucu akışkanlar (Tablo 1) için deneysel klima sisteminde aynı kompresörden benzer koşullarda elde edilen deneysel sonuçlarla ampirik bağıntıdan elde edilen sonuçların uyumluluğu değerlendirilmiştir. Farklı soğutucu

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.881952

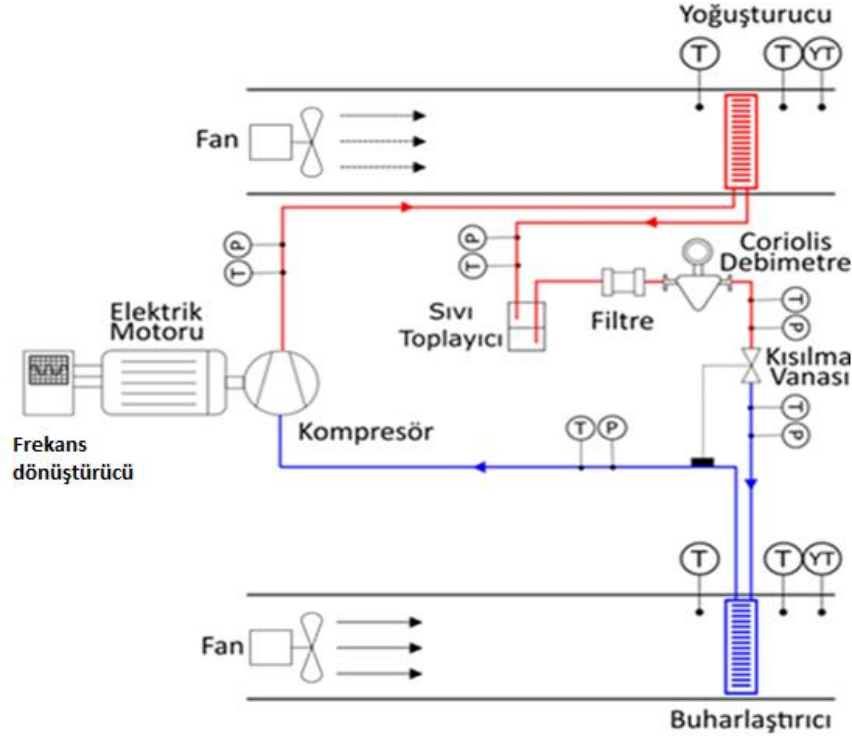
akışkanların kullanılması durumu için hacimsel verim değerleri (Tian ve ark. 2004) tarafından önerilen bağıntı ile uyumluluğu değerlendirilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Deneysel Sistemin Tanıtımı

Deneyssel otomobil iklimlendirme sisteminin ekipmanları ve akışkanın izlediği yollar Şekil 1’de

verilmiştir. Soğutma sisteminin bileşenlerine ait özellikler ise Tablo 2’de verilmiştir. Deney sisteminde kullanılan, ölçüm cihazlarının ölçüm aralıkları ve hassasiyet değerleri Tablo 3’te verilmiştir.



Şekil 1. Deneysel otomobil iklimlendirme sistemi çevrim şeması

1

Tablo 1. Soğutucu akışkanların özellikleri (lemmon ve ark, 2014)

Soğutucu akışkanların özellikleri			
Akışkan	R134a	R1234ze(E)	R1234yf
ASHRAE Güvenlik Sınıfı	A1	A2L	A2L
Ozon tüketim miktarı (ODP)	0	0	0
GWP	1300	4	4
Kritik sıcaklık (K)	374,21	382,51	367,85
Kritik basınç (kPa)	4059,3	3634,9	3382,2
Buhar yoğunluğu (25°C) (kg/m ³)	32,35	26,32	37,92
Sıvı yoğunluğu (25°C) (kg/m ³)	1294,8	1240,1	1176,3
Buharlaştırma gizli ısısı (kJ/kg)	177,78	166,92	145,37

Tablo 2. Deney düzeneğinin ana elemanlarının özellikleri

Ekipmanlar	Özellikler
Kompresör	Plakalı tip: 138 cm ³ Silindir Sayısı: 5
Yoğuşturucu	(580 × 350 × 20) mm ³
Buharlaştırıcı	(220 × 260 × 60) mm ³
Isıl Genleşme Vanası	TXV (5,27 kW)
İç Isı Değiştirici	(192 x 73 x 63) mm ³ Tip: Lehimli Plakalı Plaka Sayısı: 24 Isı Transfer Alanı: 0,6 m ²

Tablo 3. Ölçüm Cihazlarının Hassasiyetleri

Ölçüm	Araç	Ölçüm Aralığı	Hassasiyet
Sıcaklık	K-Tipi ısı çifti	-100 °C - 1370 °C	±0,8 °C
Basınç	Elektronik Manifold	-1 bar - 60 bar	± % 0,5
Hava Hızı	Anemometre	0 ms ⁻¹ - 30 ms ⁻¹	± % 2
Soğutucu Akışkan Kütleli Debisi	Coriolis Debimetre	0 kg s ⁻¹ - 5 kg s ⁻¹	± % 0,1
Güç	Pens Avometre	0 kW - 600 kW	± % 2
Kompresör Hızı	Frekans İnverteri	10 Hz - 50 Hz	± % 0,2

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.881952

Sistemde ilk olarak R134a şarj edilmiş ve deneyler yapılmıştır daha sonra aynı kompresör ve ekipmanlar kullanılarak R1234yf ve R1234ze(E) soğutucu akışkanları şarj edilmiş ve deneyler tekrarlanmıştır.

Deneyel Yöntem

Soğutma sistemlerinde, kompresör çalışma şartlarının sistem performansına etkileri araştırılmakta, bir parametrenin diğer bir parametreye etkisi değerlendirilmektedir. Sistem yapılan tüm deneylerde buharlaştırıcıdan geçen havanın sıcaklığı 27°C, yoğuşturucudan geçen havanın sıcaklığı 35°C sabit tutulmuştur. Bu bağlamda çalışan Tian ve ark. (2004) belirli kompresör devir aralıklarında, sıkıştırma oranlarında ve kızgın akışkan buharı (superheat) sıcaklığında hacimsel verim tespiti için bağıntı geliştirmiştir (Denklem 3). Bağıntının kullanım aralığı olarak sıkıştırma oranı $\varepsilon = 3,6 - 6,2$, kompresör devri $N_c = 900 - 3000$ d/dk olması, kızgın akışkan buharı sıcaklık (superheat) değerinin ise 15 °C sabit tutulması gerekmektedir. Verilen aralıklar göz önüne alınarak farklı soğutucu akışkanlarla deneyler yapılmıştır. Bunun için deneyel sistemde ilk olarak R134a, farklı kompresör hızlarında test edilmiştir. Daha sonra aynı kompresör ve ekipmanlar ile

$$\eta_{vol,Tian} = 1,81 - 0,35 \cdot \varepsilon + 0,026 \cdot \varepsilon^2 - 0,00081 \cdot N_c + 2,51 \cdot 10^{-7} \cdot N_c^2 + 0,00026 \cdot \varepsilon \cdot N_c - 2,07 \cdot 10^{-5} \cdot \varepsilon^2 \cdot N_c - 8,68 \cdot 10^{-8} \cdot \varepsilon \cdot N_c^2 + 7,07 \cdot 10^{-9} \cdot \varepsilon^2 \cdot N_c^2 \quad (3)$$

Çalışmada farklı soğutucu akışkanlardan elde edilen hacimsel verim değerlerindeki maksimum ve minimum sapma miktarları Tian ve ark. (2004) tarafından önerilen ampirik bağıntıdan elde edilen değerler ile karşılaştırılmıştır. Düşük GWP değerine sahip alternatif soğutucu akışkanların literatürden alınan bağıntının kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi yapılmıştır. Deneyel otomobil klima sisteminde aynı kompresörün kullanılması durumunda farklı akışkanların hacimsel verim değerlerinin devre bağılı olarak değişimi grafiklerde verilmiştir.

Deney verileri alınırken önerilen bağıntıda buharlaştırıcı çıkış sıcaklığı ile buharlaşma sıcaklığı arasındaki fark 15 °C civarında olmasına önem verilmiştir. Kızgın akışkan buharı sıcaklık (superheat) değeri 15°C getirilirken yoğuşturucu ve buharlaştırıcının giriş ve çıkış taraflarındaki hava hızları ve sıcaklıkları değiştirilmiştir.

sisteme sırasıyla R1234yf ve R1234ze(E) soğutucu akışkanları şarj edilerek aynı şartlarda deneyler tekrarlanmıştır. Soğutucu akışkanların sıvı haldeki yoğunlukları dikkate alınarak sisteme R134a'dan 600 g, R1234yf'den 575 g, R1234ze(E)'den 625 g şarj edilmiştir. Sistem kararlı hale gelince veriler alınmış ve soğutucu akışkanların yoğunluk değerleri REFPROP programı kullanılarak elde edilmiştir. Soğutucu akışkan sıcaklıklarına bağlı buhar yoğunlukları, kompresörün iç hacmi ve devir sayıları kullanılarak Denklem 1'den teorik debi değerleri elde edilmiştir.

$$\dot{m}_{soğ.} = \rho_{soğ.} V_G N / 60 \quad (1)$$

Deneylerde ölçülen kütleli debi değerinin, kompresörün çalışma şartlarına bağlı olarak elde edilen teorik kütleli debi oranı hacimsel verim olarak tanımlanır ve kompresör ile ilgili işlemlerde kullanılır. Hacimsel verim değeri hesaplanmasında Denklem 2 kullanılır.

$$\eta_{vol,deney} = \dot{m}_r / \dot{m}_{soğ.} \quad (2)$$

Deneyel çalışma bilgileri verilerek Tian ve ark. (2004) tarafından önerilen bağıntıdan (Denklem 3) hareketle hacimsel verim değerleri tekrar hesaplanmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

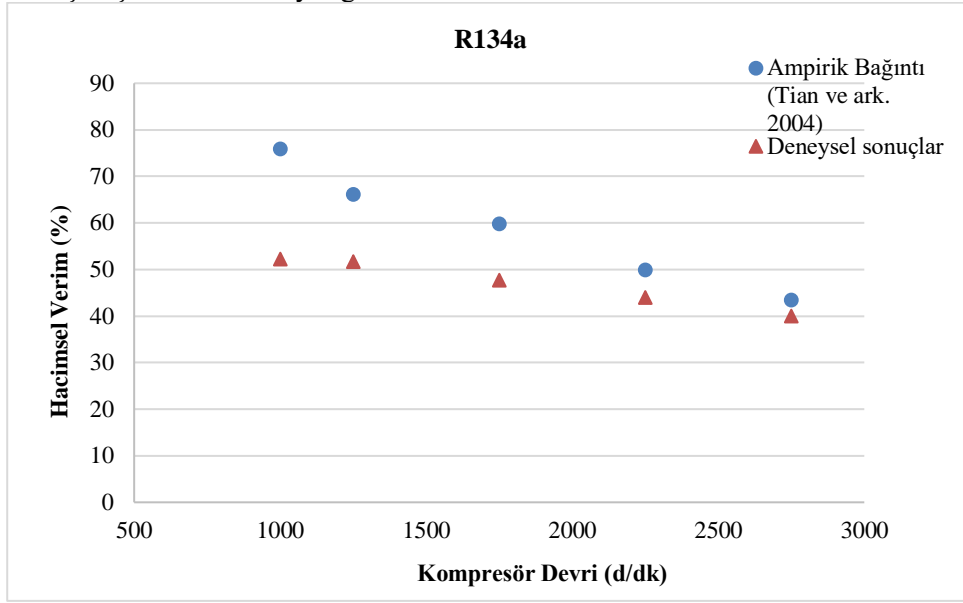
Soğutucu akışkan olarak R134a'nın yerine R1234yf ve R1234ze(E) kullanımının kompresörün hacimsel verim değeri, deneylerden elde edilen hacimsel verim değerleri ve önerilen ampirik bağıntı sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Kompresör devri 1000 - 2750 d/dk, sıkıştırma oranı 3-6, kızgın akışkan buharı (superheat) değeri ise 15 °C civarında tutulmuştur. Tian ve ark. (2004) tarafından önerilen ampirik bağıntıdan elde edilen sonuçlar, ölçülen sonuçların üzerinde değerler vermektedir. Verimin %100 olması ve önerilen bağıntı (Tian ve ark. 2006) ile deneyel değerlerin tamamen örtüşmesi beklenemez. Ancak elde edilen değerlerin ampirik bağıntıdan sapma miktarı dikkate alınarak bağıntının kullanım alanı sınırlandırılabilir. Çalışmalarımızda önerilen ampirik bağıntının sapma miktarı maksimum ve minimum değerleri

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.881952

bulunmuştur. Tian ve ark. (2004) önerdiği deneysel bağıntı soğutucu akışkanın kompresör giriş sıcaklığına bağlı olarak hacimsel verimde erişilebilecek maksimumu verim değeri olarak değerlendirilebilir.

Kompresör devri 1000'den 2750'ye çıkarken R134a soğutucu akışkanı için hacimsel verim değerinin ampirik bağıntıya (Tian ve ark.) göre %76'dan %43'e düşmüş Denklem 2'ye göre ise

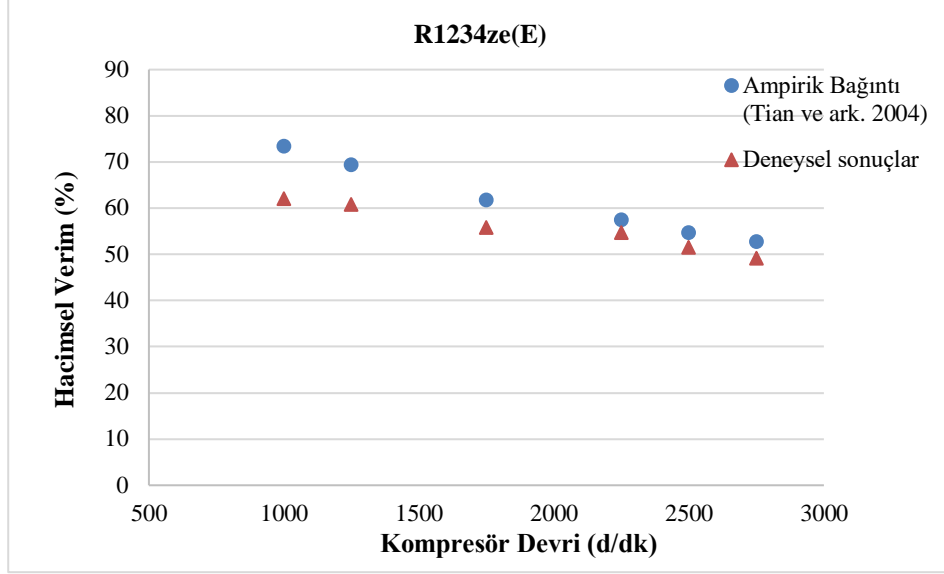
%52'den %40'a düştüğü görülmüştür. İki bağıntıya göre de artan kompresör devri ile birlikte hacimsel verim değerlerinin %50'nin altına düştüğü görülmektedir. Birbirleri arasındaki fark düşük kompresör hızı değerlerinde %30 iken kompresör devri yükseldikçe %7 ye kadar yaklaştığı görülmektedir (Şekil 2).



Şekil 2. Kompresör devrine göre hacimsel verimin değişimi (R134a)

Kompresör devri arttıkça sevk edilen debi artmaktadır. Bu durum kompresöre giren akışkan sıcaklığını düşürmektedir. Soğutucu akışkanın yoğunluğundaki değişim hacimsel verim değerleri azalmaktadır. Soğutucu akışkan olarak sistemde R1234ze(E) kullanılması durumunda hacimsel verimin değişimleri Şekil 3'te verilmektedir.

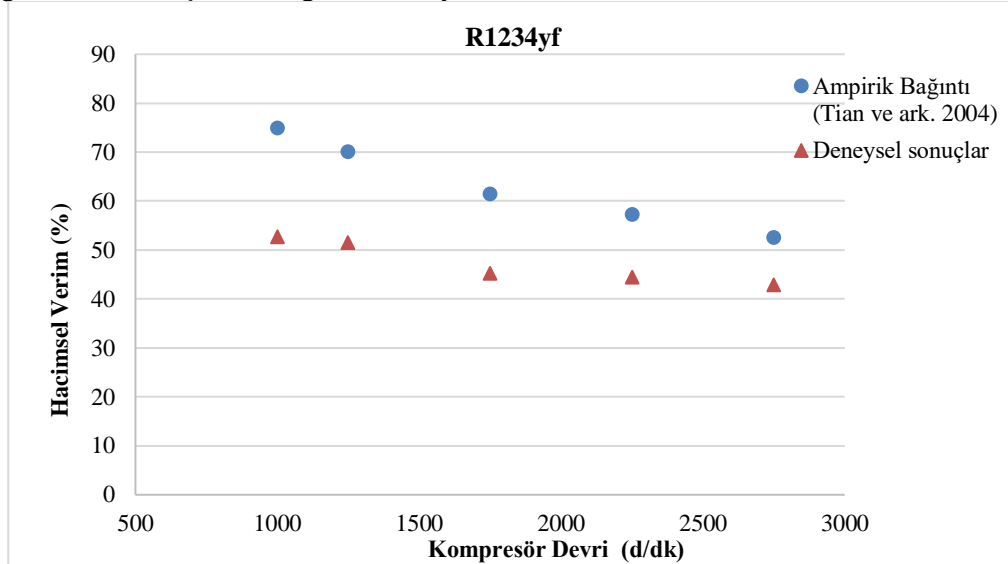
Kompresör devri 1000'den 2750 d/dk'ya çıkarılırken hacimsel verim değerlerinin Denklem 3'e göre %73'ten %53'e düştüğü Denklem 2'ye göre ise %62'den %49'a düştüğü görülmektedir. İki bağıntının birbiri arasındaki en büyük fark %15'ken en küçük fark ise %5 olarak bulunmuştur (Şekil 3).



Şekil 3: Kompresör devrine göre hacimsel verimin değişimi (R1234ze(E))

Şekil 3 incelendiğinde 1500 d/dk ile 2500 d/dk arasındaki değerlerin birbiriyle örtüştüğü bağıntının bu aralıkta daha etkin olduğu görülmektedir. Teorik debinin gerçek debi değerine oranlanması ile bulunan hacimsel verim değerinin literatürden alınan denklemlerle bulunan değerle yaklaşık olarak %5 oranında örtüştüğü görülmektedir. Düşük devirlerde ise bulunan hacimsel verim değerleri arasındaki farkın arttığı görülmektedir. Şekil 4'e göre R1234yf

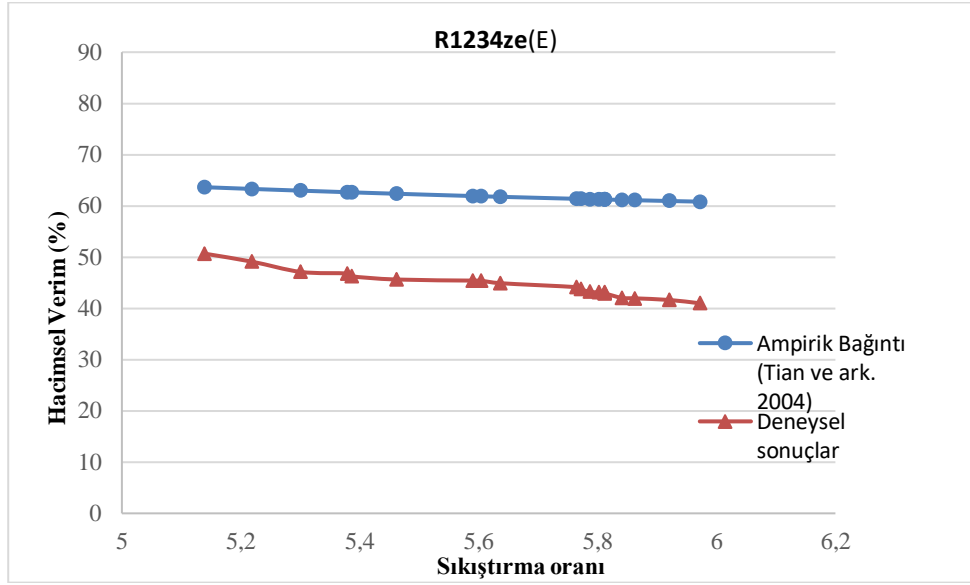
yapılan deneylerde hacimsel verim ifadesi Tian deneysel bağıntısına göre %75'ten %52'ye gerçek hacimsel verim denklemine göre ise %52'den %43'e düşmektedir. İki bağıntının birbiri arasındaki en büyük fark %30 en düşük fark ise %18'dir. Örneğin 2750 d/dk iki denklem R134a ve R1234ze(E) için yaklaşık olarak %10 benzerlik göstermektedir.



Şekil 4: Kompresör devrine göre hacimsel verimin değişimi (R1234yf)

Şekil 4'te sıkıştırma oranları değişimlerinin hacimsel verim değeri üzerindeki etkileri anlık olarak Tian ve ark. (2004) tarafından önerilen deneysel bağıntıya ve gerçek değerlere göre değerlendirilmiştir. Tian ve ark. (2004) bağıntısına göre hacimsel verim değeri sıkıştırma oranına göre %60-63 aralığında yer almaktadır. R1234ze(E)'nin 15 °C kızgın akışkan buharı sıcaklık (superheat) değerindeki 1750 d/dk devirde hacimsel verim

değeri %61'dir (Şekil 4). Sıkıştırma oranları arttıkça hacimsel verimin değeri değişmektedir. Sıkıştırma oranlarının değişimlerine göre hacimsel değişimi %3'e kadar değişiklik göstermektedir. Deneysel çalışmadan elde edilen hacimsel verim değişimi %50 – 40 aralığı gibi büyük bir aralıkta gerçekleşmektedir. Bu da gerçek hacimsel verim ifadesinin sıkıştırma oranına göre %10'luk değişim olabileceğini gösterir.



Şekil 5. Sabit devir değerinde hacimsel verimin sıkıştırma oranına bağlı değişimi

Kompresör devir sayısı sabit tutulsa dahi buharlaştırıcı ve yoğuşturucudaki şartlar akışkan debisini dolaylı olarak da kompresör hacimsel verimini etkilemektedir. Otomobil iklimlendirme sistemlerinde dış hava şartları, motorda yaşanan ani güç artışları ve azalışları, yol şartlarındaki değişikliklerden dolayı sürekli rejim mümkün olmamaktadır. Devir sayısı, sıkıştırma oranı ve kızgın akışkan buharı sıcaklığının yanı sıra kompresör çıkış şartlarında etkin olan yoğuşturucu sıcaklığı da verim üzerinde etkili olmaktadır. Yoğuşturucudaki ısı aktarım miktarı artırılırsa devir sayısı sabit olan kompresördeki hacimsel verim yoğuşturucu şartına bağlı olarak değişmektedir. Kompresör devri sabit tutulmak kaydıyla yoğuşturucudan ısı çekilme miktarı değiştirilirse artan ısı aktarımı miktarına bağlı olarak kütleli debi değişimi gerçekleşmekte kompresör devri aynı

kalmasına rağmen hacimsel verim değeri değişmektedir.

DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada otomobil klimalarında kullanılan kompresörlerin hacimsel veriminin bulunmasında, Tian ve ark. (2004) tarafından önerilen ampirik bağıntının farklı düşük GWP'li soğutucu akışkanlar için kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Sonuçlar incelendiğinde Tian ve ark. (2004) tarafından önerilen hacimsel verim bağıntısının 1500 d/dk ve üzeri değerlerde iyi bir sonuç verdiği ve gerçek değerler ile paralellik sağladığı söylenebilir. Ancak 1500 d/dk'ya kadar olan değerlerde gerçek değerlerden bir miktar sapmalar olmaktadır. İlgili bağıntının gerçek değerler ile uyumlu olması için çalışmalar yapılabilir. Soğutma sistemlerinde R134a yerine R1234yf ve R1234ze(E) kullanılması durumunda otomobil ikliması için en çok kullanılan

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.881952

devir aralıkları olan 1000 – 2750 d/dk aralığında hacimsel verim değerinin %75 ile %50 aralığında değiştiği görülmüştür. Örneğin 2750 d/dk’da Tian ve ark. (2004) tarafından önerilen bağıntıya göre R134a ve R1234ze(E) için bulunan sonuç ölçülen sonuçlara göre yaklaşık olarak %10 benzerlik göstermektedir (Şekil 5). Kompresörün çalışma şartlarına bağlı olarak kullanılan yağlama sıvısının kompresörün çalışmasına etkisi analiz edilmelidir.

TEŞEKKÜRLER

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Tarafından Desteklenmiştir. Proje Numarası: 216M437. Yazarlar TÜBİTAK’a desteklerinden dolayı teşekkürlerini sunar.

KAYNAKLAR

- Alkan, A., Hosoz, M., 2010a. Experimental performance of an automobile air conditioning system using a variable capacity compressor for two different types of expansion device., International Journal of Vehicle Design. 52: 160–176.
- Alkan, A., Hosoz, M., 2010b. Comparative performance of an automotive air conditioning system using fixed and variable capacity compressors. International Journal of Refrigeration, 33: 487–495.
- Direk, M., Kelesoglu, A., Akin, A. (2017) Drop-in Performance Analysis and Effect of IHX for an Automotive Air Conditioning System with R1234yf as a Replacement of R134a. Strojniški vestnik-Journal of Mechanical Engineering, 63: 314-319.
- Direk, M., Mert, M.S., Yüksel, F. and Keleşoğlu, A. 2018 Exergetic investigation of R1234yf automotive air conditioning system with internal heat exchanger. International Journal of Thermodynamics, 21(2): 103–108.
- Direk, M., Soylu, E. 2018. “The Effect of internal heat exchanger using R1234ze(E) as an alternative refrigerant in a mobile air-conditioning system”, Strojniški vestnik - Journal of Mechanical Engineering, vol. 64, 2, pp.114-120.
- Güngör U., Hoşöz M., 2021. Experimental performance evaluation of an R1234yf

- automobile air conditioning system employing an internal heat exchanger. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi 10(1) : 50-59.
- Güngör U., Hoşöz M., 2021 R134a’lı bir otomobil iklimlendirme sisteminde genişleme elemanı tipinin performansa etkisinin deneysel analizi. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi 3(2): 214-222.
- Işık, E., Tuğan, V., 2017. Tunceli,Hakkari ve Kars optimum ısı yalıtımı kalınlığının hesaplanması. International Journal of Pure and Applied Sciences 3(2): 50-57
- İşkan, Ü., Direk, M., Koyunoğlu, C., Yüksel, F., 2021. Volumetric efficiency evaluation of the use of refrigerants R445a, R456a, ND and R516a with low GWP instead of R134a. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi Vol 11 (1) : 500-511.
- Lemmon, E.W., Huber, M.L., McLinden, M.O. (2014) REFPROP, NIST Standard Reference Database 23, v.9.1. National Institute of Standards. Gaithersburg, MD, USA.
- Mota-Babiloni, A., Navarro-Esbri, J., Mendoza-Miranda, J. M., & Peris, B. (2017) Experimental evaluation of system modifications to increase R1234ze(E) cooling capacity. Applied Thermal Engineering, 111, pp.786–792.
- Tian, C., Dou, C., Yang, X., Li, X., 2004. A mathematical model of variable displacement wobble plate compressor for automotive air conditioning system. Applied Thermal Engineering, 24: 2467–2486.
- Tian, C., Dou, C., Yang, X., Li, X., 2006. A mathematical model of variable displacement swash plate compressor for automotive air conditioning system International Journal of Refrigeration, 29: .270–280.
- Paul Ortega Sotomayor., José Alberto Reis Parise., 2016. Characterization and simulation of an open piston compressor for application on automotive air-conditioning systems operating with R134a, R1234yf and R290” International journal of refrigeration, 61, pp.100–116.
- Ural, T., Akgün, M., Ertürk, M., 2020. Türkiye’de doğalgazın tüketildiği mahallerde kullanılan havalandırma menfezlerin optimizasyonu. International Journal of Pure and Applied Sciences 6(2): 157-168.

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.881952

Ünlüsoy, S., Tekin, G. (2010) Design and Simulation of an Integrated Active Yaw Control System for Road Vehicles. International Journal of Vehicle Design, 52 (1): 5-19.

Sanayide Enerji Yönetimi Sistemi için Bir Gıda Tesisinin Enerji Verimliliğinin İyileştirilmesi

Mehmet Bahattin Kıyılmaz^{1,2}, Ali Keçebaş³, Mustafa Ertürk^{4*}

¹Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği, Muğla, Türkiye

²VAT Enerji Hizmetleri Sanayi ve Ticaret AŞ, Üsküdar, İstanbul, Türkiye

³Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği, Muğla, Türkiye

⁴Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye

mbk93@hotmail.com^{ORCID}, alikecebas@mu.edu.tr^{ORCID}, *mustafaerturk65@gmail.com^{ORCID}

Makale gönderme tarihi: 23.10.2020, Makale kabul tarihi: 09.02.2021

Öz

Geçen on yılda ISO 50001 Enerji Yönetim Sistemi (EnYS) enerji kuruluşların enerji performansını artırma yolunda dünya çapında kullanılmaktadır. Bu çalışmada gıda sektöründen 4735 TEP/yıl'lık enerji tüketimine sahip dondurma üretimi yapan büyük ölçekli bir tesise bu sistem uygulanmıştır. Böylece EnYS etüdü ile tesisteki enerji verimliliği, enerji kullanımı ve tüketiminde mevcut durum tespit edilmiştir. Sonra enerji tasarrufu konusunda verimlilik artırıcı uygulama ve projeler ile birlikte alınacak önlemler araştırılmıştır. Çalışma sonuçları kısa vadede üç alanda iyileştirme yapılması gerektiğini önermiştir. Bu alanlar ise buhar hatlarındaki kaçaklar ile basınçlı hava dağıtımındaki izlenen yanlış stratejiler ve dengesiz olarak yüklenen transformatörlerdir. 2019 yılı için tesiste yapılacak basit müdahale ve alınacak tedbirler ile yıllık 929555 kWh enerji ile 371822 TL ekonomik değer elde edilebilir. Ayrıca bu tasarrufa karşılık 1200733 kg CO₂ salınımının önüne geçilebilir.

Anahtar Kelimeler: Enerji yönetimi, enerji yönetim sistemi, enerji verimliliği, gıda tesisi örneği

Improving the Energy Efficiency of a Food Plant for an Energy Management System in Industry

Abstract

In the last decade, ISO 50001 Energy Management System (EnMS) has been used worldwide to increase the energy performance of energy organizations. In this study, the system was applied to a large-scale facility producing ice cream with an energy consumption of 4735 TEP per year from the food industry. Thus, the current situation in energy efficiency, energy use and consumption at the facility was determined through an EnMS survey. Then, the measures to be taken together with the practices and projects to increase efficiency in energy saving were investigated. The results of the study suggested that improvements should be made in three areas in the short term. These areas are leaks in the steam lines, wrong strategies followed in compressed air distribution and unbalanced transformers. With the simple intervention and measures to be taken at the facility for 2019, an economic value of 371822 TL can be obtained with 929555 kWh of energy per year. In addition, 1200733 kg of CO₂ emission can be prevented against this saving.

Keywords: Energy management, energy management system, energy efficiency, food facility example

GİRİŞ

Ülkelerin gelişmişlik düzeylerinin bir ölçüsü de enerji üzerinden yapılmaktadır. Bu bağlamda kişi başına tüketilen enerji miktarı ve enerji yoğunluğu gibi göstergeler kullanılmaktadır. Kişi başına tüketilen enerjinin yüksek olması ülkenin ekonomik faaliyetlerinin canlı ve refah düzeyinin yüksek olduğunu göstermektedir. Enerji yoğunluğunun yüksek olması ise enerji verimsiz üretim yapıldığını,

birim ürün veya hizmet başına yüksek miktarda enerji harcandığı anlamına gelmektedir.

Giderek artan enerji fiyatları, enerji arzındaki güvensizlikler, teknolojik gelişmeler, küresel ısınma gibi çevresel sorunlar, geleneksel kaynakların hızla tüketilmesi ve daha fazla enerji bağımsızlığı eğilimleri, mevcut enerji potansiyelinin daha verimli etkin kullanmasına ve yönetmeye itmiştir (Aksoy ve

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.815077

ark., 2013).

Faaliyet alanı ne olursa olsun ulusal ve uluslararası rekabette yer edinebilmek için kuruluşlarında enerji girdi maliyetlerinin azaltılarak enerji verimliliğine gereken önemi vermesi şarttır. Özellikle enerji tüketimi fazla ve enerji yoğun sektörlerde birçok noktada göz ardı edilen enerji verimliliği potansiyelleri mevcuttur (Ural ve ark., 2020). Bu potansiyellerin ortaya çıkarılması hem işletmenin hem de ülke ekonomisinin yararına olacaktır. Enerjinin verimli kullanımını ve sistematik olarak enerji yönetimi ile sera gazı emisyonlarında azalma ve enerji maliyetlerinin azaltılmasını sağlayan ISO 50001 Enerji Yönetim Sistemi (EnYS) dünyada birçok yerde uygulanmaktadır. ISO 50001 standardıyla tanımlanan enerji yönetimi, genel olarak enerji verimliliği, kullanımı ve tüketimi ile ilgili ölçülebilir sonuçlar olarak tanımlanan enerji performansının sürekli iyileştirilmesine odaklanır. ISO 50001 standardı, ABD ANSI/MSE 2000: 2008 ve Avrupa Birliği EN 16001: 2009 gibi mevcut ulusal standartlar üzerine inşa edilmiştir (Ferland ve ark., 2009). Danimarka’da yapılan enerji yönetiminin uygulanmasına ilişkin bir araştırmada kuruluşların yalnızca %3-14’ünün enerji yönetimi uyguladığını göstermiştir. İsveç’te %25-40 iken Türkiye’de %22’dir (Christoffersen ve ark., 2016). Dolayısıyla ülkelerde enerji verimliliği teşvik ve desteklerinden yararlanılması için bu sistemin kurulması şartlar arasındadır. EnYS, endüstriyel şirketlere veya üretim tesislerine, yani çıktı bir ürün veya maldan oluşan kuruluşlara daha kolay aktarılabilir. Literatürde çimento (Pelser ve ark., 2018), inşaat (Fichera ve ark., 2020), ısıtma sistemleri (Mendoza ve ark., 2019) gibi uygulamalarda görülmektedir.

Enerji verimliliği, sürdürülebilir kalkınma ve rekabetçiliğin en önemli bileşenidir. Küresel, ulusal ve bölgesel düzeyde büyük önem taşımaktadır. Artan enerji fiyatları, enerji arz güvenliği ile ilgili endişeler, teknolojik gelişmeler, iklim değişikliği ve daha fazla enerji bağımsızlığı eğilimleri, enerji verimliliği konusundaki çalışmaların ana nedenleridir (Uzun ve Değirmen, 2018). Ülkelerin gelişmişlik düzeylerinin bir ölçüsü de enerji üzerinden yapılmaktadır. Bu bağlamda kişi başına tüketilen enerji miktarı ve enerji yoğunluğu gibi göstergeler kullanılmaktadır. Kişi başına tüketilen enerjinin yüksek olması ülkenin ekonomik

faaliyetlerinin canlı ve refah düzeyinin yüksek olduğunu göstermektedir. Enerji yoğunluğunun yüksek olması ise enerji verimsiz üretim yapıldığını, birim ürün veya hizmet başına yüksek miktarda enerji harcandığı anlamına gelmektedir.

Enerji verimliliği tanım olarak, binalarda yaşam standardı ve hizmet kalitesi, sanayi işletmelerinde üretim kalitesi ve miktarında düşüşe neden olmadan birim hizmet veya ürün miktarı başına enerji tüketiminin azaltılmasını sağlayan bir uygulamadır (EMO, 2011). Enerji tüketiminin, dönüşümünün, aktarımının yüksek olduğu tesislerin işletilmesinde veya yeni tesislerin kurulumunda modernizasyon ve kapasite artırma çalışmalarında, enerji verimliliğine yönelik potansiyeller araştırılarak etüt ve proje çalışmalarında önlemler ve uygulamalar dikkate alınmalıdır.

Enerji yönetiminin amacı, enerjinin daha etkin ve verimli kullanılması ile işletmenin kazancını arttırmaktır. Bunun için yapılması gereken ilk iş enerji tasarrufu ve verimlilik imkânlarının ortaya çıkarılması için bilgi toplama, ölçüm, izleme ve değerlendirme yapılmasıdır. Söz konusu imkânların takibi, değerlendirilmesi içinde bir takım enerji performans göstergelerine (EnPG) ihtiyaç duyulur. Enerji performansı, enerji verimliliği, enerji kullanımı ve enerji tüketimi ile ilgili ölçülebilir sonuçlardır. Kuruluş tarafından tanımlanan enerji performansının nicel değeri veya ölçüsü, performans göstergeleri olarak tanımlanır. EnPG’lere birim zamandaki enerji tüketimi, birim üretim başına enerji tüketimi veya üretime has özellikler dikkate alınarak çok değişkenli farklı modeller örnek verilebilir.

Üretimden tüketime her aşamada enerjinin etkin kullanılması, israfın önlenmesi, enerji maliyetlerinin ekonomi üzerindeki yükünün hafifletilmesi ve çevrenin korunması için enerji kaynaklarının ve enerjinin kullanımında verimliliğin artırılması amacını taşıyan 18/04/2007 tarih ve 5627 sayılı, “Enerji Verimliliği Kanunu” ülkemize, gelişmiş ülkelerdeki standartlarda önemli yenilikler getirmiştir (Halkbank, 2007). Enerji verimliliği çalışmalarının ülke genelinde tüm ilgili kuruluşlar nezdinde etkin olarak yürütülmesi, sonuçlarının izlenmesi ve koordinasyonu amacıyla Enerji Verimliliği Koordinasyon Kurulu (EVKK) oluşturulmuştur (Uzun ve Değirmen, 2018). Pekaçar (2011) enerji tüketimini yönetmek ve azaltmak için

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.815077

en iyi uygulama rehberi olarak ISO 50001 EnYS'yi kullanılmasını tavsiye etmektedir. Mevcut yasalarımızda da belli bir değer üzerinde enerji tüketimi olan işletmeler enerji verimliliği destek ve teşviklerinden yararlanabilmek için enerji yönetim sistemi kurulması ve enerji verimliliği konularında çalışmalar yürütecek enerji yöneticisi sertifikasına sahip teknik insanların çalıştırılması zorunludur. Özellikle enerji yoğunluğu yüksek sanayi kuruluşlarında; enerji tüketimi yüksek; motorlar, fanlar, buhar ve basınçlı hava sistemleri, kazanlar, elektrik dağıtım sistemleri, yalıtım, pompa sistemleri gibi noktalarda yapılabilecek birçok enerji verimliliği uygulamaları mevcuttur. Uzun ve Değirmen (2018) endüstriyel işletmelerde enerji verimliliğini artırılması yönünde uygulanan enerji yönetimi sistemlerini, enerji etütlerini ve pinch analizini ele almıştır. Özellikle ISO 50001: Enerji Yönetim Sistemi ve araçları ile yıllık enerji maliyetleri %5 ile %20 arasında düşebileceğini rapor etti. Parker (2019) bir otomotiv sektörü için ürün bazındaki özgül enerji tüketimleri izlenmesi ile enerji verimliliği ve risk analizi yapmıştır. Böylece ISO 50001'in faydalı olduğunu ve özgün enerji tüketimini azaltan enerji risk analizi ve yönetim süreç adımlarını tablo olarak hazırlamıştır.

Enerji verimliliği politikalarının uygulanmasıyla birlikte Avrupa Birliği tarafından son zamanlarda en fazla enerji yoğunluğuna sahip sektörün gıda endüstrisi olduğu rapor edilmiştir. Bu kısmen, üretim hacimleri ve kalite, hijyen ve gıda güvenliği standartlarının zorunlu kıldığı gereksinimler tarafından yönlendirilen soğutma sistemlerinin artan enerji tüketiminden kaynaklanır (Polat ve ark., 2017). Mezinska and Strode (2015) gıda sektörü şirketlerinde ortaya çıkan çevre yönetimi konusunda yaşam döngüsü yaklaşımını kullanarak çevre boyutlarını belirlemiş ve çevre üzerindeki etkilerini değerlendirmiştir. Corsini ve ark. (2016) EnYS içinde sistemlerin, süreçlerin ve ekipmanların enerji performansının izlenmesi amacıyla çok değişkenli bir enerji gösterge performansını tanıtmış ve gıda endüstrisindeki amonyak soğutucular için değerlendirmiştir. Jovanovic ve ark. (2017) Sırbistan'ın gıda işleme ve metal olmayan mineral ürünlerin imalatlarında ISO 50001 EnYS'nin P-U-K-Ö (planla, uygula, kontrol et, önlem al) döngüsü uygulamasını gerçekleştirdi. Ruşen ve Çevik (2020) Karaman'da bir gıda

işletmesine ait gofret üretim hattının enerji verimliliğini değerlendirmişlerdir. Kazan sistemlerinde brülör üzerindeki öneriler ile kazan verimi %5,2'lik bir artış ve böylece reküparatör kullanımı, ısı kayıp ve kaçaklarının önlenmesi işletmede yıllık 3391,9 \$ kazanç olacağını öngörmüşlerdir. Brülörde O₂'nin düzenli kontrolü ile 5998,85 \$ değerinde yakıt tasarrufu belirlemişlerdir.

Yukarıda bahsedilen literatür gözden geçirildiğinde bir ürün veya mal çıktısı olan sektörlerdeki kuruluşlara ISO 50001 EnYS'nin kullanılmasının faydalı olduğunu göstermektedir. Böylece kuruluşlarda enerji verimliliği ve yakıt tasarrufunun artışının ve dolayısıyla çevresel etkilerin azaldığı görülmektedir. Bu çalışma yukarıda sunulan literatür ve yazarların bilgisi dahilinde ISO 50001 EnYS'ni ilk kez gerçek bir uygulama olarak gıda sektöründeki dondurma üretim tesisine uygulanmıştır. Dondurma ürünlerin imalatlarında P-U-K-Ö (planla, uygula, kontrol et, önlem al) döngüsü uygulaması gerçekleştirilir. Böylece tesisin enerji tasarrufu konusunda verimlilik artırıcı uygulama ve projeler ile birlikte alınacak önlemler belirlenmiştir.

ENERJİ YÖNETİMİ

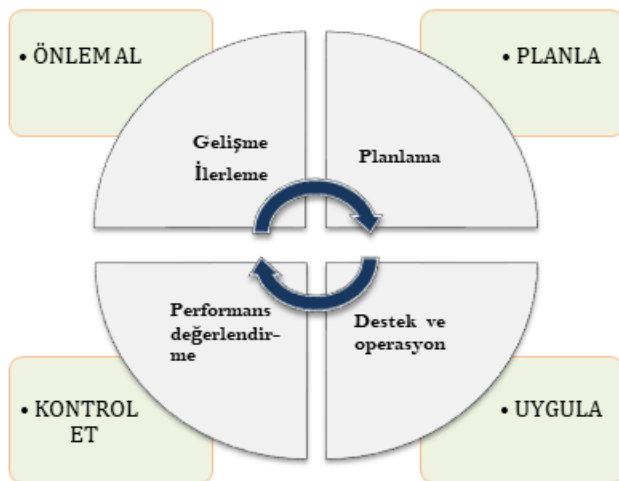
Enerji verimliliği çalışmalarının odak noktası enerji yönetimidir. Enerji yönetimi, enerji kaynaklarının ve enerjinin verimli kullanılmasını sağlamak için yürütülen eğitim, etüt, ölçüm, izleme, planlama ve uygulama faaliyetleriyle ilgilidir (EMO, 2011). Diğer yönetim faaliyetlerine benzer şekilde enerji yönetimi; planlama, koordinasyon ve kontrol mekanizmaları birbirlerinden bağımsız olur ise etkisiz kalacak olan işlevler bir araya gelerek bir bütün oluşturur. Enerji Yönetimi, ürün kalitesinden, güvenliğinden veya tüm çevre koşullarından ödün vermeden ve üretimi düşürmeden enerji kaynaklarının ve enerjinin daha verimli ve akılcı kullanımı doğrultusunda yapılandırılmış ve organize edilmiş disiplinli bir iştir. Enerji yönetimi çalışmaları ile yürütülen verimlilik artırıcı proje ve uygulamalar ile görülmüştür ki belli bir programa bağlı olmadan atılacak basit adımlarla, enerji verimliliğinde, %5 ile %15 arasında geri dönüşler ve iyileşmeler sağlanabilir (Kaya ve Öztürk, 2014).

Enerji yönetimi, enerji verimliliği iyileştirilmelerinin yanında yapılacak etütler ile enerji kullanılan bölümlerin izleme, ölçme, analiz

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.815077

faaliyetleri ile ekipmanların incelenmesi sonucunda da maliyetlerin azaltılması olanakları değerlendirilir. Toplam verimli bakım, otonom bakımı öngörerek arızanın oluşmadan önleme yaklaşımı ile kayıplar azaltılarak verimliliğin artırılmasında uygulanan bir yöntemdir. Enerji yönetimi ile ilgili faaliyetlere başlanırken iki husus önemlidir. Bunların ilki üst yönetimin katkı ve desteği, ikincisi enerji yönetim ekibinin oluşturulmasıdır. Eğer şirket üst düzey yetkilileri bu konuda gerekli önemi ve özeni göstermez ise alt kademelerin yapacağı çalışmalar ve çabaların bir önemi kalmaz. İkinci önemli nokta, bu desteğin göstergesi olarak programı yürütecek enerji yönetim ekibinin oluşturulmasıdır.

ISO 50001 Enerji Yönetim Sistemi (EnYS) Standardı enerjinin verimli kullanılması, enerji israfının önlenmesi, enerji maliyetlerinin ekonomi üzerindeki yükünün azaltılması ve çevrenin korunması için enerji kaynakları ve enerji kullanımında verimliliğin artırılmasına ilişkin usul ve esasları düzenler. Bu standart, enerjinin sistematik yönetimi vasıtasıyla sera gazı emisyonlarının, çevresel etkilerin, enerji maliyetlerinin azaltılmasına yol açmayı amaçlamaktadır (ETKB YEGM, 2013). ISO 50001 EnYS modeli Şekil 1’de sunulan planla, uygula, kontrol et, önlem al (P-U-K-Ö döngüsü) olarak gösterilen döngü, sürekli iyileştirme çerçevesine dayalıdır ve enerji yönetimini kuruluşların günlük rutin uygulamalarının içine alır.



Şekil 1. ISO 50001 EnYS modeli için PUKÖ döngüsü

Şekil 1’de planlama, enerji yönetimi

programının en önemli bileşenidir. Temelde iki işlevi vardır. Birincisi, iyi bir planlama ile enerji arzı noktasında yaşanan sorunlardan kuruluş/firma korunur. İkincisi ise olaylar yıl içinde planlama yapılarak enerji yönetimi programına sürekli vurgu yapılması ve programın aktif, işletilebilir kalması sağlanır. Uygulama ve işletimde, planlama sürecinde elde edilen eylem planları ve diğer çıktılar uygulanır. Önemli enerji kullanımları ile ilgili olarak tüm çalışanların bilinç düzeyi artırılarak, eğitim, beceri ile tecrübelerle sahip olması sağlanmalıdır. Kuruluş/firmada, enerji performansını etkileyen ve belirleyen faaliyetlerin temel karakteristiklerinin belirli aralıklarla izlenilmesi, ölçülmesi ve analiz edilmesi sağlanmalıdır. Önlem al aşamasında ise kuruluş/firma yönetimi enerji yönetimini; uygunluk, yeterlilik ve etkinliğinin sürekliliğini güvence altına almak için planlanmış aralıklarla gözden geçirmelidir.

Enerji etütleri, enerji verimliliğini artırma olasılıklarını ortaya çıkarmak için yapılan ve bilgi toplama, ölçme, değerlendirme ve raporlama aşamalarını içeren çalışmalardır ve bina veya tesislere uygun ekipmanlarla çeşitli tekniklerle çeşitli ölçümler yapılır. Etüt sonucunda tesisin veya binanın enerji tüketimi, kullanımı konusunda ne durumda olduğu belirlenir ve enerji tasarruf fırsatları buna göre değerlendirilir (EMO, 2011). Ayrıca enerji etüdü ile enerji tasarrufu potansiyelleri yanı sıra enerji atıklarının ve sera gazı salınımlarının belirlenerek bunlarla ilgili geri kazanımı sağlayacak veya önleyecek tedbirler ile teknik ve ekonomik boyutların ortaya konulması amaçlanır (Sögüt ve ark., 2013).

İki aşamadan oluşan ön etüt ile ilk olarak, tesiste yapılması planlanan yatırım kararları ile mevcut durumda enerji yönetimi konusunda yapılanlar hakkında bilgi sahibi olunur. İkinci aşama enerji verimliliği çalışmalarının yapılacağı sistem ve ekipmanların çalışmasının gözden geçirilmesi amacıyla teknik bir çalışma yapılmasıdır. Detaylı olmayan bu teknik çalışma ile genel olarak kuruluş, etüdü yapacak kişiler tarafından gezilerek; devre dışı, verimsiz olan ekipmanlar belirlenerek, enerjinin boşa harcandığı noktalar, örneğin: kötü yalıtım, buhar ve basınçlı hava kaçakları vb. durumlar ile enerji geri kazanma potansiyelleri tahmin edilir. Enerji tüketen tüm ekipmanların profili çıkarılır ve özellikleri belirlenir. Enerji yönetimi konusunda

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.815077

gözlenen uygunsuzluklar belirlenerek, öneriler getirilir.

Ön etüt ile elde edilen veriler doğrultusunda detaylı etüt kapsamına alınması uygun görülen alanlarda, enerji transferinin ve dönüşümünün yoğun olduğu, yoğun enerji tüketen (kazan, fırın gibi) ekipman, teçhizat ve bölümlerde işletmenin gerçek çalışma koşullarında ölçüm cihazları ile belirli

periyotlar ile ölçüm ve hesaplamalar yapılır. İyileştirilmesi gerekli görülen noktalarda önleme ve enerji geri kazanma potansiyelleri tahmin edilir. Bu bakımdan ön etüt çalışmalarına göre daha uzun ve detaylı yapılan çalışmalardır. Detaylı enerji etüdü, konu hakkında eğitim almış, yeterli bilgi ve donanımına sahip bir ekip tarafından yapılması gerekir.

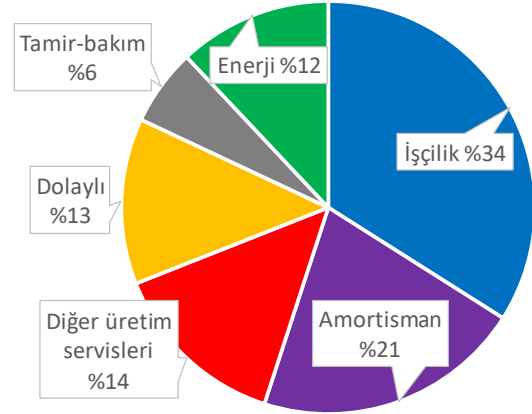
Çizelge 1. Etüt çalışmasında kullanılan cihazlar ve alınan ölçümler

Cihaz adı	Seri No	Kalibrasyon Bilgileri			Etüt sırasında kullanıldığı yerler
		Tarihi	Geçerlilik süresi	Yapan kurum/kuruluş	
Enerji analizörü	PX50A106	22.02.2018	22.02.2019	SİM KAL	Tüm tesiste
Termal kamera	T197063	11.05.2018	11.05.2019	FLİR	Tüm tesiste
Akış ölçer	24912	-	-		Su ve kondens
Lüks metre	Q563817	27.05.2018	-	METKAL	Tüm tesiste
Anemometre	Q561958	02.06.2018	-	METKAL	Evaporatör ve kondenserlerde
Sıcaklık ölçer	06127095	09.10.2018	09.10.2019	METKAL	Tüm tesiste
Trapman	BUJ010				Kondenstoplarda
Baca gazı analizörü	2415	30.03.2018	30.03.2019	RAM	-

SANAYİDE ENERJİ YÖNETİMİ UYGULAMASI

Bu çalışmada gıda sektöründe faaliyet gösteren bir dondurma ürün tesisinde yapılacak yatırımlar ve mevcut durumda enerji tüketimi ile enerji maliyetlerinin oranının belirlenmesi, son iki yıla ait enerji tüketimi değerlerinin tespiti, enerji yönetimi konusunda tesisin bulunduğu nokta ve bu konularda yapılabilecek iyileştirme olanakları için enerji etüdü çalışması yapılmıştır. Ayrıca etüt sonucunda önerilecek verimlilik artırıcı projeler ele alınacaktır. Uygulamanın kapsamı; (i) buhar ve kondens hatlarının incelenmesi (Papar ve ark., 2017), trafo ölçümleri, proseste termal ölçümler, sıvı akışkanlarda debi ölçümleri, enerji tüketim hesabı, enerji maliyet hesabı ve önemli enerji tüketim ve kayıp noktaları olacaktır. Ayrıca Çizelge 1’de etüt çalışmasında kullanılan cihazlar ve alınan ölçümleri

listelenmiştir.



Şekil 2. Tesiste gerçekleşen maliyetlerin dağılımı

Çizelge 2. Tesisin enerji tüketim kaynaklarının ve maliyetlerinin dağılımı

Enerji türü	Tüketim				Maliyet dağılımı
	Miktar	Birim	Ton Eşdeğer Petrol (TEP)	% Toplam	% Toplam
Elektrik	32773637	kWh	2819	60	86,4
LNG	305326	kg	329	7	1,2
Buhar	23793722	kg	1587	33	12,4
Toplam			4735	100	100

Etüt Çalışması

Ön etüt neticesinde tesisteki gider maliyetlerin dağılımı Şekil 2’de verilmiştir. Şekil 2’de görüldüğü gibi işçilik %34 ile en yüksek değerdedir. Ancak enerji, tamir bakım ve dolaylı maliyetlerde girdi maliyetlerinde büyük bir yekûn tutmaktadır. Böylece tüketilen enerjinin kaynak cinsine göre yüzde tüketim ve maliyet dağılımları Çizelge 2’de listelenmiştir. Tesiste en fazla %60 ile elektrik tüketimi ve %86,4 ile maliyetleri vardır. Sonrasında ise buhar gelmektedir.

2017 ve 2018 yılına ait yoğunluklu enerji tüketimi (SET) değerleri yıl içindeki aylara göre değişimleri Çizelge 3’te verilmiştir. Çizelgede 1. ayın Nisan ayı olduğu ve gıda üretiminin Ağustos ayında tavan yaptığı görülmektedir. Çizelge 3’den görüldüğü gibi üretilen kg başına gıda ürünü için 2017 yılında 321 kcal enerji tüketirken 2018 yılında 279 kcal olarak bir düşüş oluşur. Burada 10. ve 11. aylarda üretim değerlerinin olmaması sebep olmuştur.

Çizelge 3. 2017 ve 2018 yıllarına ait SET değerlerinin bir karşılaştırılması

Yıl Ay	Enerji tüketimi (kcal)		Üretim (kg)		SET (kcal/kg-ürün)	
	2017	2018	2017	2018	2017	2018
1	4083555910	3114033867	11355000	8022000	360	388
2	4131237395	3683016226	14010000	11951000	295	308
3	5071301170	5047287240	17910000	19349000	283	261
4	4779672700	5323345207	18995000	21214000	252	251
5	4790425700	5256978996	17128000	23111000	280	227
6	4748831980	5391189583	14620000	22687000	325	238
7	3827929760	5091068700	13108000	20326000	292	250
8	2497647350	4317836990	6417000	15044000	389	287
9	321092389	2759918010	0	7298000	0	378
10	567142795	457892953	0	0	0	0
11	306692261	756001420	0	0	0	0
12	1612132490	2864794586	7730000	8746000	209	328
Toplam	36737661040	44063363778	114317000	157750000	321	279

Üretim üniteleri ve süreç bilgileri

Karışım Bölümü: İlk malzemelerle istenilen formülasyonu ve formülasyondan gelen tarife göre hesaplama yapılır, maddeler tartılır ve seçilen malzemelerle birlikte “dondurma karışımı” olarak bilinen ürünü üretmek için harmanlanmış karışım seçilir. Harmanlamada tozları dâhil etmek için hızlı çırpıntı gerektirir ve burada genellikle yüksek hızlı karıştırıcılar kullanılır.

Pastörizer 1-2-3 Bölümü: Karışım bölümünden sonra dondurma, pastörize edilir. Pastörizasyon patojenik bakterilerin yok edilmesi için tasarlanan sistemdir. Biyolojik kontrol noktasıdır. Çok önemli olan bu işleve ek olarak, pastörizasyon da “psychrotrophs” gibi bozulmalar organizma sayısını azaltır ve bileşenleri bazı hidratlara yardımcı olur (proteinler, stabilizatörler).

Sos Hazırlama Bölümü: Tankların içinde serpantin vardır. İçinde sıcak su dolaşımıyla

hazırlanan dondurma sosu ısıtılır.

Geri Dönüşüm Bölümü: Geri dönüşüm bölümüdür. Diğer bölümlerden gelen atıklar, burada eritilir ve üretime tekrar geri gönderilir.

CIP Odası: Burada, karışım ceket suyu tankı, kuvertür ceket suyu tankı, yer yıkama suyu tankı, yer yıkama suyu tankı, konsantre deterjan tankı ve 2 adet soğuk su tankı bulunmaktadır.

Dondurucular: Dondurma dinleme bölümünden buraya gelmektedir. Dondurma kalıplara doldurulur ve kalıplarda 3 bar basınçta buhar ile MS-4 (5 adet) kalıp içerisinden dondurma çıkarılır. Kullanılan buhar dondurmaya temas etmez. Bu ünite dondurmanın şekillendirildiği ünedir.

Külâh Bölümü: Külâhın hazırlandığı bölümdür.

Dinlendirme Bölümü: Yapılan ara ürünlerin +4 °C’de dinlendirildiği bölümdür.

Sertleştirme Tünel: Bazı parçacıklar eklendikten sonra, paketlenmiş olan dondurmada

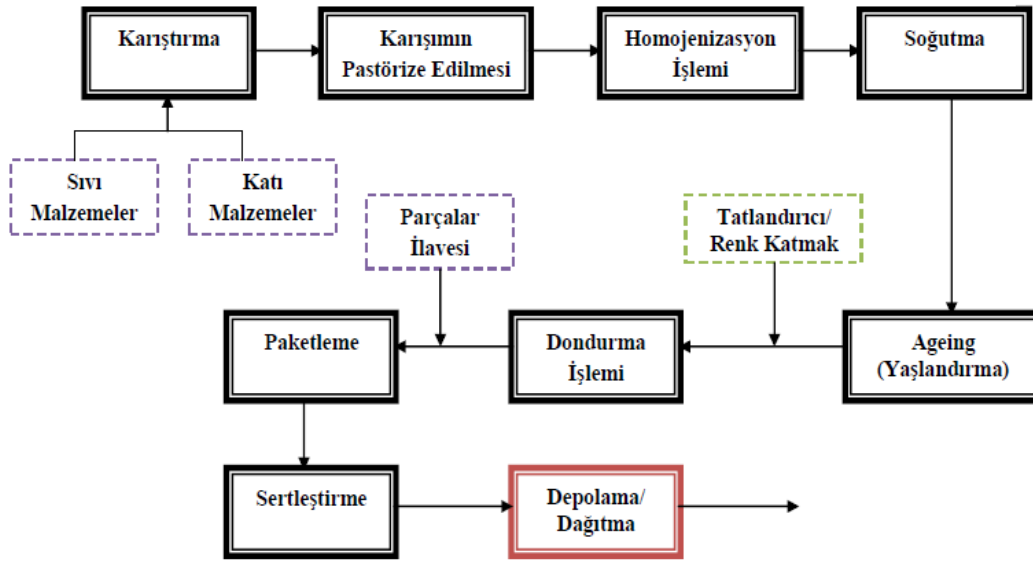
Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.815077

kalan su çoğu donmuş olan -40°C ile -30°C 'de bir dondurucuya yerleştirilir. -25°C aşağısında dondurma, buz kristal büyüme tehlikesi olmadan belirsiz süre istikrarlı şekilde sertleştirilir. Buz kristallerinin büyümesini engellemek ve mümkün kristal büyüme oranını durdurmak depolama sıcaklığına bağlıdır.

Yaşlanma Bölümü: Karışım sonrası en az dört saat ve genellikle gece yapılan bir yaşlanma işlemidir. Bu aşama, proteinler ve polisakkaritlerin

tam hidrat hali için ve soğumaya ve kristalize yağ için zaman sağlar.

Üretim süreci Şekil 3'te şematik diyagram olarak verilmiştir. Enerji etüdünün yoğunlaşacağı tesise ait yardımcı üniteler ise 1. buhar sistemi tesisatı, 2. hava kompresörleri, 3. amonyak kompresörleri, 4. elektrik sistemleri, 5. kazan dairesi ve sıcak su boylerleri, 6. su arıtma tesisi ve 7. arıtmadır.



Şekil 3. Üretim prosesi aşamaları

Buhar sistemi

Tesiste buhar yakındaki bir enerji santralinden satın alınmaktadır. Satın alınan buhar 14 bar ve 200°C 'de tesise gelmekte, farklı kullanım noktalarına 3 bar ve 5 bar basınçta gönderilmektedir. Buhar ikincil olarak kullanılmakta ve oluşan kondens geri dönmektedir. Rıa makinaları, Karışım plantin ve bir kısım kullanıcılarından, klima sistemi, idari bina, külah bölümü ve atık arıtma bölgesinden, buhar geri dönüş yapmamaktadır. Ana buhar sayacı her ay sıfırlanarak takip edilmektedir. Etüt sırasında anlık 3629 kg/h ve toplam 195404 kg/gün'dür. Her gün tüketilen miktar toplam tüketilen miktardan çıkarılarak günlük tüketim bulunmaktadır. Buhar kullanım dökümü:

Karışım Bölümü: Buhar burada proses suyunun ısıtılmasında kullanılıyor ve kullanılan ısı değiştirici HPW ısıtma ısı değiştiricisidir.

Pastörizatör 1-2-3: Su ile dondurma ısıtılıyor.

Burada 2 adet ısı değiştirici bulunmaktadır. Buhar ısıtma amaçlı olarak kullanılıyor. Sistemde mekanik trap bulunmaktadır ve buhar basıncı 3 bardır.

Sos Hazırlama Ünitesi: Sosun ısıtılması için gerekli olan suyun ısıtılması amacıyla buhar kullanılıyor. Sos tankı ceketlidir ve ısıtılan sıcak su bu ceketin içinden dolaşır.

Ön Karışım Tankları: Üniteye 7 adet tank bulunmaktadır. 85 civarındaki ısıtılmış su ürün hazırlamada kullanılıyor.

Geri Dönüşüm Bölümü: Geri dönüşüm ünitesi. Prosesten gelen ürün tekrar eritiliyor ve sisteme katılıyor.

Tesisteki klima santralleri ile çeşitli süreçlerde kullanılan buhar yakındaki enerji santralinden satın alınmaktadır. Buhar öncelikle ana kolektöre giriş yapmakta sonrasında da ihtiyaç noktalarına branşmanlar yardımıyla taşınmaktadır. Şekil 4'te buharın tesise giriş yaptığı kısım ve dağıtım

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.815077

kollektörü görülmektedir.



Şekil 4. Buhar dağıtım sistemi

Yapılan ön etüt ile gerek kollektörün tasarımı gerekse kollektör üzerindeki kondensatörlerin seçimi doğru olarak yapıldığı görülmüştür. Kollektör üzerindeki her bir vana, boruların yalıtımında kullanılan malzemeyle yalıtılmıştır. Ana kollektör üzerinde bir tane 1 inch şamandıralı kondensatör ve iki tane de ½ inch termodinamik kondensatör bulunmaktadır.

Branşmanlar üzerinde yapılan incelemelerde 30 metrede bir konulması gereken önerilen kondensatörlerin bulunmadığı görülmüştür. Servisler binasından geçen ve yeni çöp binasına kadar buhar taşıyan 300-350 m'lik hattın üzerinde kondensatör ve kondensatör bulunmamaktadır. Bunun yanında hattın önünden geçtiği binaların ısıtılması için alınmış branşmanlarının kondensatör hattı üzerinde termodinamik kondensatör kullanılmıştır. Kullanılan kondensatör tipi doğrudur ancak hem grup kondensatörlere (iki radyatöre bir kondensatör) uygulanması hem de termodinamik kondensatörün korunaksız olarak kullanılması uygun değildir. Özellikle kış aylarında dışarıdaki yağmur, kar ve soğuğa maruz kalan termodinamik kondensatörler daha sık boşaltma yapmaya başlar ve bu da bir miktar buharında kondensatör ile birlikte israf olmasına sebep olur.



Şekil 5. Hindistan cevizi yağı depolama ünitesi

Şekil 5'te gösterildiği gibi hindistan cevizi yağının depolandığı tankların ceket araları, içindeki yağın donmaması için açık buharla ısıtılmaktadır. Bu işlem donmanın daha çok olduğu kış aylarında yapılsa da önemli miktarda buharın israf olmasına sebebiyet vermektedir. İşlem sırasında sadece buharın dışarı püskürtülmesinden kayıp olmaz. Bunun yanında kondensatörün de geri döndürülebilmesi şartlandırılmış kaliteli suyun israfı anlamına gelir.

Buharın tesise girdiği kollektörden kullanıldığı son noktaya kadar hiçbir noktada separatör kullanılmadığı görülmüştür. Kollektörlerden sonra tesise dağılan branşmanlar üzerinde separatör bulunması buharın kalitesini yükseltmekle kalmaz aynı zamanda basınç düşürücü, kontrol vanası, buhar sayacı gibi hassas ekipmanların kullanım ömürlerinin uzamasını sağlar.

Klima santrallerine beslenen buharın bir separatörden geçirilerek verilmesi klimanın değişken yüklerle verdiği reaksiyon süresini kısaltır. Çünkü kuruluk derecesi %90 olan buhar ile %100 kuruluk derecesine sahip buharın kalorifik değeri aynı değildir.

Tesisatta hat sonlarında hava atıcı kullanılmalıdır. Bu sistemin çabuk ısınması ve ünitelere daha çabuk buhar gitmesi için gereklidir.

Hava kompresörleri

Kompresör odasında 5 adet su soğutmalı hava kompresörü bulunmaktadır. 2 adet ZR-160, 2 adet ZR-90, 1 adet ZR-55 marka kompresördür. Tüm kompresörlerde değişken hız sürücüsü bulunmaktadır. Kompresörler su soğutmalı olduklarından 2 adet soğutma kulesi bulunmaktadır ve 2 adet 15 kW'lık sirkülasyon pompası

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.815077

bulunmaktadır. Sistemde, su sıcaklık sensörü bulunmakta. Suyun sıcaklığına göre pompalar devreye girip çıkmaktadır. Yapılan gözlemlerde kule 10 dakikada 5 sefer devreye girip çıkmıştır. Bu hem motorun verimi açısından olumsuzdur hem de pompa için zararlıdır. Bu nedenle su sıcaklık aralığını yeniden ayarlanması gerekmektedir.

Sisteme verilen hava sıcaklığının 46 °C olması enerji tüketiminin yüksek olduğunu göstermektedir. Bu durum emiş havasının sıcaklığının, her 5 °C artışında %2 verim kaybına neden olmaktadır. Ancak sistemde iklimlendirme yapıldığından ortam sıcaklığının 40-45 °C'lere kadar çıkması tahmin edilmemektedir. Ancak tüm kompresörlerin aynı anda çalışması olasılığı da göz önünde bulundurulmalıdır. Aşağıda ortam sıcaklığının yükselmesi durumunda oluşacak tasarrufu gösteren bir hesap verilmiştir (Sapmaz ve Kaya, 2017.). Tasarruf için

$$\text{Tasarruf} = \text{GDO} \times \text{Nominal güç} \times \text{CS} \times \text{YK} / \eta_{\text{motor}} \quad (1)$$

Burada CS yıllık çalışma süresini (saat), YK yük katsayısını (%), η_{motor} motor verimini (%) ve Denklem (2)'de verildiği gibi GDO ise güç düşüm oranını (%) ifade etmektedir (Sapmaz ve Kaya, 2017).

$$\text{GDO} = 1 - [(T_d + 273) / (T_i + 273)] \quad (2)$$

Burada T_i ve T_d sırasıyla mevcut emiş havası sıcaklığı (°C) ve istenen emiş havası sıcaklığı (°C)'dir. İstenen sıcaklık genelde 21 °C civarında olmalıdır. Böylece

$$\text{GDO} = 1 - [(21 + 273) / (43 + 273)] = 0,080$$

olur. Kompresörün 165 kW'lık motor gücü, 7440 saatlik çalışma süresi, %90,6'lık motor verimi, 30 °C ve 21 °C'lik sırasıyla emiş ve istenen hava sıcaklıklarında 1 aylık talebi aşağıdaki gibi hesaplayabiliriz:

$$\begin{aligned} \text{1 Aylık Talep} &= \text{Güç} \times \text{GDO} / \text{Verim} \\ &= 22 \text{ kW} \times \frac{0,080}{0,906} = 1,96 \text{ kW} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Tüketim Tasarrufu} &= 1,96 \text{ kW} \times 7440 \text{ h} \times 0,89 \\ &= 12278 \text{ kWh} \end{aligned}$$

$$\text{Ekonomik Değeri} = 12278 \text{ kWh} \times 0,40 = 4911,2 \text{ TL}$$

Şekil 6'da görüldüğü gibi giriş sıcaklığı 40 °C

olan hava kompresöründe oluşan su miktarı 52 gr/m³ olduğu görülmektedir. Kompresör hava debisi 12,68 m³/dk olduğuna göre, basınçlı havadaki su miktarı

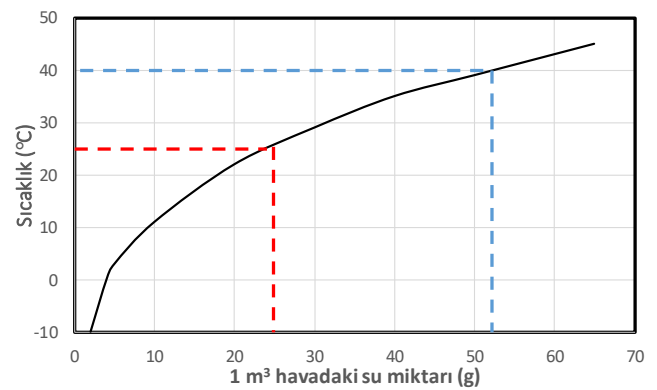
$$= 52 \text{ gr/m}^3 \times 12,68 \text{ m}^3/\text{dk} = 659,36 \text{ gr/dk}$$

olur. Emiş hava sıcaklığı 25 °C olduğunda basınçlı havadaki su miktarı ise

$$= 25 \text{ gr/m}^3 \times 12,68 \text{ m}^3/\text{dk} = 317 \text{ gr/dk}$$

olur. Gözlemlendiği üzere giriş hava sıcaklığının düşük olması üretilen havanın içerisinde bulunan suyun miktarı ile doğru orantılıdır. Hava giriş sıcaklığının düşük olması, kompresör verimini artırır. Havanın içerisindeki su tamamen alınmaz ise sisteme zarar verir, üretim makinelerinde arıza ve korozyona neden olur. Bu durum, su traplarla ve kurutucuların iyi seçilmesi ile önlenebilir.

Tesiste 8 adet düşük basınçlı ve 7 adet yüksek basınçlı vidalı amonyak kompresörü bulunmaktadır. Ayrıca dört adet kondenser bulunmaktadır. 2 tanesi hava soğutmalı, 3 tanesi ise su soğutmalıdır. Tüm kondanseler evaporatif tiptir. Amonyak kompresörlerinde kullanılan amonyakın, gaz fazından sıvı faza geçmesi prosesi için kullanılmaktadırlar. Kondanselerde 1 motor, 3 adet fan bulunmaktadır. İçerindeki sıcak havayı alınıp, dışarı atılmaktadır. Pompa vasıtasıyla su yukarıdan basılıyor, damlacıklar halinde aşağı akarken, fanlar vasıtasıyla sudaki ısı emilerek dışarı atılmaktadır.



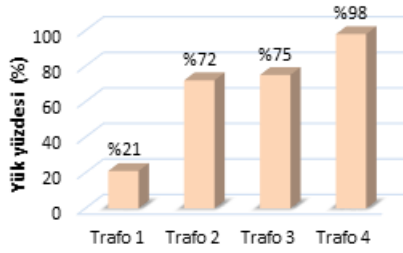
Şekil 6. Hava kompresöründeki sıcaklığa göre havadaki su miktarı eğrisi

Elektrik

Tesiste 4 adet 2000 kVA'lık trafo bulunmaktadır. 4 adet trafo yükte bulunmaktadır.

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.815077

Her bir trafoda enerji analizörü ile ölçüm yapılmıştır (Kaşıkçı, 2013). Her bir Trafo-1, Trafo-2, Trafo-3 ve Trafo-4 için 'tır. Onların sırasıyla ölçülen değerleri ise sırasıyla 409,6kW, 1444,8kW, 1498,5kW ve 1965,3kW'tır. Elde edilen yük yüzdeleri Şekil 7'de gösterilmektedir.



Şekil 7. Trafoların yük yüzdeleri

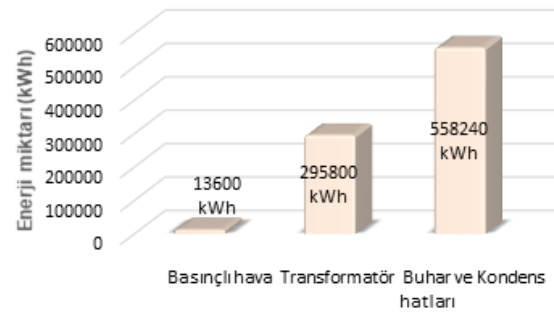
Şekil 7'de görüldüğü gibi Trafo-4, %100 yüke yakın çalışmaktadır. Talebin yükselmesi sonucu her an kesici açabilir. Eğer cebri soğutma yoksa %15 tolerans edebilir. Cebri soğutma var ise bu oran %35'e kadar çıkabilir. Mevcut bulunan 4 trafodan 1. trafo kompanzasyonu reaktörsüz, 2. ve 3. trafoların kompanzasyonu reaktörlü, 4. trafoda da 3 adet 100 A'lık aktif reaktör bulunmaktadır. Yapılan etüt çalışmalarında tesis tam kapasite çalışmakta ve 3. trafonda kublajda çalıştığı tespit edilmiştir. 1. trafonun kompanzasyonunun reaktörsüz olmasından dolayı bu trafonun diğer trafolar ile kublajda çalışması harmonik açısından sakıncalıdır. Bu trafonun da reaktörlü kompanzasyon sistemine geçirilmesi gerekmektedir. Gerilim harmonikleri %5-6 aralığında ve akım harmonikleri de %15-17 aralığındadır. Bu değerlerde tehlike arz edecek boyutlarda değildir.

Verimlilik Arttırıcı Projeler

Tesiste yapılan enerji etüdü ile tesisin enerji tüketimi ve kullanımlarındaki durumu değerlendirilmiş, eksiklikler, yanlış uygulamalar ve alınması gereken tedbirler, yapılması gereken iyileştirmeler öneriler ile sunulmuştur. Bu önerilere ek olarak önemli enerji kayıplarının özellikle buhar ve kondens hatlarında, basınçlı hava dağıtımında (Kaya, 2012) ve transformatörlerde yoğunlaştığı görülmüştür.

En önemli enerji kaybı hindistan cevizi yağının depolandığı tankındadır. Burada DN25 bir vanadan geçen 3,5 bar-g basınçtaki buharın, yılın soğuk olan 6 aylık kısmında 4000 saat çalışıldığı düşünülürse ve

giriş tarafındaki vananın tam açık olmadığı durumda dahi israf olan buharın miktarı 800 ton/yıl ve elektrik birimi olarak karşılığı 558240 kWh/yıl'dır. Diğer bir önemli enerji kaybı transformatörlerde yaşanmaktadır. Yapılan ölçümler ile bir nolu transformatörün çok düşük yükte çalıştığı fark edilmiştir. Transformatörün, %79'u boşta olduğundan %2-3 civarında elektrik enerjisi kayıp enerji olarak harcanmaktadır. %2 olarak boşta harcanan yıllık enerji miktarı 295800 kWh/yıl'dır.



Şekil 8. Tesis için yıllık sağlanacak enerji kazançları

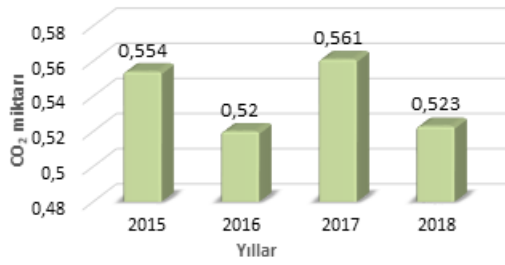
Arıtma tesisinde kullanılan basınçlı hava için, merkezde yer alan kompresör odasından uzun bir borulama yapıldığı görülmüştür. Buda hat kayıplarına neden olmaktadır. Bu nedenle daha küçük hacimli bir kompresörün konulması ile bu problem ortadan kaldırılabilir. Şu anki uygulama ile yaşanan enerji kaybı ancak çapı 50 mm olan boruda kaybolan basınç 0,65 bar, elektrik karşılığı ise 3,4 kW'dır. Yıllık toplam 3000 saat çalışma gereğine göre enerji kaybı 13600 kWh/yıl'dır.

Tesisin yıllık sağlayacağı enerji kazançları Şekil 8'de verilmiştir. Şekil 8'den tesiste yılda ortalama 800 ton buhar (elektriksel karşılığı 558240 kWh/yıl), basınçlı hava sistemindeki yanlış strateji ve yaşanan kayıplar ile 13600 kWh/yıl ve bir nolu transformatördeki düşük yük faktörü nedeni ile 295800 kWh/yıl enerjinin kayıp edildiği hesaplanmıştır. Bahsedilen üç önemli bölümde enerji verimliliği ile yapılacak iyileştirmeler ile tesiste yılda 929555 kW yani 80 TEP'lik bir tasarruf sağlanabilir.

Buhar ve kondens hatlarında yapılacak müdahaleler ile yılda 558240 kWh tasarrufun ekonomik değeri 2019 yılı için 248062,00 TL'dir. Basınçlı hava dağıtım stratejisinde 13600 kWh'lik tasarruf ile 5440,00 TL ekonomi değeri elde edilir. Düşük yük faktörü ile orantısız yüklenen

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.815077

transformatörlerin doğru yük yönetimi ile 295800 kWh'lik enerji kaybının önüne geçilecektir ve bunun ekonomik değeri 118320,00 TL olmaktadır. Buhar hatları, basınçlı hava dağıtım sistemi ve elektrik dağıtım sisteminde, çok düşük maliyetler ile yapılacak müdahalelerle enerjinin verimli kullanılması noktasında toplamda 929555 kWh ile yılda ortalama 371822,00 TL bir tasarruf sağlanmış olunur.



Şekil 9. Tesisin 2015-2018 yılları arasındaki ürettikleri ton ürün başına CO₂ miktarı

Ayrıca tesisin son dört yıla ait ürün miktarı başına CO₂ salınımı Şekil 9'da verilmiştir. Verimlilik artırıcı projelerin bir amacı da CO₂ salınımını azaltılmasıdır. Yukarıda bahsedilen verim artırıcı projeler ile yılda ortalama 2401547 kW yani yaklaşık 2,4 GW tasarruf sağlanır. Bu oranda bir tasarruf ile tesisin karbon ayak izi önemli ölçüde azaltılarak yılda ortalama 1200733 kg CO₂ salınımının önüne geçilmiş olunur.

SONUÇ

Bu çalışmada ISO 50001 Enerji Yönetim Sistemi (EnYS) tanıtılmış ve yıllık 4.735 TEP enerji tüketimine sahip gıda sektöründeki dondurma üretim yapan büyük ölçekli bir tesisin enerji verimliliğini belirlemek için uygulanmıştır. EnYS etüdü ile enerji verimliliği, enerji kullanımı ve tüketiminde mevcut durum tespit edilmiş, enerji tasarrufu konusunda yapılabilecek iyileştirmeler, alınacak önlemler, verimlilik artırıcı uygulama ve projeler araştırılmıştır. Yapılan ön etüt çalışmasında kısa vadede geri dönüşlerin alınabileceği üç nokta tespit edilmiş ve ilk etapta bu alanlara yönelik çalışmaların yapılması önerilmiştir. Bu alanlar ise buhar hatlarındaki kaçaklar ile basınçlı hava dağıtımındaki izlenen yanlış stratejiler ve dengesiz olarak yüklenen transformatörlerdir. Buhar kaçakları ile yılda 620155 kWh değerinde 800 ton buhar kaçığının olduğu tespit edilmiştir. Alınacak basit

önlemler ile yılda 54 TEP ve 248062 TL ekonomik değerindeki buhar kaçakları önlenebilir. İkinci olarak, yapılan ölçümler ile tesisteki dört dağıtım transformatöründe dengeli bir şekilde yük dağılımının yapılmadığı ve dolayısıyla trafonun bir tanesinde (Trafo-1) düşük yük faktörü ile %2-3 oranıyla yılda 295800 kW enerji kaybı yaşanmaktadır. Atık arıtma merkezinin ihtiyacı olan basınçlı hava, merkezi kompresör odasından sağlanmaktadır. Kompresör odası ile atık arıtma tesisi arasındaki mesafenin fazla olması sebebiyle her 100 metrede 6,5 bar basınç düşümüne karşılık 3,4 kW enerji kaybı yaşanmaktadır ve yılda 13600 kWh enerji israf olmaktadır. Bu üç verimlilik artırıcı uygulama ve projeler ile yılda 1 GW'a yakın enerji tasarrufu sağlanabilir. Buna karşılık tesisin karbon ayak izini azaltma çalışmalarına yardımcı olarak yılda 1200733 kg CO₂ salınımı engellenmiş olacaktır. Tesisin yıllık 4735 TEP enerji tükettiği dikkate alınırsa yıllık 473 TEP'lik bir tasarruf söz konusudur.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar bu çalışmada herhangi bir şekilde çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazarlar bu çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulduğunu beyan eder.

REFERANSLAR

- Aksoy, S., Çalikoğlu, E., Aras, H., Karakoç, N., 2013. Enerji yönetimi ve politikaları. Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.
- Christoffersen, L.B., Larsen, A., Togeby, M., 2006. Empirical analysis of energy management in Danish industry. *Journal of Cleaner Production*, 14(5):516-526.
- Corsini, A., Bonacina, F., Feudo, S., Lucchetta, F., Marchegiani, A., 2016. Multivariate KPI for energy management of cooling systems in food industry. *Energy Procedia*, 101:297-304.
- EMO, 2011. Enerji Raporu. Elektrik Mühendisleri Odası, İzmir.
- ETKB YEGM, 2018. 2010-2016 Türkiye enerji verimliliği gelişim raporu. Enerji Verimliliği Dairesi Başkanlığı Ölçme ve Değerlendirme Grubu, EV-2018-01-V1, Ankara.
- Ferland, K., Brown, J., Bill Meffert, B., Hake, D., Krawczyk, M., Mazza, M., Waz, P., 2009. Results from the Texas pilot project on manufacturing plant energy efficiency certification. In: ACEEE

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.815077

- summer study on energy efficiency in industry; 2009. 42-53.
- Fichera, A., Volpe R., Cutore E., 2020. Energy performance measurement, monitoring and control for buildings of public organizations: Standardized practises compliant with the ISO 50001 and ISO 50006. *Developments in the Built Environment*, 4:100024.
- Halkbank, 2007. Sanayi ve Kobi'ler için enerji verimli rehberi. Halkbank (Turkishtime), Ankara.
- Jovanovic, B., Filipovic, J., Bakic, V., 2017. Energy management system implementation in Serbian manufacturing – Plan-Do-Check-Act cycle approach. *Journal of Cleaner Production*, 162:1144-1156.
- Kaşıkçı, İ., 2013. Elektrik Mühendisliği. Birsen Yayınevi, İstanbul.
- Kaya, D., Öztürk H.H., 2014. Sanayide enerji yönetimi ve enerji verimliliği. Umuttepe Yayınları, Kocaeli.
- Kaya, M., 2012. Sanayide Enerji Verimliliği Potansiyeli ve Basınçlı Hava Sistemlerinde Verimlilik. *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Mendoza, R.C., Hernandez, J.M.R., Gomez, E.V., Alonso, J.S.J., Martinez, F.J.R., 2019. Analysis of the methodology to obtain several key indicators performance (KIP), by energy retrofitting of the actual building to the district heating fuelled by biomass, focusing on nZEB goal: case of study. *Energies*, 12:93.
- Mezinska, I., Strode, S., 2015. Emerging horizons of environmental management in food sector companies. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 213:527-532.
- Paker, A.S., 2019. Bir endüstri tesisinde, enerji risk analiz ve yönetimi: ISO 50001 bakışıyla bir çalışma örneği. *Tesisat Mühendisliği*, 26(129): 64-70.
- Papar, R., Harrell, G., Venkatesan, V., 2017. Endüstriyel sistemlerde optimizasyon/buhar sistemleri. Birleşmiş Milletler Sınai Kalkınma Teşkilatı (UNIDO), YEGM, İstanbul.
- Pekaçar, M., 2011. ISO 50001 Enerji Yönetim Sistemi. II. Elektrik Tesisat Ulusal Kongresi, 24-27 Kasım 2011, İzmir.
- Pelser, W.A., Vosloo, J.C., Mathews, M.J., 2018. Results and prospects of applying an ISO 50001 based reporting system on a cement plant. *Journal of Cleaner Production*, 198:642-653.
- Polat, B., Bayram, N., Polat, A., 2017. Güneydoğu Anadolu Bölgesi için İnşaat Sektöründeki İş Güvenliği Koşullarının İncelenmesi. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 3(2):68-78.
- Ruşen, S.E., Çevik, M.S., 2020. Bir gıda fabrikasında enerji verimliliğinin iyileştirilmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 24(3):539-552.
- Sapmaz, S., Kaya, D., 2017. Basınçlı hava sistemlerinde enerji verimliliği ve emisyon azaltım fırsatlarının incelenmesi. *Mühendis ve Makine*, 58(689):23-36.
- Söğüt, Z., Üren, S., Çelik, C., Durmaz, Ş., Orhan İ., 2013. Sanayide Enerji Ekonomisi. Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.
- Ural, T., Akgün, M., Ertürk, M., (2020). Türkiye'de Doğalgazın Tüketildiği Mahallerde Kullanılan Havalandırma Menfezlerin Optimizasyonu. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 6(2):157-168.
- Uzun, A., Değirmen, M., 2018. Endüstriyel işletmelerde enerji verimliliği ve enerji yönetimi. *Uluslararası Ekonomik Araştırmalar Dergisi*, 4(2):83-97.

Bir Alışveriş Merkezinin Deprem Sonrası Müdahale Aşamasının Fonksiyonel Rezonans Analiz Metodu ile Analizi

Meyri Senem Koruklu, Müge Ensari Özay*

Üsküdar Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İş Sağlığı ve Güvenliği Programı, İstanbul, Türkiye
meyrisenem@hotmail.com^{id}, *muge.ensariozay@uskudar.edu.tr^{id}
Makale gönderme tarihi: 13.03.2021, Makale kabul tarihi: 17.05.2021

Öz

Bu çalışmada İstanbul ilinde bulunan bir alışveriş merkezinin depreme müdahale süreci teknik sistem, acil durum planı ve insan eylemleri ele alınarak Fonksiyonel Rezonans Analiz Metodu (FRAM) ile incelenmiştir. FRAM ile yapılan analiz sonucunda 15 adet ana fonksiyon olmak üzere toplamda 64 fonksiyon tanımlanmıştır. Her bir fonksiyon girdi, çıktı, önkoşul, kaynak, kontrol ve zaman olarak altı yönü ile karakterize edilmiştir. Alışveriş merkezinde (AVM) depreme müdahalenin nasıl yapıldığı, etkinliği, müdahale planı, insan davranışları, teknolojik yapı, organizasyon ve bu fonksiyonlar arasındaki bağlantılar incelenmiştir. Ayrıca her bir fonksiyonda karşılaşılabilecek değişkenlikler ve depremin doğasından kaynaklı belirsizlikler FRAM visualiser yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir. Çalışma kapsamında depreme müdahale süreci ile ilgili örnek bir senaryo üretilmiş ve sürece dâhil her bir aktivitenin değişkenliklerinin diğer fonksiyonları nasıl etkileyeceği incelenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda FRAM uygulaması ile depreme müdahale sürecinde meydana gelen değişkenliklerin sürecin bütününe başarıyla yürütülmesine etkisi ortaya çıkmıştır. Müdahale planında olası değişkenlikler dikkate alınarak her bir değişken için ayrıca ayrı planlama yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Fonksiyonlardaki olumsuz değişkenliği gidermedeki önlemlerden biri de tüm AVM genelinde teknik sistem otomasyonunun yapılması olarak belirlenmiştir. Oluşturulan plana acil durum ekipleri, AVM içerisinde faaliyet gösteren tüm firmaların üst yönetimleri ve çalışanları, AVM personeli, teknik sistemlerin otomasyonları gibi fonksiyonların değişkenliklerinin de eklenmesinin önemi ortaya çıkmıştır.

Anahtar kelimeler: Afet yönetimi, deprem sonrası müdahale, fonksiyonel rezonans analiz metodu, iş güvenliği

Post-earthquake Intervention of a Shopping Center with the Functional Resonance Analysis Method

Abstract

In this study, the post-earthquake intervention of a shopping mall in the province of Istanbul was examined with the Functional Resonance Analysis Method (FRAM) by considering the technical system, emergency plan and human actions. As a result of the analysis, a total of 64 functions were defined, including 15 main functions characterized by six aspects as input, output, prerequisite, source, control and time. How the earthquake response was done in the shopping mall, its effectiveness, response plan, human behavior, technological structure, organization and the connection between these functions, the variations that may be encountered in each function and the uncertainties arising from the nature of the earthquake were examined by FRAM visualizer computer software. Within the scope of the study, a scenario related to earthquakes intervention was produced and it was investigated how variations will affect other functions. As a result of this study, it was revealed that the variations caused by the uncertainties due to the nature of the earthquake intervention could change the process of intervention plan. It was concluded that the intervention plan should be prepared for each variable by considering all variables. One of the measures to eliminate the negative variability of the functions is determined as the automation of the technical system in the entire shopping mall. The importance of adding variability of functions such as emergency teams, senior management and employees of all companies operating in the shopping mall, shopping mall staff, and automation of technical systems has also become apparent.

Keywords: Disaster management, after earthquake intervention, functional resonance analysis method, occupational safety

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.896371

GİRİŞ

Türkiye, coğrafi konumu itibari ile doğal afet türleri içinde en çok depremden etkilenen bir ülkedir. Ülke sınırları içerisinde geçen aktif fay hatları bulunmaktadır (Sünbül, Dağdeviren, Gündüz ve Arman, 2007). Kuzey Anadolu Fay hattının Marmara Denizi içinden geçen kısmının kırılması sebebiyle meydana gelmesi beklenen depremin başta İstanbul olmak üzere, geniş bir alanı etkileyeceği tahmin edilmektedir (Kundak ve Türkoğlu, 2007; Keleşoğlu, Çakar ve Polat, 2017). 1999 Kocaeli depremi, yaklaşık 14,5 milyon insanın yaşadığı 8 ili (Bolu, Bursa, Düzce, Eskişehir, İstanbul, Kocaeli, Sakarya, Yalova) etkilemiş ve 17.480 vatandaşımızın hayatını kaybetmesine neden olmuştur (Altun, 2018). Marmara Bölgesinde İstanbul'u içine alan, Marmara Denizi'nin içinden geçen Kuzey Anadolu Fay Hattında beklenen depremin 7,5 - 7,7 büyüklüğünde olması düşünülmektedir. Bu senaryoda çok büyük can ve mal kaybı beklenmektedir (Ersoy, 2016). Bu nedenle İstanbul ilinin deprem bilincinde olması önemlidir.

İstanbul'da yönetimlerin ve işyerlerinin bu konuda sorumluluk alması ve afet planlarını etkin bir şekilde hazırlamaları büyük önem taşımaktadır. Kentler, büyüyen ve gelişen canlı birer organizma olduğundan (Akyıldız, 2020a) İstanbul ili içinde bulunan işyerleri yasal düzenlemeler çerçevesinde, işyeri özelliklerine, faaliyet alanlarına ve çalışma koşullarına uygun deprem planlaması yapmalıdırlar.

İşyerleri depreme yönelik hazırlıklarını tam ve etkin olarak yaptıktan sonra deprem sırasında ve sonrasındaki müdahaleyi nasıl yapabileceklerini planlamalıdırlar. Planlarını hazırlarken, işyerlerinde Acil Durumlar Hakkındaki Yönetmelikten (2013), Binaların Yangından Korunması Hakkında Yönetmelikten (2007) ve TS EN ISO 22301, Toplumsal Güvenlik – İş Sürekliliği Yönetim Sistemleri (İSYS) Standardından yararlanabilirler. İşyerlerinin depremden etkilenme düzeylerinin en alt seviyelerde olması, faaliyetlerine en kısa zamanda geri dönmeleri ülke ekonomisine de büyük katkı sağlayacaktır. Bu katkı ülkenin ekonomik sürdürülebilirliğine de önemli destek sağlamaktadır (Akyıldız, 2020b). Deprem bilincinde olan işyerleri için, deprem öncesi planlamalarına ayıracakları bütçeler, deprem sonrası iyileştirmeye harcayacakları bütçelerinden çok daha az olacaktır (Şahin ve Üçgül, 2019). İşyerlerinin ihtiyaçları doğrultusunda, binaların güçlendirilmesi, asansör ve yangın

sensörlerinin kurulumu, iletişim ve eğitim gibi hazırlıklara bütçe ayırmaları; deprem sonrasında meydana gelebilecek bina hasarı, stok kayıpları, istihdam kayıpları gibi riskleri engelleyeceğinden ekonomik kayıp oluşmasının önüne geçmiş olacaktır.

İşyerindeki personel, teknolojik sistem, bina yapısı, acil durum planı, organizasyonel yapı bütün olarak düşünüldüğünde çok fazla değişkenin bir arada olduğu bir sistemle karşılaşmaktadır. FRAM, bir sistemin fonksiyonlarındaki değişkenliğin ve bunların etkileşiminin sistemi nasıl etkileyeceği ve sistemin başarı ile çalışmasını sürdürebilmek için ne tür önlemlerin alınmasını belirlememize yardımcı olur.

Bu çalışmada, depremin doğasından kaynaklı zaman, büyüklük, etki gibi değişkenliklerin işyerini nasıl etkileyebileceği, işyerindeki personel, ziyaretçi davranışlarının müdahale aşamasında ne derece önemli olduğu, organizasyonel yapının nasıl kurulduğu, acil durum planındaki aksaklıkların neler olabileceğini, teknolojik sistemdeki olası arızaların müdahaleyi nasıl etkileyebileceği FRAM kullanarak analiz edilmiştir.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada, işyerlerinde deprem sırasında ve sonrasında müdahale aşaması Fonksiyonel Rezonans Analiz Metodu ile incelenmesi amaçlanarak İstanbul'da bulunan bir alışveriş merkezi örnek vaka olarak seçilmiştir. Çalışmanın evreni, coğrafi ve jeolojik olarak kritik öneme sahip İstanbul'da bulunan AVM'ler, örneklem olarak ta İstanbul'da bulunan 6 kat ve 2 otopark olmak üzere yaklaşık 18.000 m²'lik bir alan üstüne kurulmuş olan bir AVM seçilmiştir.

Araştırmada AVM'nin, işyerlerinde afet ve acil durum planları kapsamında iş güvenliği uzmanı ile yapılan görüşme neticeleri, doküman analizleri ve tatbikat raporu neticesinde veriler elde edilmiş bu veriler neticesinde insan, yapı ve teknoloji davranışlarına yönelik fonksiyonlar belirlenmiştir. Mevcut durumda fonksiyonlar arası ilişkileri ortaya çıkarma amaçlı olduğundan nitel araştırma yöntemlerinden betimsel araştırma tipi benimsenerek çalışma yapılmıştır.

Çalışma kapsamında İstanbul'da bulunan AVM'nin İSG dosyası incelenmiş, acil durum planı, risk değerlendirme raporu, çalışma ortamı, organizasyonel yapısı ve teknolojik altyapı (sarsıntı ile doğalgazın otomatik kesilmesini sağlayan elektrik

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.896371

deprem vanaları, asansör deprem ve yangın sensörü, anons sistemi v.b.) verileri ile deprem sırasında ve deprem sonrasında müdahale yapısı analiz edilmiştir. Alışveriş merkezinin iş güvenliği uzmanı ile 6 kere toplamda 12 saat görüşme gerçekleştirilmiş ve gerekli bilgiler alınmıştır. İlave olarak alışveriş merkezinde yapılan deprem tatbikat değerlendirme raporundan faydalanılarak, fonksiyonel rezonans analiz metodu ile analiz edilmiştir. Modelin oluşturulması için AVM de depreme müdahale aşamasının temel fonksiyonları belirlenmiştir. Fonksiyon, genel anlamda gerekli olan eylemleri ve faaliyetleri temsil eder (Hollnagel vd., 2014). Bir teknolojik sistemin yaptıklarını ya da insanların ve teknolojik sistemin birlikte yaptıklarını ifade edebilir (Furniss vd., 2016). Elde edilen tüm bilgiler FRAM Model Visualiser Programına girilerek görselleştirilmiştir.

FRAM ile deprem sonrası müdahale sırasında işyerinin yapı, personel ve teknolojik alt yapısının davranışları bir bütün olarak incelenmiştir. Model kapsamında fonksiyonlar tanımlanmış, fonksiyonlardaki potansiyel değişkenler belirlenmiş, değişkenlerin nasıl yönetilebileceği analiz edilmiştir. Depreme müdahale aşamasında belirlenen bir fonksiyon için senaryo üretilmiş ve FRAM ile analiz edilmiştir.

Fonksiyonel Rezonans Analiz Metodu

FRAM ilk olarak 2004 yılında Erik Hollnagel tarafından ortaya konulmuştur. Hollnagel, 2012 yılında model üzerinde yeniden çalışma yaparak geliştirmiştir. FRAM, fonksiyonel değişiklikleri kullanarak sistemi anlamak için model olarak geliştirilmiş, sonrasında kaza incelemeleri ve risk analizlerinde kullanılmıştır (Kaya, Ovalı ve Öztürk, 2019; Özay, Ateş, ve Uçan, 2020).

FRAM oluşturulması dört aşamada gerçekleştirilir(Hollnagel vd.,2014);

- 1-Fonksiyonları tanımlamak
- 2-Değişkenliği belirlemek
- 3-Değişkenliği bir araya getirmek
- 4-Değişkenliği yönetmek

Hollnagel (2004), FRAM'ı sunarken değişiklikleri kabul edilebilir, çok geç, çok erken gibi tanımlarla standartlaştırmıştır. Çok geç olursa nelerle, erken olduğunda nelerle karşılaşılabileceğini analiz etmiştir.

FRAM, sistemde teknik, operasyonel, organizasyonel performanslarla beraber insanında

etkin olabileceği sosyo-teknik sistem olarak adlandırılabilen karmaşık yapının bir arada incelenmesine fırsat verir. Sosyo-teknik sistemlerin nasıl geliştiğini veya durduğunu araştırmak için kullanılabilir. FRAM ile insan, donanım, organizasyon ve dış kaynaklı etki bir arada incelenebilir. Metot beklenmeyen ve istenmeyen sonuçlara neden olan kontrol edilemeyen performans değişkenliğini artıran fonksiyonel rezonansın izlenmesi ve azaltılmasına odaklanmaktadır. Fonksiyonların nasıl birbirlerine bağlandığını ve nasıl birbirlerinin performans değişikliklerini etkilediğini ortaya koyar. Fonksiyon konfigürasyonlarının, sistemleri nasıl geliştireceğinin veya durduracağını sebeplerini araştırmak için kullanılmaktadır (Hollnagel, 2004).

Geleneksel emniyet yönetim araçları FMEA (Hata Modu ve Etkileri Analizi), FTA (Hata Ağacı Analiz), ETA (Olay Ağacı Analizi), süreci standartlaştırmaya çalışır (Hollnagel ve Hill, 2015). Bu tür araçların sistemi bir bütün olarak değerlendirme yetenekleri sınırlıdır ve bu nedenle karmaşık sistemlerin değerlendirilmesinde uygun olmadığı düşünülmektedir (Dekker, Huber, Watt, Cook, Hollnagel ve Woods 2008). İnsan, organizasyon, plan, teknolojik alt yapıyı kapsayan çok işlevlilik, sistem bileşenleri arasında bağımlılıklar yaratabilir, bu da karmaşık bir sistemin risk analizinde karmaşıklıklara yol açabilir. FRAM'ın amacı belirsizliğin olduğu değişen koşullarda sistemi fonksiyonel bileşenlere ayırarak, bileşenler arasındaki ilişkileri belirleyip ve bu ilişkilerin sistem performansı üzerindeki etkilerini araştırarak sistem işlevlerini analiz etmektir. FRAM fonksiyonlar birleştirildikten sonra, sistemin olumlu ve olumsuz işleyişini teknik performans veya insan faktörleri ayrı ayrı ele alınarak değil daha geniş olarak bir arada yani sosyo-teknik olarak analiz etmektedir (Anvarifar, Voorendt, Zevenbergen ve Thissen, 2017).

Fonksiyonel Rezonans Analiz Metodu Literatür Çalışması

FRAM, koşullar değiştikçe performans değişkenliğini anlamak ve fonksiyonlardaki değişkenliğin sistemi olumlu ya da olumsuz olarak nasıl etkilediğini, fonksiyonların değişen koşullara nasıl yanıt verdiğini anlamaya yardımcı olmaktadır. Problemsiz olan normal bir fonksiyonun diğer işlevlerdeki değişkenlikle aniden güvenli olmayan

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.896371

seviyelere nasıl ulaşır tepki verebileceğini anlamaya, yardımcı olur (Herrera ve Woltjer, 2010).

Hollnagel (2004) FRAM'ı, cerrahi sistemdeki olaylar ve deniz kazaları gibi karmaşık sistemlerde meydana gelen kazaları analiz etmenin alternatif bir yolu olarak sunmuştur. Sonrasında FRAM kullanılarak çeşitli konular analiz edilmiştir.

FRAM'ın kaza analizleri ve risk değerlendirmelerinde, kullanıldığı görülmüştür. Demiryolu, karayolu ve havayolu kazalarının incelenmesinde kullanılmıştır. Yaşanan kazalarda, kazanın sebebini bulmak yerine fonksiyonların birlikte kazaya nasıl etki ettiği araştırılmıştır. Örneğin, bir uçak kazası FRAM ile incelenmiş ve uçakların yörüngesini izlemesi, uçaklar arasındaki güvenli mesafenin korunması ve pilotlarla iletişimin öneminin bir arada nasıl incelenebileceği ortaya konulmuştur (Furniss, Curzon ve Blandford, 2016). Sosyo-teknik sistemlerde insan faktörlerinin fonksiyonları nasıl etkilediğini araştırmak için kullanılmıştır (Furniss, Curzon ve Blandford, 2016; Tian, Wu, Qibo ve Zhao, 2016).

Sağlık sektörünün çeşitli alanlarında da FRAM kullanılmıştır. Örneğin, yeni doğan yoğun bakım ünitelerinde ilaç uygulama süreci, hemşire, doktor, diğer hastane personeli, yeni doğan, elektronik ilaç sipariş sistemi, eczaneler, protokol, yönergeler ve personel davranışlarının birlikte incelenmesine olanak sağlamıştır (Kaya, Ovalı ve Öztürk, 2019). 2017 yılında sağlık sektöründe yapılan diğer bir

çalışmada ise çocuklara uygulanan diş tedavisi oluşan sırasında diş çürüklerini önlemek için florür vernik uygulaması analizinde FRAM kullanılmıştır (Ross, Sherriff, Kidd, Gnich, Anderson, Deas ve Macpherson, 2018).

Karayollarında otomatik sürüş tekniğinin proaktif olarak risk ve güvenliğini değerlendirme çalışmasında FRAM'dan faydalanılmıştır (Grabbe, Kellnberger, Aydın ve Bengler, 2020).

Hollanda'da sel taşkınlarını önleme için yapılabilecek duvarların alternatif bir işlev ihtiyacını karşılamasının nasıl olabileceği konusu incelenmiştir. Taşkın koruması yapılırken ihtiyaç olan otoparkın yapılmasının birbirlerini nasıl etkileyeceği, olumlu ve olumsuz yönleri FRAM ile analiz edilmiştir (Anvarifar, Voorendt, Zevenbergen ve Thissen, 2017).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmanın ilk bölümünde deprem anında ve sonrasında; teknik sistem, insan davranışları ve acil durum planı müdahale aşaması bir bütün olarak düşünülmüş ve 15 adet ana fonksiyon belirlenmiştir. Her bir fonksiyon eylem durum cümleleri şeklinde açıklanmıştır.

Tablo 1'de gösterildiği şekilde fonksiyonel rezonans analiz metodu çerçevesinde her bir fonksiyon altı yönü ile karakterize edilmiştir. Her bir ana fonksiyon F harfi ile gösterilmiş ve numaralandırılmıştır.

Tablo 1. Deprem sonrası müdahale planının FRAM analiz fonksiyonları

No	Fonksiyon	Girdi	Çıktı	Ön koşul	Kaynak	Kontrol	Zaman
F1	Deprem oldu		Çök- kapan- tutun hareketi yapıldı Deprem sensörü devreye girdi	Deprem ve ilk yardım çantaları hazırlanmıştır			
F2	Çök- kapan- tutun hareketi yapıldı	Deprem oldu	Kriz masası oluşturuldu	Eğitim verilmiştir		Acil durum planına uyuldu	Sarsıntı devam ediyor
F3	Deprem sensörü devreye girdi	Deprem oldu	Doğalgaz hattı otomatik kapandı Anons sistemi devreye girdi Asansörler en yakın kata giderek kapılarını açtı		Otomasyon tanımı yapıldı	Acil durum planına uyuldu	
F4	Doğalgaz hattı otomatik kapandı	Deprem sensörü devreye girdi			Otomasyon tanımı yapıldı		
F5	Anons sistemi devreye girdi	Deprem sensörü devreye girdi	Tahliye başladı Özel politika gerektiren gurupların		Sesli ve uyarı cihazları için kurulum yapılmıştı.		

			refakatçı eşliğinde tahliyesi yapıldı				
F6	Asansörler en yakın kata giderek kapılarını açtı	Deprem sensörü devreye girdi			Asansöre gerekli tanımlama yapılmıştı		
F7	Tahliye başladı	Anons sistemi devreye girdi	Toplanma alanına gidildi	Tatbikat yapıldı	Acil durum aydınlatma ve yönlendirmeler tesis edilmişti	Kaçış yolları kullanıldı	Sarsıntı bitti
			Ekipler her bölümün boşaldığını kontrol etti				
			Özel politika gerektiren grupların refakatçı eşliğinde tahliyesi yapıldı				
F8	Özel politika gerektiren grupların refakatçı eşliğinde tahliyesi yapıldı	Anons sistemi devreye girdi	Toplanma alanına gidildi		Acil durum aydınlatma ve yönlendirmeler tesis edilmişti	Acil durum planında refakatçiler görevlendirilmişti	Sarsıntı bitti
		Tahliye başladı				Kaçış yolları kullanıldı	
F9	Ekipler her bölümün boşaldığını kontrol etti		Giriş - çıkışın engellenmesi için alan kapatıldı	Tahliye başladı.		Kontrol edilen alanlara güvenlik şeridi çekildi	
			Toplanma alanında sayım yapıldı				
F10	Toplanma alanına gidildi	Tahliye başladı	Toplanma alanında sayım yapıldı	Toplanma alanı daha önce belirlenmişti.		Kaçış yolları kullanıldı	
		Özel politika gerektiren grupların refakatçı eşliğinde tahliyesi yapıldı	Acil durum yöneticisi genel durum ile ilgili açıklama yaptı				
F11	Kriz masası oluşturuldu	Acil durum planına uyuldu	Hasar tespit çalışmaları başladı				Sarsıntı bitti
F12	Toplanma alanında sayım yapıldı	Toplanma alanına gidildi	Acil durum yöneticisi genel durum ile ilgili açıklama yaptı		Alanda kaç çalışana olduğuna dair liste temin edildi.		Ekipler her bölümün boşaldığını kontrol etti
			Giriş - çıkışın engellenmesi için alan kapatıldı				
F13	Hasar tespit çalışmaları başladı	Kriz masası oluşturuldu.	Giriş - çıkışın engellenmesi için alan kapatıldı	Hasar tespit ekibi daha önce belirlendi ve eğitimi verildi			
F14	Giriş - çıkışın engellenmesi için alan kapatıldı	Toplanma alanında sayım yapıldı	Acil durum yöneticisi genel durum ile ilgili açıklama yaptı	Ekipler her bölümün boşaldığını kontrol etti			
		Hasar tespit çalışmaları başladı					
F15	Acil durum yöneticisi (ADY) genel durum ile	Toplanma alanında sayım yapıldı		Toplanma alanına gidildi		Acil durum planı	

	ilgili açıklama yaptı.	Giriş - çıkışın engellenmesi için alan kapatıldı					
--	------------------------	--	--	--	--	--	--

İkinci bölümde, her bir fonksiyonun değişkenlikleri belirlenmiştir. Her bir değişken fonksiyon numarasının yanına değişkeni temsilen D harfi konularak numaralandırılmıştır. Tablo 2’de her bir fonksiyonun değişkenlikleri gösterilerek,

değişkenlikler ile ilgili kısa açıklamalar yapılmıştır. Bu çalışmada depremin doğasından kaynaklı ortaya çıkabilecek durumlara göre uyarlanmıştır.

Tablo 2. Fonksiyonların değişkenlikleri

Fonksiyon No	Fonksiyon	Değişkenlik No	Değişkenlik	Açıklama
F1	Deprem oldu	F1D1	Gündüz oldu	AVM de ziyaretçiler ve personel var. Kişi sayısı maksimum seviyede.
		F1D2	Gece oldu	AVM de vardiyalı çalışanlar ve sinema saatleri içerisinde ise ilaveten sinemaya gelenler var.
		F1D3	Büyüklüğü 4 ten az olduğundan hissedilmedi.	Müdahale gerektirmez.
		F1D4	Büyüklüğü 4 -5 arasında oldu, korkuya neden oldu.	Müdahale yapılır.
		F1D5	Büyüklüğü 5 ten fazla olan deprem hasara, yaralanmalara, can ve mal kaybına neden oldu.	Müdahale yapıldı. Dış yardım kaynaklarına haber verildi. Arama- kurtarma çalışmaları önem kazandı.
F2	Çök-kapan-tutun hareketi yapıldı	F2D1	Alandaki herkes hareketi yaptı	Olması gereken.
		F2D2	Panik yaparak hareketi yapmadan dışarı çıkmak isteyen kişiler oldu	Yaralanmalara sebebiyet verebilir. İlk yardım ekiplerinin müdahalesi gerekebilir.
		F2D3	Ziyaretçilerden çök-kapan-tutun hareketi hakkında bilgisi olmayanlar bazıları bilgileri olmadığı için hareketi yapmadılar	Yaralanmalara sebebiyet verebilir. İlk yardım ekiplerinin müdahalesi gerekebilir.
F3	Deprem sensörü devreye girdi	F3D1	Sensör devreye girdi ve tüm aşamalar sırayla yerine getirildi.	Olması gereken
		F3D2	Sistemsel arıza olduğundan deprem sensörü devreye girmedi.	Teknik ekip, deprem sensörü devreye girdiğinde gerçekleştirilecek adımları manuel olarak gerçekleştirmeli.
F4	Doğalgaz hattı otomatik kapandı	F4D1	Doğalgaz otomatik kesildi	Olması gereken
		F4D2	Sistemsel arıza olduğundan doğalgaz hattı kesilmedi.	Teknik personel doğalgaz hattını manuel olarak kapatmalı.

F5	Anons sistemi devreye girdi	F5D1	Anons sistemi devreye girdi.	Olması gereken
		F5D2	Sistemsel arıza olduğundan anons yapılmadı.	Acil durum planına belirlenen görevlere göre bağırarak ya da telsiz, megafon v.b araçlarla haberleşme sağlanır.
F6	Asansörler en yakın kata giderek kapılarını açtı	F6D1	Asansörler kendilerine en yakın kata giderek kapılarını açarlar.	Olması gereken
		F6D2	Sistemsel arıza olur ve asansörler çalışmaya devam eder.	Teknik personel manuel olarak müdahale etmelidir.
F7	Tahliye başladı	F7D1	Acil çıkış yolları kullanılarak, afet acil durum planına uygun tahliye gerçekleşti.	Olması gereken
		F7D2	İnsanlar panik yaptığından kargaşa çıktı ve tahliye geç yapıldı.	Tahliye geç olursa, içerideki kişiler ikincil afetle karşılaşabilir.
		F7D3	Acil çıkış yolları kullanılmadan tahliye olmak isteyen kişiler oldu.	Acil çıkış yollarının kullanılması kritik öneme sahiptir. Aksi durumda kargaşa, kaybolma, toplanma alanında sayımı geciktirme gibi durumlarla karşılaşılabilir.
F8	Özel politika gerektiren gurupların refakatçi eşliğinde tahliyesi yapıldı	F8D1	Refakatçi eşliğinde tahliyeler gerçekleşti.	Olması gereken
		F8D2	Refakatçılar deprem anında alanda olmadıklarından ilgili kişilerin tahliyesinde aksaklıklar oldu.	Acil durum ekiplerinin yedeklerinin planlandığı gibi refakatçılarında yedeği planlanmalıdır.
		F8D3	Refakatçi panik yaparak yardımcı görevini unuttur, ilgili kişi alanda kalır.	Tahliye esnasında diğer personeller yardımı ile tahliye gerçekleştirilmezse, kişi sayımına kadar alanda mahsur kalabilir.
F9	Ekipler her katın boşaldığını kontrol etti	F9D1	Ekipler tüm bölümleri kontrol etti ve her yerin boşaldığına emin oldular.	Olması gereken
		F9D2	Ekiplerden bazıları görevli oldukları alanın boş olduğunu kontrol etmediler.	Tahliye olamayan, yaralanan insan olabilir.
		F9D3	Bölümlerden birinde tahliye olamayan insana rastlanmıştır.	Telsiz ile yardım talep edilmelidir.
		F9D4	Ekip üyeleri kontrol etmesine rağmen panikten fark edemedikleri kişiler içeride kalmış olabilir.	Sayım anında fark edilene kadar, tahliye olamayan kişi için tehlike olabilir.
F10	Toplanma alanına gidildi	F10D1	Tahliye olan her kişi acil çıkış yollarını kullanarak toplanma alanına gider.	Olması gereken
		F10D2	Personelden, kimseye haber vermeden toplanma alanına gitmeyip direk alandan ayrılan olabilir.	Herkes önce toplanma alanına gitmeli, akabinde yöneticisine bildirerek alandan ayrılmalıdır. Aksi durumda alana girilerek kendisi tekrar aranmaya çalışılacağından tehlikeye sebep olabilir.
F11	Kriz masası oluşturuldu	F11D1	Acil durum planında daha önce belirtildiği şekilde kriz masası oluşturulur.	Olması gereken

		F11D2	Panik yaşandığından kriz masası oluşturulmaz	Yapılması planlanan her şey, masa oluşturulmadığından düzensizleşir.
F12	Toplanma alanında sayım yapıldı	F12D1	Güvenlik ya da ilgili kişiden deprem anında içerde bulunan personel sayısı ve listesi temin edilerek sayım, zamanında yapıldı	Olması gereken
		F12D2	Sayım eksik kişi olduğu tespit edildi.	Hemen eksi kişinin nerede olabileceği saptanarak, arama kurtarma ekibi ilgili alana yönlendirilir.
F13	Hasar tespit çalışmaları başladı	F13D1	Hasar tespit ekibi, ekip lideri ile birlikte çalışmalara başlar.	Olması gereken
		F13D2	Hasar tespit çalışmalarının başlaması gecikir.	İş yaşamının ivedilikle normale dönmesi için hasar tespit çalışmalarının zamanında yapılması ekonomi ve sürdürülebilirlik açısından önemlidir.
F14	Giriş- çıkışın engellenmesi için alan kapatıldı	F14D1	Kapalı alanlarda kimsenin kalmadığına emin olunduktan sonra koruma ekibi ve kriz yöneticisi tarafından alan kapatılır, giriş çıkış önlenir.	Olması gereken
		F14D2	Alan kapatılmadığından daha sonradan herhangi bir sebeple içeri giren kişi için hayati risk oluşabilir.	İçeride kimsenin kalmadığına emin olunarak alanın kapatılması hayati önemlidir.
		F14D3	Alan kapatılır, ancak içeride insan kalmış olabilir.	Bölgelerde kimsenin kalmadığına emin olunmadığında ve toplanma alanında sayımın güvenli yapılmadığında oluşabilir.
F15	Acil durum yöneticisi (ADY) genel durum ile ilgili açıklama yaptı.	F15D1	Acil durum yöneticisi genel bilgileri de toplayarak yaşanan durum ile ilgili toplanma alanında bulunan herkese bilgi verir, basına da gerekli açıklama yapılır.	Olması gereken
		F15D2	Acil durum yöneticisi bilgi vermez.	Alanda toplanan kişiler bilgi alamadığından kargaşa yaşanabilir.

Üçüncü adımda fonksiyonlar arasındaki potansiyel bağlantılar incelenmiştir. FRAM Visualiser programı ile bu bağlantılar Şekil 1'deki gibi görselleştirilmiştir. Bu adımda hangi fonksiyondaki potansiyel değişikliğin hangi fonksiyonu etkileyebileceği ortaya konulmaktadır. Örneğin F7'nin çıktısı F8, F9, F10'un bir girdisi olduğundan F7'de olabilecek değişkenlikler bu fonksiyonları da etkileyecektir. Alınacak önlemler, tüm fonksiyonlar göz önünde bulundurularak belirlenmelidir. Fonksiyonların oluşturulması sırasında olabilecek herhangi bir eksiklik

fonksiyonların birleşmemesine ve sistemin kurulamamasına neden olmaktadır.

Dördüncü adımda ne zaman, ne büyüklükte ve ne şiddette olacağını bilemediğimiz depremin meydana gelmesi sonrası müdahale aşamasındaki riskleri belirlemek ve süreci iyileştirmek için önerilerde bulunulmuştur. AVM'nin deprem tatbikat raporu, İSG dosyası (acil durum planı, kat tahliye planları, yangın söndürme ekipmanlarının yerlerini gösteren krokiler, saha gözlem raporları) incelenmiş, saha gözlemi yapılmış ve AVM'nin iş güvenliği

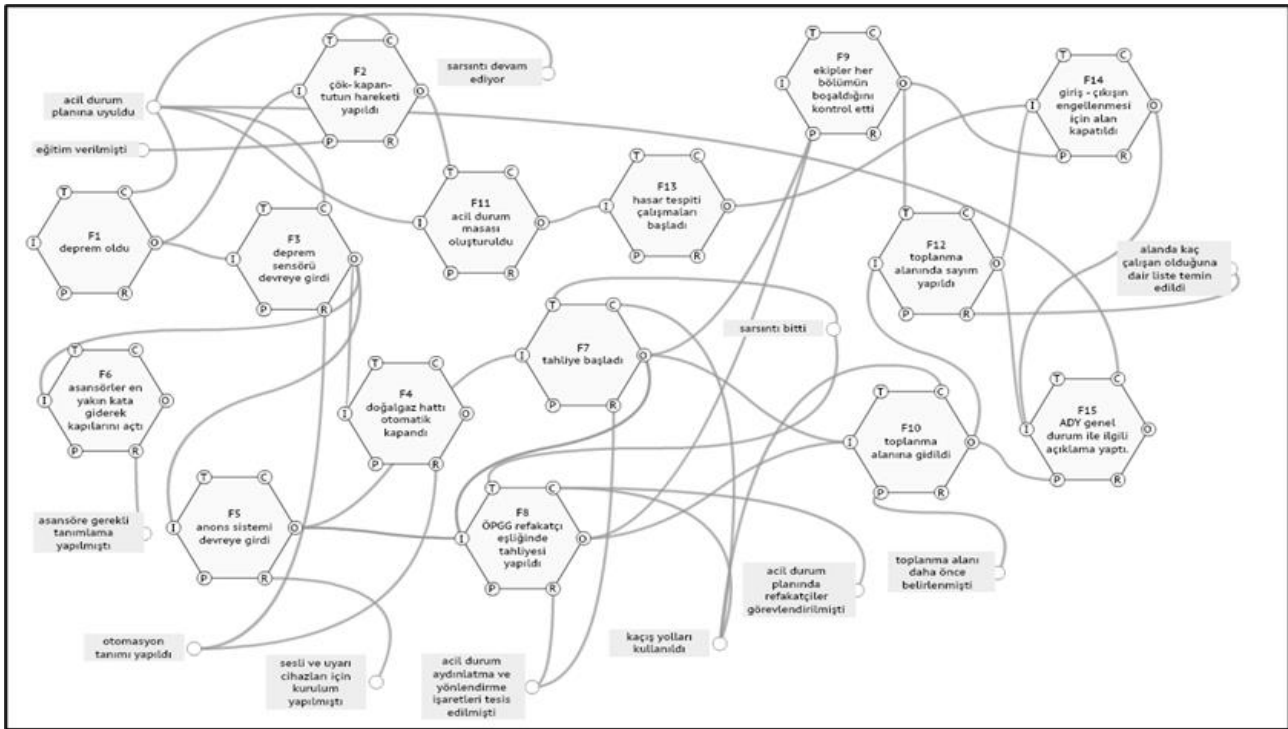
Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.896371

uzmanı ile görüşülmüştür. Yapılan öneriler tüm bu çalışmaların neticesinde ortaya çıkarılmıştır.

Deprem sonrası tahliye aşaması için bir deprem senaryosu oluşturulmuştur ve detayları Tablo 3’de gösterilmiştir. Senaryoda depreme müdahale aşamasının önemli bir bölümünü içeren tahliye kısmı analiz edilmiştir. Analiz, deprem öncesinde yapılması gereken hazırlıkların tam yapıldığı düşünülerek yapılmıştır. Tahliyenin hangi yollardan, ne kadar süre içerisinde yapılması gerektiği depremin ikincil afetlerinden korunmak açısından önemlidir. Senaryonun sahip olabileceği değişkenliklerin nasıl yönetilebileceği müdahale planında önceden

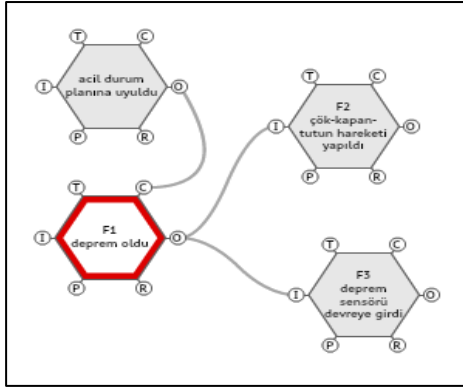
cevaplanmalıdır. Tahliye konusu Tablo 1’de fonksiyon 7 olarak tanımlanmıştır. Tablo 2’de senaryonun sahip olabileceği değişkenlikler Tablo 1’de belirtilen F8, F9, F10, F11, F12, F13, F14, F15 fonksiyonlarını da etkisi altına alacaktır. Müdahale planlarının bunun gibi senaryoların düşünülerek yapılmasının önemli olduğu analiz edilmiştir.

Çalışma kapsamında belirlenen her bir fonksiyonun FRAM özelliği gereği mevcut olan altı yönünden var olanlar, fonksiyonların birbirleri ile bağlantıları, her bir fonksiyonun kendinin ya da özelliklerinin sahip olduğu değişkenler ve bu değişkenliklerin yönetimi aşağıda tartışılmıştır.



Şekil 1. FRAM görseli

“F1- Deprem oldu” fonksiyonunun analizi: Şekil 2’de görüldüğü gibi F1 fonksiyonunun, F2- ve F3 olmak üzere 2 çıktısı bulunmaktadır. F1 fonksiyonunun 5 adet değişkeni olabilir. Depremin hangi saatte olacağı bilinmemektedir. F1D1- gündüz olabilir. AVM gündüz saatlerinde yoğun ziyaretçiye sahip olduğundan, içeride bulunan kişi sayısı fazla olacaktır. Bu durum, “F7” tahliyenin gerçekleşmesini, “F9” ekiplerin alanların boşaldığını kontrol etmesini, “F10” toplanma alanında yapılacak işlemlerini etkileyecektir.



Şekil 2. F1 fonksiyonu FRAM görseli

F1D2- deprem gece saatlerinde olabilir. Bu değişkene göre depremin, sinemaların gece seansları sırasında olduğu düşünülürse, AVM gece vardiyasında çalışan personel haricinde, sınırlı sayıda ziyaretçi de olacağından müdahale buna göre yapılmalıdır. Depremin büyüklüğü de F1 fonksiyonun değişkenleri arasındadır. F1D3-

depremin büyüklüğü 4Mw den daha az olduğunda insanlar depremi hissedemeyecektir ve binada hasar olmayacaktır. Deprem sensörü devreye girmeyecektir. F1D4- depremin büyüklüğü 4-5 Mw arasında olduğunda, AVM de hasara sebebiyet vermez ancak içeride bulunan insanlar tarafından hissedilebileceğinden paniğe neden olabilir. Bu durumda acil durum aydınlatma ve yönlendirme işaretlerinin etkin olması önemlidir. İçeride bulunan insanlar, acil çıkış yollarını rahatlıkla takip edebilmelidirler. Bütün kapıların kilit mekanizmalarının devre dışı kalması büyük ölçüde önemlidir. Aksi durumda depremin yıkıcı ve hasar verici bir etkisinin olmamasına rağmen, kapıların açılmamasından kaynaklı panik ve kargaşa yaralanmalara hatta ölüme neden olabilir. F1D5 – deprem hasara sebep olacak büyüklükte olduğunda etkin müdahale planının ivedilikle devreye girmesi hayati öneme sahiptir.

Tablo 3. Deprem sonrası tahliye aşaması için örnek senaryo

Senaryo	Değişkenlik	Değişkenliğin Etkisi
Çarşamba günü saat 21.50'de 6.5 büyüklüğünde deprem gerçekleşti. AVM saat 22.00 de ziyarete kapatıldığı için AVM içerisinde sayılı ziyaretçi vardı. Mağazaların, faaliyette olan firmaların ve AVM'nin kendi personeli, kapama hazırlıkları yapıyordu. Sarsıntı boyunca çök- kapan- tutun hareketi yapıldı. Sarsıntı bittikten sonra tahliye başladı.	Erken tahliye yapmak isteyen kişiler oldu	Toplanma alanına gidildi
	Tahliye zamanında yapıldı	
	Tahliye geç yapıldı	
	Tahliye esnasında kargaşa meydana geldiği için yaralanma meydana geldi	
	Tahliye esnasında kaçış yolları kullanıldı	
	Tahliye esnasında kaçış yollarını kullanmayan kişiler oldu	
	Tahliye esnasında asansörlere ve yürüyen merdivenlere yönelen kişiler oldu	
Tahliye esnasında 1 tane acil durum kapısı açılmadı		
Toplanma alanında sayım yapıldı	Sayım yapıldı ve tamamlandı.	Acil durum yöneticisi toplanma alanında bulunan kişilere durum ile ilgili bilgilendirme açıklaması yaptı.
	Sayım esnasında eksik kişi olduğu tespit edildi.	

“F2- Çök- kapan- tutun hareketi yapıldı” fonksiyonunun analizi: Sarsıntı boyunca çök-kapan- tutun hareketinin nasıl ve neden yapılacağı, deprem olduğunda sarsıntı boyunca yapılması (bu

özellik F2 fonksiyonunun “zaman” yönüdür) gerektiği eğitimlerinin tüm personele daha önceden verilmiş olması (bu özellik F2 fonksiyonunun “önkoşul” yönüdür) deprem tatbikatlarında bu

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.896371

durumun gözlenmesi önemlidir. İnsanlar çök- kapan- tutun hareketini yapmadan direkt dışarı çıkmak isteyebilirler. F2D2 değişkenine bağlı olarak yaralanmalar hatta ölümler meydana gelebilir. Ekipler iletişim halinde olmalıdırlar ve ihtiyaç durumunda ilkyardım ekiplerine durumu bildirmelidirler. Sarsıntı bittiğinde çök- kapan- tutun hareketinin akabinde, acil durum planına uyularak, F2 fonksiyonunun çıktı özelliği ile F11 fonksiyonu yerine getirilmelidir.

“F3- Deprem sensörü devreye girdi” fonksiyonunun analizi: TSE Standardında belirtilen ivme değerlerinde ki sarsıntılarda, deprem hareketi algılanarak deprem sensörü devreye girer. Bu fonksiyonun sonucunda “F4-Doğalgazı hattı otomatik olarak kesilir”, elektrik tesisatı devre dışı kalır, “F5- Anons sistemi devreye girer” ve “F6- asansörler kendilerine en yakın kata giderek durur ve kapıları açık vaziyette beklerler”.

F3 fonksiyonunun kaynak yönü “Otomasyon tanımının yapılması”dır. “Acil durum planına uyulması” F3 fonksiyonunun kontrol özelliğidir. F2D2 de belirtildiği gibi sistemsel arıza meydana gelebilir ve deprem sensörü otomatik olarak devreye girmeyebilir. Bu durum, F4, F5, F6 fonksiyonlarının da devreye girmemesini tetikleyebilir. F3’de meydana gelebilecek arıza, güvenlik odasındaki ekrana yansyacağından, ilgili personelin teknik ekip ile iletişime geçerek, teknik ekibin deprem sensörünü manuel olarak devreye sokması sağlanmalıdır. F3D2 değişkenine ivedilikle cevap verilmesi, gaz sızıntısı, yangın, patlama, asansörde kalma gibi afetlerin yaşanmasını önleyecektir.

“F4- Doğalgaz hattı otomatik kapandı” fonksiyonunun analizi: F4 fonksiyonunun kaynak özelliği “Otomasyon tanımının yapılması”dır. F4D2 sistemsel arıza olursa doğalgaz hattı otomatik kesilmeyebilir. Bu durum gaz kaçağına, patlamalara, yangın gibi depremin ikincil afetlere yol açmasına sebebiyet verebilir. Teknik ekip manuel olarak hattı kesmelidir. Teknik ekibe bu konuda eğitim verilmelidir.

“F5- Anons sistemi devreye girdi” fonksiyonunun analizi: Binaların Yangından Korunması Hakkında Yönetmeliği’nin (2007) 81. Maddesinin 5. fıkrasında anons sisteminin en az 75 dB(A) ve en çok 120 dB(A) ses seviyesinde olması, aynı maddenin 7(b) fıkrasında da alışveriş merkezlerinde anons sistemi kurulmasının mecbur olduğu belirtilmiştir. Kanun kapsamında “Sesli ve

uyarı cihazları için kurulum yapılmıştı”, F5 fonksiyonunun kaynak özelliğidir. Anons sonrası “F7- Tahliyenin başlaması” ve “F8- Özel politika gerektiren grupların refakatçı eşliğinde tahliye dâhil olması “F5 fonksiyonunun çıktı özellikleridir. F5D2’de belirtildiği gibi sistemsel bir arıza olup anons sistemi devreye girmez ise, tahliye gecikebilir. Tahliyenin en kısa sürede yapılması hayati önem taşımaktadır. Anons sistemi devreye girmediğinde megafon, düdük ya da insan sesi ile bağırarak uyarılması gerekecektir. Megafon, telsiz gibi manuel ekipmanların bulundurulması önerilir.

“F6- Asansörler en yakın kata giderek kapılarını açtı” fonksiyonunun analizi: Binaların Yangından Korunması Hakkında Yönetmeliği’nin (2007) 62. Maddesinin 5(c) fıkrasında asansörlerin deprem sensöründen uyarı alarak deprem sırasında durabileceği en yakın kata gidip, kapılarını açıp, hareket etmeyecek tertibat ve programa sahip olması gerektiği belirtilmiştir. “Asansöre gerekli tanımlamanın yapılması” F6 fonksiyonunun kaynak özelliğidir. AVM nin tüm bölümlerinden duyulabilir ve herkes tarafından anlaşılabilir anons sistemi kurulması önemlidir.F6D2 – Sistemsel arıza olur ve deprem anında asansör çalışmaya devam edebilir. Deprem etkisi ile paniğe kapılan insanlar asansörlere yönelebilirler. Bu tehlikeli davranış yaralanmalara ve hayati risklere sebebiyet verebilir.

“F7- Tahliye başladı” fonksiyonunun analizi: Tahliyenin, tahliye planına uyarak, kaçış yolları kullanılarak, panik yapmadan düzenli bir şekilde ve en önemlisi hızlı yapılması hayati önem taşımaktadır. Panik sebebiyle ya da acil çıkış yolları harici tahliye yapılmak istenmesi tahliyeyi geciktirecektir. Tahliyesi geciken kişiler deprem sonrası yangın, patlama gibi ikincil afetlerle karşılaşabilirler. F7D2 olarak belirttiğimiz değişkenlik nedeniyle tahliyesi geciken kişiler depremin sebep olacağı ikincil afetlerle karşılaşabilirler. Tahliyenin hızlı ve sistematik yapılması önemlidir. Bu konuda yardımcı olabilecek etkenler; aydınlatma ve yönlendirme işaretlerinin olması, kaçış yollarının boş olması, acil çıkış kapılarının kolaylıkla açılabilmesi, tahliye ekibinin etkin olmasıdır. F7D3- Acil çıkış yolları kullanılmadan tahliye olmak isteyen kişiler olduğunda toplanma alanına geç gidilebilir ya da bu durum yaralanma gibi olumsuz sonuçlara yol açacaktır. AVM büyük bir alan olduğundan tahliye esnasında alanın tamamının boşaltılmasında görev sorumluluğu büyük önem taşımaktadır. Tahliye

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.896371

esnasında, kayıp kişiler, hastaneye sevk edilen kişiler, bilgileri, durumları ile ilgili bir prosedür geliştirilmelidir.

“F8- Özel politika gerektiren grupların refakatçi eşliğinde tahliyesi yapıldı” fonksiyonunun analizi: Afet ve acil durumlarda engelli, gebe, emziren, yaşlı çalışanlar gibi özel politika gerektiren grupların tahliyesi refakatçi eşliğinde yapılmalıdır. Acil durum planında refakatçilerin ve yedeklerinin belirlenmesi ve eşleşmenin kendilerine bildirilmesi önemlidir. F8D2 olarak belirttiğimiz bu değişkenliği önlemek için refakatçilerin yedeklerinin belirlenmesi ve personelin iş planı belirlenirken refakatçi ya da yedeğinin AVM içerisinde olmasına dikkat edilmelidir. Refakatçiler belirlenirken tahliye sandalyelerini kullanma eğitimlerini almış olmalarına özen gösterilmelidir.

“F9- Ekipler her bölümün boşaldığını kontrol etti” fonksiyonunun analizi: Tahliye başladıktan sonra kat görevlileri boşalan alanları kontrol ederek kimsenin kalmadığına emin olmalıdırlar. Her bölümün boşaldığının kontrol edilmesi F9’un çıktısı yönünde olan “F12- Toplanma alanında sayım yapıldı” fonksiyonunun ve “F14-Giriş- çıkışın engellenmesi için alan kapatıldı” iki fonksiyonun sağlıklı ve hızlı yapılmasına neden olacaktır. F9 fonksiyonunun değişkenleri olabilir. Ekip üyelerinden bazı kişiler panik yaparak sorumlu oldukları alanın boş olduğunu kontrol etmeyebilirler (F9D2) ya da kontrol ettiklerini düşündükleri alanda tahliye olamayan kişi olduğunu fark edemeyebilirler (F9D4). Bu iki değişken F12 fonksiyonu olarak tanımladığımız toplanma alanında sayım anında eksik çıkmasıyla fark edileceği gibi fark edilemeye de bilir. Fark edildiğinde eksik kişinin yerinin belirlenmesi, arama- kurtarma ekibinin ilgili alana yönlendirilmesi faaliyetleri için zaman harcanması söz konusu olacaktır.

“F10- Toplanma alanına gidildi” fonksiyonunun analizi: AVM’de biri ön tarafta diğeri arka tarafta olmak üzere iki adet toplanma alanı bulunmaktadır. Toplanma alanlarının daha önce belirlenmesi F10 fonksiyonunun önkoşul yönüdür. Tahliyede kaçış yolları kullanılması, hızlı ve güvenli olarak toplanma alanına çıkılmasını sağlayacaktır. Kaçış yollarının kullanılması, F10 fonksiyonunun kontrol yönüdür. Kaçış koridorlarında hangi toplanma bölgesine gidileceği ile ilgili bilgilendirme levhaları asılmalıdır. Tahliye ekibi, F10 fonksiyonun

çıktı yönü olan F12 fonksiyonu olarak belirttiğimiz toplanma alanında sayım işlemini gerçekleştirir.

“F11- Kriz masası oluşturulmalı” fonksiyonunun analizi: Deprem olduğunda, sarsıntı biter bitmez kriz masası oluşturulmalı, müdahale çalışmaları için organizasyon yapılmalıdır. Acil durum ekipleri bu masaya bağlı kalarak ve sürekli iletişimde kalarak görevlerini yerine getirmelidirler. Acil durum yöneticisi depreme müdahale çalışmalarının bütününden sorumludur ve acil durum ekipleri arasındaki koordinasyonu sağlamalıdır. Acil durum yöneticisi ile koordineli olarak güvenlik ekibi de dış kurumlardan yardım talep edebilir. Güvenlik ekibi, itfaiye, emniyet ekipleri, sağlık ekiplerini çağırarak karşılanmalarında ve otopark, ofis vb. katlara ulaşımında destek olmalıdır. Acil durum yöneticisi hasar tespit ekiplerini ilgili alanlara yönlendirmelidir. Yönetici acil durum planındaki basın açıklaması şartlarına uyarak basına da bilgi vermekle sorumludur. Deprem olduğunda F11D2 değişkeninde belirtildiği gibi panik yaşanabilir ve kriz masası kurulmayabilir. F11 fonksiyonunda yaşanacak herhangi bir sorun, müdahale adımlarının doğru ilerlememesine neden olacaktır. Yaşanacak karışıklık ve kargaşa depremin vereceği hasardan daha fazla olmasına sebep olacaktır.

“F12- Toplanma alanında sayım yapıldı” fonksiyonunun analizi: F12 fonksiyonunda önemli olan doğru listenin ivedilikle temin edilmesidir. Liste, F12 fonksiyonunun kaynak yönüdür. Toplanma yerine gelindiğinde AVM içerisindeki, mağaza ve diğer kiracılar da dâhil olmak üzere tüm personelin sayım listelerine ivedilikle ulaşılması kritik öneme sahiptir. Listelerde personelin iletişim bilgileri, kan grupları, ulaşılacak aile fertlerinin iletişim bilgilerinin de bulunması önemlidir. Bu listelerin kimden nasıl temin edileceği, hangi bilgisayar programından çıkarılabileceği, planlanmalıdır.

“F13- Hasar tespit çalışmaları başladı” fonksiyonunun analizi: Kriz masasının yönlendirmesi ile hasar tespit çalışmaları başlar. F13 fonksiyonu, F11 fonksiyonunun “çıktı” yönüdür. Destek ekip olarak kurulan hasar tespit ekibi, raporunu acil durum yöneticisine iletir. Depreme müdahale sonrası, hasar tespit raporuna göre iyileştirme çalışmaları başlar. F13D2- Hasar tespit çalışmalarının geç başlaması AVM’de hasar gören yerlerin iyileştirme çalışmalarının gecikmesine neden olacaktır. Bu gecikme AVM’nin tekrar faaliyete

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.896371

geçmesini engelleyeceğinden, iş kaybı, iş gücü kaybı dolayısıyla ekonomik kayıp meydana getirecektir.

“F14- Giriş- çıkışın engellenmesi için alan kapatılır” fonksiyonunun analizi: Hasar tespit çalışmaları yapıldıktan sonra depremin ikincil afetlerini yaşamamak için giriş- çıkışları engellemek üzere AVM geçici süre kapatılır. F14 fonksiyonu, F13 fonksiyonunun çıktı yönüdür. Alanın kapatılabilmesi için ekipler tarafından bölümlerin tamamen tahliye edildiğini teyit etmeleri gerekir. Bu sebeple, F9 fonksiyonu, F14 fonksiyonunun önkoşul yönüdür. Alanların boşaldığının teyidine rağmen F14D3 değişkeninde ki gibi alanda tahliye olamayan kişi kalmış ise, AVM içerisine kilitlenmiş olacaktır. Ya da F14D2 değişkeni ile adlandırdığımız içeriden eşya almak gibi herhangi bir sebeple alanın kapatılmasına rağmen içeri giren bir kişi olabilir. Her iki değişkende de depremin ikincil afetleri ile karşılaşılma ihtimali vardır. F14D3 değişkeninde arama- kurtarma ekibine muhtaç kimse olması da muhtemeldir.

“F15- Acil durum yöneticisi genel durum ile ilgili açıklama yaptı” fonksiyonunun analizi: Acil durum planında hazırlandığı formatta (F15 fonksiyonun kontrol yönüdür) toplanma alanında bulunan kişilere ve basına açıklama yapılmalıdır. Deprem yaşanması halinde çalışanların, izinli personel ve ailelerinin bilgilendirilmeleri için prosedür geliştirilmelidir. Basına sunulacak her tür bilginin (ilgili tüm tarafların) olası senaryolara göre ön taslak metinleri hazırda bulunmalıdır. Taslaklar, basın ve sosyal medya yönetiminin iyi yapılabilmesi adına kolaylık sağlayacaktır. Toplanma alanında bulunan kişilere açıklama yapılması alandaki kişilerin durumdan haberdar olmalarını, düzeni ve bundan sonraki süreçte yapmaları gerekenleri öğrenmelerini sağlar. Yöneticinin bilgi vermemesi F15D2 alanda kargaşaya ve paniğe sebebiyet verecektir.

SONUÇ

Bu çalışma neticesinde insan faktörünün de dâhil olduğu deprem sonrası müdahale sırasındaki aktivitelerde performans değişkenliklerinin yaşanabileceği ve bu değişkenliklerin müdahale planını değiştirebileceği ortaya çıkmıştır. Depremin kendisinden kaynaklı değişkenlikler, mevcut müdahale planını etkisiz hale getirebileceği gibi yetersiz de bırakabilir. FRAM, değişkenliklerin depreme müdahale planında hayati öneme sahip

olduğunu ortaya koymuştur. Bu çalışma FRAM'ın depreme müdahale aşamasını iyileştirmek için kullanıldığı ilk çalışmadır. Çalışma kapsamında deprem ile ilgili senaryo üretilerek FRAM ile deprem sonrası müdahale süreci analiz edildiğinde, değişkenliklerin diğer fonksiyonları da etkisi altına alabileceği bu sebeple değişkenliklerin etkin planlama ile yönetilmesinin önemi sonucuna varılmıştır.

Kadioğlu (2011) afet planlamasında, afetin meydana geldiği yerden ulusal seviyeye kadar, operasyonel, taktik ve stratejik olarak üç seviyede değerlendirmektedir. Bu seviyelerde temel olarak planlar arası bir hiyerarşik düzenin olduğu görülmektedir. Buna göre bir plan, kendisinden bir üst seviyede bulunan planlarda tanımlanmış hedeflerin gerçekleştirilmesi için bir araç durumundayken, aynı plan; kendisinden bir alt seviyedeki planlar için de amaç ve hedeflerin göstergesi olmaktadır. Bu ilişki dikkate alındığında, sistemin başarılı olabilmesi için öncelikle amaçların ve bu amaçlara uygun hedeflerin tespit edilmesi, daha sonra uygun yöntem ve araçlar kullanılarak planlama sürecine devam edilmesi gerekmektedir (Parlak, 2013). Bu hiyerarşik düzen bu çalışmada uygulanan FRAM modelini desteklemektedir. Analiz neticesinde müdahale planının, depremin hangi saat olabileceğinden hangi gün olabileceğine ve ne büyüklükte olabileceğine kadar tüm değişkenler hesaplanarak her bir değişken için ayrıca planlanması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu aşamada fonksiyonların eksiksiz belirlenmesinin önemi ortaya çıkmaktadır. Tüm değişkenler göz önünde bulundurularak oluşturulan plana acil durum ekipleri, AVM içerisinde faaliyet gösteren tüm firmaların üst yönetimleri ve çalışanları, AVM personeli, teknik sistemlerin otomasyonları gibi fonksiyonların değişkenlikleri de eklenmelidir.

Fonksiyonlardaki olumsuz değişkenliği gidermedeki önlemlerden biri de tüm AVM'de teknik sistemin otomasyonunun yapılmasıdır. AVM tüm teknolojik yapının depreme hazırlıklı olup olmadığının ve otomatik mi manuel mi çalıştığı, insan ve çalışma ortamına (personel sayısına, çalışma ortamının fiziksel yapısına uygun olup olmadığının ortaya konulması) uyumun olup olmadığının belirlenmesi ve sistemin bütünü otomasyonunun yapılması sağlanmalıdır. Manuel müdahalelere olabildiğince gerek kalmamalıdır. Ancak olası teknik arızalarda teknik ekibin nasıl müdahale edeceği

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.896371

hususunda eğitimler canlı tutulmalıdır. Burada önemli olan kontrolsüz performans değişikliğine hazırlıklı olabilmektedir.

AVM içerisinde çalışan tüm personelin organize olarak depreme müdahale çalışmalarına katılması sağlanmalıdır. Toplu davranış şekilleri ancak acil durum planı eğitimlerine ve tatbikatlarına beraber katılarak sağlanabilir. AVM’de bulunan tüm mağaza, yönetim ve diğer firmaların personellerinin tatbikatlara beraber katılımı sağlanmalıdır. Katılım sağlayan tüm personelin İSG eğitimleri, acil durum ekiplerinin eğitimleri sorgulanmalı ve güncel tutulmalıdır. Bu eğitimler deprem anında hayati öneme sahip çök-kapan- tutun hareketinin AVM’de istisnasız tüm personel tarafından uygulanmasının ve acil durum ekiplerinin görevlerini kusursuz yerine getirmesinin yaralanma ve can kaybının olmamasına veya en az seviyede olmasına yardımcı olacağından hayati öneme sahiptir.

Deprem olduğunda planın en az hata ile uygulanabilmesi için, AVM çalışanlarının tamamına acil durum bilgilendirme eğitimlerinin verilmesi ve periyodik olarak eğitimlerin tekrarlanması gerekmektedir. Eğitim konusunda yasal düzenlemelerden faydalanılmalıdır. Acil durum planları eğitimlerinde, acil durum ekiplerinin görev bazlı eğitimleri verilmeli, personellerin yedekleri de eğitime tabi tutulmalıdır. Eğitimlerde ekip üyelerine acil durum anında uyacakları kurallar detaylı anlatılmalı ve ayrıca yazılı olarak da tebliğ edilmelidir. Ekipte görevli kişilerin yanı sıra çalışanların tamamının ayrı ayrı sorumlulukları olduğu unutulmamalı, tüm personele, koordinasyon ve haberleşmenin nasıl yapılacağı anlatılmalıdır.

Fonksiyonlardaki değişkenliklerin yönetilmesinde iletişimin önemini ortaya çıkıştır. Örneğin, özel politika gerektiren grupların refakatçılar ile iletişimi, ekiplerin birbirleri ile ve kriz masası ile iletişiminin sürecin doğru adımlarla yönetilmesindeki önemi ortaya çıkıştır. Doğru ve hızlı iletişim değişkenlerin karşılanmasına ve ivedilikle cevap vermesine sebep olacaktır. Süreç yönetiminin daha iyi olması için telsiz, megafon gibi ekipmanların her zaman çalışır pozisyonda bulundurulmasının önemi ortaya çıkıştır. Fonksiyonları incelerken, değişkenlere hızlı müdahale etmede kamera sisteminin araç olarak kullanabileceği önerilir. Kamera sistemi; tahliye olamayan kişilerin yerlerinin tespiti, yangın, kimyasal sızıntı gibi ikincil afetlerin tespiti, tespitine

destek ve acil durum ekipleri arasındaki iletişime yardım açısından önemli bir araçtır.

FRAM yöntemi daha çok endüstri mühendisliğinin kullandığı sistem dinamikliğinden ortaya çıkmış bir yöntemdir. Bilgisayar yazılımı ile deprem oluyormuş gibi simülasyon planı hazırlanabilir. Simülasyon planı, teknolojik bir altyapı olarak işyerine kazandırılabilir. Belirli periyotlarla simülasyon çalıştırılarak yaşanabilecek arızalar, aksaklıklar belirlenerek önlem alınması sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- Altun, F. (2018). Afetlerin ekonomik ve sosyal etkileri: Türkiye örneği üzerinden bir değerlendirme. Sosyal Çalışma Dergisi, 2(1), 1-15.
- Anvarifar, F., Voorendt, M., Zevenbergen, C. ve Thissen, W. (2017). An application of the functional resonance analysis method (FRAM) to risk analysis of multifunctional flood defences in the Netherlands. Reliability Engineering & System Safety, 158, 130-141.
- Akyıldız, N.A. (2020a). Kentleşme ve Kentsel Gelişim Bağlamında Açık Kamusal Alanların Sürdürülebilir Kentler Açısından Değeri. Milli Folklor, 16(125), 188-201.
- Akyıldız, N.A. (2020b). Evaluation of public tender law changes in Turkey in context of economic sustainability. International Journal of Scientific Research and Management, 8(5), 18-28.
- Dekker, S., Huber, S., Watt, A., Cook, R., Hollnagel, E. ve Woods D. (2008). Resilience engineering: New directions for measuring and maintaining safety in complex systems.
- Ersoy, Ş. (2016). 2015 Yılında doğa kaynaklı afetleri “Dünya ve Türkiye”. Erişim adresi: https://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/cb5590ed725b536_ek.pdf
- Furniss, D., Curzon, P. ve Blandford, A. (2016). Using FRAM beyond safety: a case study to explore how sociotechnical systems can flourish or stall. Theoretical Issues in Ergonomics Science, 6, 507-532.
- Herrera, I.A. ve Woltjer, R. (2010). Comparing a multi-linear (STEP) and systemic (FRAM) method for accident analysis. Reliability Engineering & System Safety, 95(12), 1269-1275.
- Hollnagel, E. (2004). Barriers and Accident Prevention. Erişim adresi: <https://erikhollnagel.com/onewebmedia/Preface.pdf>
- Hollnagel, E., Hounsgaard, J. ve Colligan, L. (2014). The functional resonance analysis method - a handbook for the practical use of the method.

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.896371

- Hollnagel, E. ve Hill, R. (2015). FRAM model visualiser instructions. Erişim adresi: file:///C:/Users/thor/Desktop/framMAKALE/FMV_instructions_0.3.2.pdf
- Kadıoğlu, M. (2011). Afet Yönetimi Beklenilmeyeni Beklemek En Kötüsünü Yönetmek. İstanbul: T.C. Marmara Belediyeler Birliği Yayınları Yayın No:65.
- Kaya, G., Ovalı, H. ve Öztürk, F. (2019). Using the functional resonance analysis method on the drug administration process to assess performance variability. *Safety Science*, 118, 835-840.
- Keleşoğlu, Ö., Çakar, H. ve Plat, A.(2017). Mevcut Betonarme Bir Yapının 2007 Deprem Yönetmeliğine Göre Performansının Belirlenmesi ve Güçlendirme Önerisi. *IJPAS*, 3(2),58-67
- Grabbe, N., Kellnberger A., Aydın, B., Bengler, K. (2020). Safety of automated driving: the need for a systems approach and application of the functional resonance analysis method. *Safety Science*, 126.
- Kundak, S. ve Türkoğlu, H. (2007). İstanbul'da deprem riski analizi. *İTÜ Dergisi*, 6(2), 37-46.
- Özay, M.E., Ateş, A.B. ve Uçan R. (2020). Fonksiyonel rezonans analiz yöntemi ile vaka çalışması: Belediye katı atık bertaraf sahası. V. Uluslararası Bilimsel Ve Mesleki Çalışmalar Kongresi, 418-425.
- Parlak, B. (2013). Yönetim Bilimi ve Çağdaş Yönetim Teknikleri (2.b.). İstanbul: Beta Basım Yayım Dağıtım.
- Ross, A., Sherriff, A., Kidd, J., Gnich, W., Anderson, J., Deas, L. ve Macpherson, L.A. (2018). Systems approach using the functional resonance analysis method to support fluoride varnish application for children attending general dental practice. *Applied Ergonomics*, 68, 294-303.
- Sünbül, B., Dağdeviren, U., Gündüz, Z. ve Arman, H. (2007). 1999 Marmara depremi sonrası Adapazarı şehir merkezi hasar durumlarının analizi ve depremin ekonomik boyutu. *TMMOB Afet Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, 433-441.
- Şahin, Ş. ve Üçgül, İ. (2019). Türkiye'de afet yönetimi ve iş sağlığı güvenliği. *Afet ve Risk Dergisi*, 2(1),43-63.
- Tian, J., Wu, J., Qibo, Y. ve Zhao, T. (2016). FRAM: a safety assessment approach based on functional resonance analysis method. *Safety Science*, 85, 41-52.

Comparison of Fatty Acid Composition of Red Grape Seeds (*Vitis vinifera* L. cvs. Öküzgözü and Boğazkere)

Necmi Aritürk, Sevinç Aydın, Nesrin Karaca Sanyürek*

Munzur University, Faculty of Engineering, Department of Food Engineering, Tunceli, Turkey
necmiariturk@munzur.edu.tr^{ID}, sevincaydin@munzur.edu.tr^{ID}, *nkaraca@munzur.edu.tr^{ID}

Received date: 09.03.2021, Accepted date: 14.05.2021

Abstract

This study was carried out to determine the quality criteria of the seed oils of Öküzgözü and Boğazkere grape varieties grown in the Elazığ region, and to compare them in terms of oil amount and fatty acid levels. Grape seeds are rich in unsaturated fatty acids and phenolic content. It is thought that it can be used as cooking oil due to these properties. This study was carried out on Öküzgözü and Boğazkere, two black grapes grown locally. These two grape varieties are generally used as wine grapes. Interest in the use of grape seeds, a byproduct of wine production, has recently increased. Gas chromatography was used for fatty acid analysis. Amounts of defined fatty acids vary according to grape varieties. The present study, when the amounts of myristic acid (0.36±0.02), palmitic acid (20.45±0.67) and palmitoleic acid (5.80±0.10) are compared, higher rates were detected in the seeds of Boğazkere grapes than those of Öküzgözü grapes. Stearic acid (1.15±0.03), oleic acid (19.40±0.4), linoleic acid (54.75±0.69), α -linoleic acid (0.07±0.02) and when the amount of gamma linoleic acid (0.24±0.01) was compared, it was found at higher rates in the seeds of Öküzgözü grapes than those of Boğazkere grapes.

Keywords: Boğazkere, GC-MS, Öküzgözü, grape seed oil, fatty acids

Öküzgözü ve Boğazkere Üzüm Çeşitlerine Ait Çekirdeklerin Yağ Asit Kompozisyonu Bakımından Karşılaştırılması

Öz

Bu çalışmada, Elazığ bölgesinde yetiştiriciliği yapılan Öküzgözü ve Boğazkere üzüm çeşitlerinin çekirdek yağlarının kalite kriterlerinin belirlenmesi, yağ miktarı ve yağ asit kompozisyonu bakımından karşılaştırılması amaçlanmıştır. Üzüm çekirdekleri doymamış yağ asitleri ve fenolik madde içerikleri bakımından oldukça zengindir. Bu özelliklerinden dolayı yemeklik yağ olarak kullanılabilmesi düşünülmektedir. Çalışma, yöresel ticari olarak yetiştirilen iki kırmızı üzüm çeşidi olan Öküzgözü ve Boğazkere çekirdekleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu iki üzüm çeşidi, genellikle şaraplık olarak kullanılmaktadır. Şarap üretiminin yan ürünü olan üzüm çekirdeklerinin değerlendirilmesine olan ilgi son zamanlarda giderek artmaktadır. Tanımlanan yağ asitlerinin miktarları üzüm çeşitlerine göre değişmektedir. Yaptığımız analizler sonucunda çekirdek yağlarının yağ asidi kompozisyonu; Miristik asit (0.36±0.02), Palmitik asit (20.45±0.67) ve Palmitoleik asit (5.80±0.10) miktarları karşılaştırıldığında, Boğazkere üzümlerine ait çekirdeklerde, Öküzgözü üzümlerine ait çekirdeklerden daha yüksek oranlarda tespit edilmiştir. Stearik asit (1.15±0.03), Oleik asit (19.40±0.4), Linoleik asit (54.75±0.69), α -linoleik asit (0.07±0.02) ve Gama-linolenik asit (0.24±0.01) miktarları karşılaştırıldığında ise Öküzgözü üzümlerine ait çekirdeklerde, Boğazkere üzümlerine ait çekirdeklerden daha yüksek oranlarda tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Boğazkere, GC-MS, Öküzgözü, üzüm çekirdeği yağı, yağ asitleri

INTRODUCTION

Grape is one of the most important fruit types grown in a wide area in the World. Cultivation, which has been done for thousands of years, has brought out the richness of vine forms, and suitable ecology and the history of viticulture has caused the

Anatolian soil to have a wide variety/type richness, and therefore a large vine gene potential in a long historical process (Karaca-Sanyürek, 2014). Even if there is an adverse effect of seasonal conditions that change annually and the possibility of a change in

consumer demands, it is estimated that along with production, exports will also increase on a yearly basis. 77.137.016 tons of grapes are produced in an area of 6.925.972 hectares in the world. 4.1 million tons of production in an area of 405.439 hectares takes place in Turkey (FAOSTAT, 2019), 94.463 tons in an area of 108.568 hectares takes place in Elazığ (Turkey Statistical Institute (TSI), 2020).

After grapes are processed for different purposes, the sugar pulp remaining as waste such as kernel, stem, shell after squeezing should be evaluated by featuring different ways of evaluation, such as grape seed oil and grape seed extract, which can provide more input.

The unsaturated fat content of about 90% in grape seeds is an indicator of the quality of the oil in grape seeds. These unsaturated fats contain linolenic (C18:3) and palmitoleic (C16:1) fatty acids in addition to linoleic (C18:2) and oleic (C18:1) fatty acids (Bail, 2008). Besides, about 10% of the fatty acids are comprised of saturated fat acids, these unsaturated fat acids are constituted by palmitic (C16:0) and stearic (C18:0) acids.

In addition to being very rich and valuable in fatty acids, grape seed oil contains phenolic compounds such as epicatechin, catechin, gallic acid, and much more tannins such as oligomeric proanthocyanidin resistant to peroxidation. It has been proven by various studies that radioprotective and antihyperglycemic effect contained in procyanidins is very important in terms of preventing cataracts, regulation of antioxidant enzyme systems, reduction of hypertriglyceridemia and insulin resistance (Thorsten *et al.*, 2009).

This study is planned in order to determine the quality criteria of the seed oils of Öküzgözü and Boğazkere grape varieties grown in Elazığ region and to compare them in terms of oil amount and fatty acid levels.

All products derived from grapes are influenced by genotype and their geographical origin (J. Pérez-Navarro, *et al.* 2019). Changes in sunlight, UV-B radiation levels have a direct effect on grape composition, and thus these changes will cause secondary metabolites such as flavonoids, amino acids and carotenoids to change (Schultz, 2000). For this reason, the varieties we work with reveal their difference. The data obtained as a result of our study will also provide guidance for the production of high quality grapes and grape-derived products.

The use of grape seeds and extracts, which make up 38-52% of the waste grape pulp on dry weight basis (Teixeira *et al.*, 2014), become increasingly popular for culinary, pharmaceutical, cosmetic, and medicinal purposes in terms of their rich compounds and applications. Especially, interest in grape oil used in the food industry and cosmetics is increasing every year. Unlike synthetic antioxidants, the use of natural antioxidants is of great importance for human health.

Grape seeds with rich oil content, constituting a significant part of grape pulp, which is the waste of wine and fruit juice enterprises, have been used as grape seed oil in many different areas in recent years. Many different extraction methods have been developed in the production of this oil from past to present, and these methods have been diversified with the effect of different factors (pressing, temperature, pressure, ultrasound, microwave and enzyme etc.) according to the usage area of the oil to be obtained. The extraction method to be used should be selected very carefully. The first of the two main factors to be considered in the selection of the method is the high extraction efficiency and the second is that the bioactive components of the seed oil are not damaged. With the rapid advancement of technology in recent years, it is expected that more sensitive methods will be developed and new methods will become widespread (Sevindik and Selli, 2016).

MATERIAL AND METHODS

Chemicals; Hexane, isopropanol, methanol, sulfuric acid, sodium chloride, KHC₃O₃, used in this study were purchased from Sigma Aldrich (Steinheim, Germany). Acetonitrile and acetic acid were purchased from Merck and VWR, respectively.

Collection of plant material

The seeds of the grape varieties of *V. vinifera* cv. Öküzgözü and *V. vinifera* cv. Boğazkere, cultivated in Elazığ region, were supplied from wine factories and grape producers in Elazığ. The seeds brought to the laboratory were removed of foreign substances.

Öküzgözü grape variety is a very good quality wine grape. Grains are large and round, dark black in colour. Their skins are of medium thickness and have plenty of must. It is also a good table grape. The colour of its wine is a beautiful red-violet. Its taste is full and aromatic.

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.893137

The grains of Boğazkere grape variety have medium-sized round and thick-skinned grains. When processed alone, the wine is very sour, coarse, and heavy. For this reason, it is processed together with Öküzgözü grape. A quality and balanced blended wine is made with Öküzgözü.

Turkey's two most important grape varieties of *V. vinifera* cv. Öküzgözü and *V. vinifera* cv. Boğazkere grape varieties grown in Elazığ area were taken from the producers and the wine factory on the vineyard dates in the region and brought to the laboratory, and the foreign substances in them were removed.

Lipids extraction

Lipids were extracted by taking 1g from grape seeds. The extraction of lipids was done by the Hara and Radin method using 3:2 (v/v) hexane/isopropanol mixture. For this; 1g sample was homogenized in 10 mL hexane-isopropanol mixture at the ratio of 3:2 (v/v) for one minute. The homogenization vessel was taken to the centrifuge tubes. Then, from the samples that were centrifuged at 4.500 rpm for 10 minutes, the upper supernatant was taken and placed in capped test tubes.

Preparation of fatty acid methyl esters for gas chromatographic analysis

By adding 5 mL of 2% methanolic sulfuric acid to the sample reserved for fatty acid measurement, it was ensured to mix well with vortex. This mixture was left to be methylated in a 50 °C oven for 15 hours. At the end of the 15 hour period, the tubes were removed from the oven and cooled to room temperature and mixed thoroughly by adding 5 ml of 5% sodium chloride. The fatty acid methyl esters formed in the tubes were extracted with 5 mL of hexane and the hexane phase was pipetted on top and treated with 5 mL of 2% KHCO₃ and left for 4 hours to separate the phases. Then, the solvent of the mixture containing methyl esters was evaporated at 45 °C and under nitrogen flow, dissolved with 1 mL of n-hexane and taken into 2 mL capped autosampler vials and analyzed in gas chromatography.

Fatty acid methyl esters were analysed by SHIMADZU GC 17 gas chromatography. SP™ - 2380 capillary GC column (L× ID. 30 m × 0.25 mm, df 0.20 µm) was used for this analysis. And FID detector was used analysis of fatty acids. During the analysis, column temperature was kept as 120-220 °C, injection temperature as 240 °C and detector

temperature as 280 °C, and column temperature program was set from 120 °C to 220 °C. The temperature increase was determined as 5 °C/minute up to 200 °C and 4 °C/minute from 200 °C to 220 °C. Nitrogen gas was used as carrier gas. During the analysis, the retention times of each fatty acid were determined by injecting standard fatty acid methyl esters. Then, the analysis of fatty acid methyl esters of the samples was done. After this process, the amount of fatty acids was calculated according to the external standard method using the Class GC 10 program. Results are expressed in µg/g.

Statistical analysis

SPSS 18.0 program was used for statistical analysis. Comparison between species was made using Paired-Samples T Test. Results were given as mean±SEM. For differences between groups, p>0.05, p<0.05, p<0.01 and p<0.001 values were used.

RESULTS AND DISCUSSION

The findings we have obtained as a result of the studies we conducted in the R&D laboratories of our University and the laboratories of Fırat University to do oil analysis of dried seeds of Öküzgözü and Boğazkere grapes are given in Figure 1 and Figure 2.

As a result of our analysis, the amount of Myristic acid (C14:0) was determined at the rate of 0.36% in Boğazkere variety. In Öküzgözü variety, it was found at the rate of 0.26%. The myristic acid ratio in Boğazkere grape seeds was significantly higher than that of Öküzgözü grape seeds (p<0.001).

Palmitic acid is the most common saturated fat in plants and animals. As a result of our analysis, when the amount of palmitic acid (16:0) is examined; it was determined at the rate of 20.45% in Boğazkere variety. In Öküzgözü variety, it was found at the rate of 15.26%. It was determined that Boğazkere grape seeds were significantly higher than Öküzgözü grape seeds (p<0.001).

Palmitoleic acid, one of the unsaturated fatty acids, is known as Omega7. As a result of our analysis, when the amount of palmitoleic acid (C16:1, n-7) is examined; it was determined at the rate of 1,15% in Boğazkere variety. In Öküzgözü variety, it was 0,80%. Boğazkere grape seeds were found to be significantly higher than Öküzgözü grape seeds (p<0.001).

When the amount of stearic acid (C18:0) is examined; it was determined at the rate of 5.80% in

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.893137

Boğazkere variety. In Öküzgözü variety, it was found at the rate of 4.51%. It was determined that Boğazkere grape seeds showed a significant increase compared to Öküzgözü grape seeds ($p < 0.001$). In the fatty acid analysis made on 5 different grape varieties by Onhishi *et al.* (1990); it was determined to contain palmitic acid (6.7-8.9%), stearic acid (1.1%-5.3%), oleic acid (9.7% -17.5%), linoleic acid (69.2% -80.5%), palmitoleic acid (0.1%), and linolenic acid (0.1%).

As a result of our analysis, when the amount of 18:1, n-9 fatty acid is examined; it was determined at the rate of 17.90% in Boğazkere variety. In Öküzgözü variety, it is 19.40%. Unlike other fatty acids, Boğazkere variety showed a significant decrease compared to Öküzgözü ($p < 0.001$).

The amount of linoleic acid (C18:2, n-9) was determined to be 47.56% in Boğazkere variety. It is 54.75% in Öküzgözü variety. Unlike most other fatty acids, it was found to be more in Öküzgözü grape seed ($p < 0.001$). Kamel *et al.* (1985) examined the fatty acid profile of different grape seeds. They determined that the unsaturation rate of grape fatty acid was 88.6%, and stated that the dominant fatty acid in grape seed was linoleic acid. As a result of our analysis, it was determined that the dominant fatty acid in both Öküzgözü (54.75±0.69%) and Boğazkere (47.56 ± 0.01%) grape seeds was linoleic acid.

α -linolenic acid (C18:3, n-3) amount was determined as 0.07% in Boğazkere variety. In Öküzgözü variety, it was found at the rate of 0.04%. As a result of the comparison of the amount of α -linolenic acid (C18:3, n-3), it was found to be more in Boğazkere variety ($p < 0.001$).

When the amount of γ -linolenic acid (C18: 3, n-6) was examined; it was determined at the rate of 0.02% in Boğazkere variety. It was found in the Öküzgözü variety at the rate of 0.24%. It was determined that there is a significant increase in Boğazkere variety ($p < 0.001$).

In the study of Uslu and Dardeniz (2009) with 12 different grape varieties, it was determined that

grape seed oils have 8.40%-6.51% palmitic acid, 16.10%-11.62% oleic acid, 77.59%-72.50% linoleic acid, 3.86%-3.07% stearic acid, 0.46-0.11% linolenic acid, and 0.68-0.10% arachidic acid content. The rate of unsaturation of the oils varied between 88.10% and 90.12%. In this respect, grape fatty acid has a good edible oil quality.

When the data we have obtained as a result of our analyzes (Barron *et al.*, 1988; Onhishi *et al.*, 1990; Schuste, 1992; Baydar and Akkurt, 1999; Uslu and Dardeniz, 2009; Sevindik and Selli, 2016; İşlek, 2018) and the fatty acid ratios of grape seeds in previous studies are compared, the first three fatty acid rankings appear to be the similar. The differences between the number and amount of grape seed fatty acids obtained between varieties were found to be statistically significant. It was determined that differences in fatty acids in grape seeds (Rubio *et al.*, 2009, Podolyan *et al.*, 2010) may be affected by ecological differences such as temperature, sunbathing, humidity, etc. caused by locations. In the study of İşlek (2018) on the determination of suitable varieties and altitudes for fatty acid amounts and ratios by looking at the effect of different altitudes on the fatty acid amounts and ratios of grape seeds, it was determined that altitude affects the fatty acid ratio.

In the study of Aljuhaimi and Özcan (2017) obtained 17 grape seed oils by the cold press method and determined the amounts of mainly linoleic and then oleic, palmitic and stearic acid, which are the main components of grape seed oils. The rate of tocopherol varied between varieties. Fatty acids and tocopherol contents of cold pressed oil were found to be higher than grape seed oil extracted with soxhlet.

The quality of the basic bioactive components of all the seeds and the amount of isolation may differ according to the various methods applied, and many different studies have been carried out on this.

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.893137

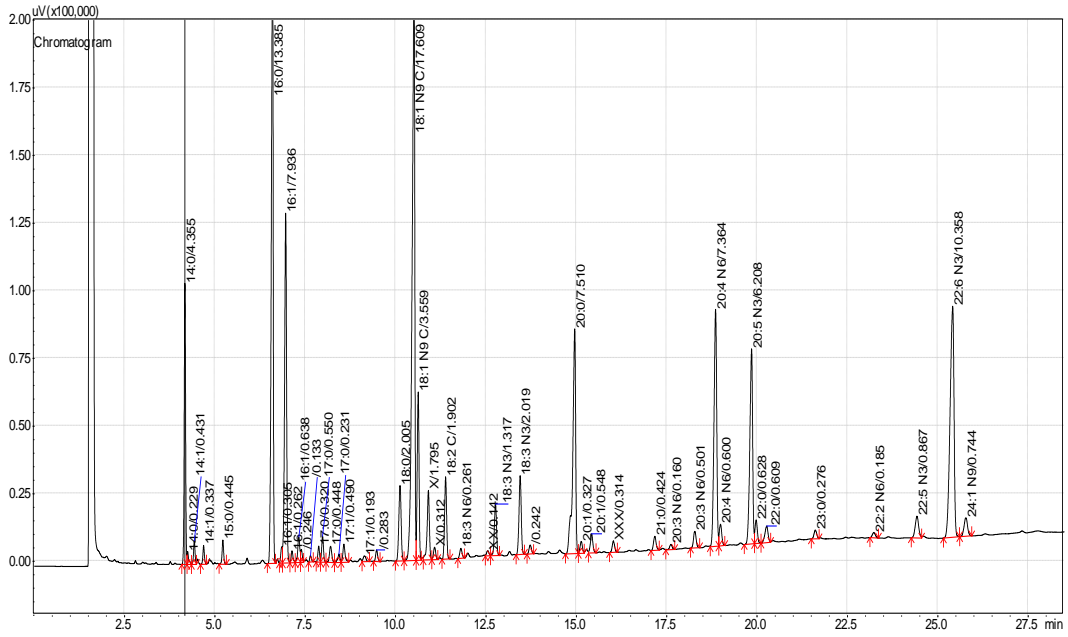


Table 1. Fatty acid content of Öküzgözü and Boğazkere grape varieties ($\mu\text{g/g}$)

Fatty acids	Öküzgözü	Boğazkere
Myristic acid (C14:0)	0.26 \pm 0.02	0.36 \pm 0.02 ^d
Palmitic acid (C16:0)	15.26 \pm 0.8	20.45 \pm 0.67 ^d
Stearic acid (C18:0)	4.51 \pm 0.07	5.80 \pm 0.10 ^d
Palmitoleic acid (C16:1, n-7)	0.80 \pm 0.01	1.15 \pm 0.03 ^d
Oleic acid (C18:1, n-9)	19.40 \pm 0.4 ^c	17.90 \pm 0.01
Linoleic acid (C18:2, n-6)	54.75 \pm 0.69 ^d	47.56 \pm 0.01
α -linolenic acid (C18:3 n-3)	0.04 \pm 0.04	0.07 \pm 0.02 ^d
γ - linolenic acid (C18:n-6)	0.02 \pm 0.01	0.24 \pm 0.01 ^d

c: $p < 0,01$, d: $p < 0,001$ (Boğazkere variety was compared according to Öküzgözü variety using Paired-Samples T Test, each fatty acid was compared individually)

CONCLUSION

This study was carried out on Öküzgözü and Boğazkere, two black grape varieties, which are grown especially in Elazığ and Tunceli regions in Turkey. Analysis studies of grape seeds were carried out in Munzur University R&D (Research and Development) laboratories and in the application and research laboratories of Fırat University, Faculty of Arts and Sciences.

Grapes that are used in different ways is the main source of raw materials especially for the wine industry. A large amount of grape pulp is produced as the main waste as a result of wine production. Around 77.137.016 tons of grapes can be produced in an area of about 6.925.972 hectares in the world (FAOSTAT, 2019). Nearly half of the grapes produced are processed into grape juice and wine. As a result of processing, this means approximately 38 million tons of grape pulp on average. In addition to valuable bioactive components such as fatty acids, tocopherols, proanthocyanidins, and sterols in grape pulp, it becomes a very efficient and profitable raw material for pharmaceutical and cosmetic industries (Demirtaş *et al.*, 2013; Barba *et al.*, 2016).

Turkey, one of the biggest grape producers in the world, sets new strategies to increase production potential. The search for different consumption ways for grape produced as table, dried, wine, and must is increasing and studies continue to determine new strategies. Different consumption alternatives must

be used to achieve Turkey's real production potential. In this context, it is important to present different ways of using the seeds separated from the pulp formed as a result of the processing of grapes.

Today, when every waste is tried to be used both economically and environmentally with the depletion of natural resources, grape seeds, which are taking their place in the ever-growing recycling chain, are thought to gain great importance for our country day by day.

These two grape varieties are generally used for wine. Interest in the utilization of grape seeds, which are by-products of wine production, has been increasing in recent years.

Including the bioactive compounds containing grape seed oil, phytosterols, tocopherols, tocotrienols, flavonoids, and phenolic acids are of biological importance, recognized for their antioxidant activity, as they contribute to the beneficial effects of the oil. Due to its powerful antioxidant properties, its benefit to human health has become indisputable (Shinagawa *et al.* 2015).

Grape seeds are rich in unsaturated fatty acids and phenolic substance contents. Therefore, their use is increasing, especially in obtaining edible oil. It is quite important to know the amount of oil in grape seeds and the types of oil in the seeds in terms of their usage area.

The oil content of grape seed varies according to the variety of grape (Luque-Rodríguez *et al.*,

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.893137

2005). For this reason, knowing the fatty acid components of the oils belonging to the seeds of the existing grape varieties will enable production according to the use of intent.

The results obtained by determining the fatty acid amount and fatty acid ratios in different grape seeds with this study will shed light on the studies to be carried out in their field, the food sector, and other sectors according to the area of use.

Firstly, it will be possible to bring waste and unusable raw materials to the industry by determining and presenting the proportions, composition, and nutritional properties of grape seed oil and evaluating it on variety basis.

Grape seeds, which are very rich in unsaturated fatty acids and phenolic substance contents, are aimed to be a good food source in human nutrition, to increase their use in the food industry, and also to contribute to the reduction of product costs in grape processing factories.

ACKNOWLEDGMENT

This research was supported by Munzur University Scientific Investigations Project (MUNIBAP- YLMUB017-19).

CONFLICT OF INTEREST

The Author report no conflict of interest relevant to this article.

RESEARCH AND PUBLICATION ETHICS STATEMENT

The research was not involve human participants and animals so it does not require an ethics committee.

REFERENCES

- Aljuhaimi, F., Ozcan, M. M. (2017). Effect of cold press and soxhlet extraction systems on fatty acid, tocopherol contents, and phenolic compounds of various grape seed oils, *J. Food Process Preserv.* 42(1), 1-8.
- Bail, S., Stuebiger, G., Krist, S., Untrwager, H., Buchbaner, G. (2008). Characterization of various grape seed oils by volatile compounds, triacylglycerol composition, total phenols and antioxidant capacity, *Food Chemistry*, 108, 1122-1132.
- Banon, S., Díaz, P., Rodríguez, M., Garrido, M. D., Price, A. (2007). Ascorbate, green tea and grape seed extracts increase the shelf life of low sulphite beef

- patties, *Meat Science*, 77(4), 626-633.
- Barba, F. J., Zhu, Z., Koubaa, M., Sant'ana, A. S. (2016). Green alternative methods for the extraction of antioxidant/bioactive compounds from winery wastes and by products, *Trends Food Sci Tech*, 49, 96-109.
- Baydar, N.G., Akkurt, M. (2001). Oil content and oil quality properties of some grape seeds, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 25, 163-168.
- Demirtaş, İ., Pelvan, E., Özdemir, İ. S., Alasalvar, C., Ertaş, E. (2013). Lipid characteristic and phenolics of native grape seed oils grown in Turkey, *Eur. J. Lipid Sci Tech* 115, 641-647.
- Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database (FAOSTAT). (2019). <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>
- Hara, A., Radin, N. S. (1978). Lipid extraction of tissues with a low-toxicity solvent, *Anal. Biochem.*, 90, 420-426.
- İşlek F., (2018). *Malatya ilinde farklı rakımlarda yetişen bazı üzüm çeşitlerinin çekirdeklerindeki yağ asit bileşenlerinin belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bingöl.
- J. Pérez-Navarro, et al. (2019). LC-MS/MS analysis of free fatty acid composition and other lipids in skins and seeds of *Vitis vinifera* grape cultivars. *Food Research International*, 125:108556.
- Kamel, B., Dawson, H., Kakuda, Y. (1985). Characteristics and composition of melon and grape seed oils and cakes, *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, 62 (5), 881-883.
- Karaca Sanyürek, N. (2014). *Tunceli ilinde yetiştirilen üzüm çeşitlerinin ampelografik özelliklerinin klasik yöntemle ve SSR markörlerle belirlenmesi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Luque-Rodriguez, J., M., Luque de Castro, M., D., Perez-Juan, P. (2005). Extraction of fatty acids from grape seed by super heated hexane, *Talanta*, 68, 126-130.
- Ohnishi, M., Hirose, S., Kawaguchi, M., Ito, S. ve Fujino, Y. (1990). Chemical composition of lipids, especially triacylglycerol, in grape seeds, *Agric. Biol. Chem.* 54 (4), 1035-1042.
- Podolyan, A., White, J., Jordan, B., Winefield, C. (2010). Identification of the lip oxygenase gene family from *Vitis vinifera* and biochemical characterisation of two 13-lipoxygenases expressed in grape berries of Sauvignon Blanc, *Funct Plant Biol*, 37, 767-784.
- Rubio, M., Alvarez-Ortí, M., Alvarruiz, A., Fernández, E., Pardo, J. E. (2009). Characterization of oil

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.893137

obtained from grape seeds collected during berry development, *J. Agric Food Chem.*, 57, 2812-2815.

Schultz, H. (2000). Climate Change and Viticulture: A European Perspective on Climatology, Carbon Dioxide and UVB Effects, *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 6, 2-12.

Schuster, W. H. (1992). Ölpflanzen in Europa, *DLG-Verlag, Frankfurt am Main*, 240.

Sevindik, O., Selli, S. (2017). Üzüm Çekirdek Yağı Eldesinde Kullanılan Ekstraksiyon Yöntemleri, *Gıda*, 42 (1), 95-103.

Shinagawa, F. B., Santana, F. C., Torres, L. R.O., Mancini-Filho, J. (2015). Grape seed oil: a potential functional food?, *Food Sci. Technol*, 35(3),399-406.

Thorsten, M., Andreas, S., Kammerer, D., R., Reinhold, C. (2009). Residues of grape seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants food chemistry, *Food Chemistry*, 112, 551-559.

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK), (2020). <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr>

Uslu, A., Dardeniz, A., (2009). Üzüm çeşitlerinin çekirdeklerindeki yağ asitleri bileşenlerinin belirlenmesi, *Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi* 23 (48), 13-19.

Acid Blue 80 Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon Obtained from *Nerium Oleander* Fruits

Osman Üner

Kırklareli University, Faculty of Science and Art, Department of Chemistry, Kırklareli, Turkey

osmanuner@klu.edu.tr 

Received date: 02.04.2021, Accepted date: 13.05.2021

Abstract

The present work reports acid blue 80 (AB80) adsorption performances on the activated carbon prepared from *Nerium oleander* fruits (NAC). Langmuir isotherm model and pseudo second order model were determined to be best fitting models for AB80 adsorption on NAC, and its maximum adsorption capacities were calculated to be 88.03, 102.04, and 113.96 mg g⁻¹ at 25, 35, and 45 °C, respectively. Also, the efficiency of adsorption increased as adsorption pH decreased. While the adsorption rate was found to be fast during the first 60 minutes, adsorption velocity decreased with passing contact time. Moreover, via the thermodynamic parameters, the adsorption was determined to be spontaneous, feasible, and endothermic. From the FTIR spectra, the interactions of carbonyl groups on NAC with AB80 molecules and π - π stacking interactions between NAC and AB80 molecules were determined to be possible interactions during the adsorption.

Keywords: Acid blue 80, textile dye, *Nerium oleander* fruits, adsorption, activated carbon

Nerium Oleander Meyvelerinden Elde Edilen Aktif Karbon ile Sulu Çözeltiden Asit Mavi 80'in Giderimi

Öz

Bu çalışma, *Nerium oleander* meyvelerinden (NAC) hazırlanan aktif karbon üzerinde asit mavi 80 (AB80)'in adsorpsiyon performanslarını bildirmektedir. Langmuir izoterm modeli ve pseudo ikinci derece modeli, NAC üzerindeki AB80'in adsorpsiyonu için en uygun modeller olduğu belirlendi ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 25, 35 ve 45 °C'larda sırasıyla 88,03, 102,04 ve 113,96 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon pH'ı düştükçe, adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. İlk 60 dakikada, adsorpsiyon hızı hızlı olduğu bulunurken, temas süresi geçtikçe adsorpsiyon hızı azaldı. Bununla beraber, termodinamik parametreler aracılığıyla, adsorpsiyonun kendiliğinden, uygulanabilir ve endotermik olduğu belirlendi. FTIR spektrumlarından, NAC üzerindeki karbonil gruplarının AB80 molekülleri ile etkileşimleri ve NAC ve AB80 molekülleri arasındaki π - π istifleme etkileşimleri adsorpsiyon esnasındaki olası etkileşimler olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Asit mavi 80, tekstil boyası, *Nerium oleander* meyveleri, adsorpsiyon, aktif karbon

INTRODUCTION

Each year, approximately 800,000 tons of dyes with higher than 1 million types whose half is textile dyes are produced worldwide (Hassaan and El Nemr, 2017; Ambati and Gogate, 2017). Synthetic dyes are significant materials used for the colorization or protection of any object. However, synthetic dyes have complex aromatic structures leading to them resist to spontaneous degradation in nature, and their contaminations in water may pose great threats for the environment and its inhabitants (Ali, 2010). In recent years, water contaminations

due to dye stuff have come out as a growing issue (Hassaan and El Nemr, 2017).

Acid blue 80 is an anionic anthraquinone dye extensively utilized in textiles (e.g., fabrics, wools, silks, leather, nylons, and polyamide fibers), pesticides, cosmetics, sanitation, sterilants, disinfectants, detergents, and preservative applications (Ambati and Gogate, 2017; Puentes-Cárdenas et al., 2016). AB80 is mutagenic, carcinogenic, toxic, and resistant to degradation (Ambati and Gogate, 2017). Due to its potential for

Research article

DOI: 10.29132/ijpas.908703

toxicity, bioaccumulation, and environmental persistence, Canadian Ministers of the Environment and Health has recognized AB80 as a priority substance (Puentes-Cárdenas et al., 2016). Also, in another study, by Tee and coworkers, AB80 was found to have a potential to be toxic at high concentrations (Tee et al., 2011).

Several techniques, such as adsorption (Sabarinathan et al., 2019; Tong et al., 2018; Üner et al., 2017; Üner et al., 2016), membrane filtration (Qiu et al., 2015), chemical oxidation (Türgay et al., 2011), and coagulation (Shankar et al., 2019; Shi et al., 2007), have been used for the treatments of dye-contaminated effluents. Among these techniques, adsorption has some superiority in terms of cost-effectiveness and simplicity in its applications, and it is extensively utilized in industry (Rashid et al., 2021; Lakherwal, 2014). At adsorption applications to treat dye-contaminated wastewaters, activated carbons are one of the most usually preferred adsorbents because activated carbons have immense surface areas, high degrees of surface reactivity, high mechanical strength, good adsorptive capacities, high stabilities, and high porosities (Yahya et al., 2015; Ince and Kaplan, 2017). However, in spite of its efficient uses in adsorption processes, activated carbons have big barriers in their industrial applications, such as high costs and the difficulties related to regeneration (Bakıcı et al., 2020; Wong et al., 2018; Rashidi and Yusup, 2017). Therefore, in recent years, waste materials, such as Mangosteen peel waste (Nasrullah et al., 2019), Lemon Peel (Bhattacharyya et al., 2019), sunflower piths (Baysal et al., 2018), denim fabric waste (Silva et al., 2018), okra wastes (Üner et al., 2017), potato peels (Kyzas et al., 2016), grape bagasse (Demiral and Güngör, 2016), watermelon rind (Üner et al., 2019), have widely been used as precursors to produce low-cost activated carbons.

Nerium oleander plants in western Turkey have fruits starting to fall down on the ground usually in September. These fruits do not have any usage area in close-areas where these plants are, and also they are not edible, so these fruits begin to decay on the ground after a certain period of time. Therefore,

activated carbon (NAC) was produced from *Nerium oleander* plants and they were optimized in the previously published paper (Üner et al., 2021). However, its adsorption performances have not been researched for synthetic dyes. The objective of this study is to evaluate Acid Blue 80 adsorption performance of NAC. For this aim, adsorption data obtained by varying some parameters, such as contact time, adsorbent dosage, initial AB80 concentration, adsorption temperature, and pH were analyzed. Furthermore, isotherm model, kinetic, and thermodynamic studies were carried out.

MATERIAL AND METHODS

Materials

Nerium oleander fruits in dry form were obtained from Şirince village, 12 km away from Ephesus, İzmir in Turkey. Potassium nitrate and zinc chloride were supplied from Merck. Acid blue 80 (CAS: 4474-24-2, dye content 40%) with molecular formula of $C_{32}H_{28}N_2Na_2O_8S_2$ and molecular weight of $678.68 \text{ g mol}^{-1}$, hydrogen chloride (38 wt%), and sodium hydroxide were obtained by Sigma-Aldrich.

Batch Adsorption Studies

Batch sorption experiments (Hameed and Ahmad, 2009) were studied to find out the effects of experimental conditions on AB80 adsorption by NAC. Experimental conditions were adjusted in accordance with the parameter to be studied for AB80 adsorption on NAC in range of 0.1–3.2 mg mL^{-1} for adsorbent dosage, 40–160 mg L^{-1} for initial AB80 concentration, 25–45 °C for adsorption temperature, and 0–1320 minutes for contact time, and 2.06–10.41 for pH (inoLab, pH 7310). For AB80 adsorption experiments, AB80 stock solution of 1000 mg L^{-1} was prepared by solving 1 g AB80 with 1000 mL double-distilled water, and then AB80 solutions with desired concentrations were adjusted to 40, 80, 120, and 160 mg L^{-1} by diluting the AB80 stock solution. AB80 solutions with 50 mL at adjusted concentrations were transferred into 100 mL Erlenmeyer flasks in which various amounts of NACs. These Erlenmeyer flasks were put into a thermostat controlled shaker (Lab. Companion, BS-

Research article

DOI: 10.29132/ijpas.908703

21) to be shaken at 125 rpm for 1320 minutes till reaching adsorption equilibriums. After that, NAC was waited to sink to the bottom for 30 minutes, and supernatants were taken off with Pasteur pipettes. The supernatants were centrifuged at 5000 rpm for 20 minutes (Universal 320, Hettich Zentrifugen), and then the absorbance values of liquid phases were measured by means of a UV-Vis spectrophotometer (Shimadzu, UV-2600) at the wavelength of 626 nm.

The removal percentages of AB80 by NAC were calculated according to the following formula:

$$\text{Removal (\%)} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Also, the equation below was used to calculate q_e value which is adsorbed AB80 amount by per unit mass of NAC.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{w} \quad (\text{Eq. 2})$$

where C_i , C_e , V , and w represent initial AB80 concentration (mg L^{-1}), AB80 equilibrium concentration (mg L^{-1}), solution volume (L), and NAC mass (g), respectively.

To study the effect of initial pH, initial pH values of AB80 solutions (80 mg L^{-1}) were adjusted to the values between 2.06 and 10.41 adding the diluted solution of HCl or NaOH (0.1 mol L^{-1}) drop by drop. Then, NAC (0.4 mg mL^{-1}) is added to these pH adjusted solution, and it was shaken in a thermostat controlled shaker at 125 rpm for more than 1320 minutes till reaching adsorption equilibriums. To calculate the removal percentages of AB80 solutions by NAC, the same procedure above was carried out.

The point of zero charge of NAC was determined by using batch equilibrium procedure (Milonjić et al., 1975). The point of zero charge measurement was carried out as follows: the pH values 50 mL 0.1M KNO_3 solutions in Erlenmeyer flasks were adjusted between 2.3 and 11.4 with 0.1 HCl or 0.1 NaOH additions by using a pH meter (inoLab pH 7310). After that, 0.1 g NAC was added

into each Erlenmeyer flask, and they were agitated at 125 rpm for 2 days. After ultimate pH values were measured, they were plotted versus initial pHs.

Adsorption Equilibrium

Langmuir isotherm model (Langmuir, 1916) was applied for AB80 adsorption on NAC by using the following formula.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L} \quad (\text{Eq. 3})$$

where q_{max} and K_L represent the maximum adsorption capacity (mg g^{-1}) and Langmuir constant (L mg^{-1}), respectively.

Freundlich isotherm model (Freundlich, 1906) was applied by using the following formula.

$$q_e = K_F C_e^{n-1} \quad (\text{Eq. 4})$$

where K_F and $I n^{-1}$ stand for Freundlich constant ($\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) and surface heterogeneity or and the adsorption intensity.

Temkin isotherm model (Temkin and Pyzhev, 1940) was applied by using the following formula.

$$q_e = \frac{RT}{B_T} \ln(A_T C_e) \quad (\text{Eq. 5})$$

B_T , A_T , and R symbolize Temkin isotherm constant (J mol^{-1}), Temkin isotherm equilibrium binding constant (L g^{-1}), and universal gas constant ($8.314 \text{ J (mol K)}^{-1}$), respectively.

Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm model (Dubinin and Radushkevich, 1947) was applied by using the following formulas.

$$\ln q_e = \ln q_d - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (\text{Eq. 7})$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{Eq. 8})$$

q_d , β , ε , and E stand for D-R constant (mg g^{-1}), the constant related to free energy, Polanyi potential, and the mean free energy (kJ mol^{-1}), respectively.

Research article

DOI: 10.29132/ijpas.908703

Kinetic Studies

Pseudo first order kinetic model (Lagergren, 1898) was applied for AB80 adsorption on NAC by using the following formula.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{Eq. 9})$$

where q_e , q_t , and k_1 represent the adsorption capacity at equilibrium (mg g^{-1}), the adsorption capacity (mg g^{-1}) at time t (min), and the pseudo first-order rate constant (min^{-1}), respectively.

Pseudo second order kinetic model (Ho and McKay, 1999) was applied for AB80 adsorption on NAC by using the following formula.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. 10})$$

where q_e , q_t , and k_2 represent the adsorption capacity at equilibrium (mg g^{-1}), the adsorption capacity (mg g^{-1}) at time t (min), and the pseudo second-order rate constant ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), respectively.

Thermodynamic Studies

Gibbs free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°), and entropy (ΔS°) were calculated with the following formulas (Pandiarajan et al. 2018).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (\text{Eq. 11})$$

$$K_c = \frac{C_s}{C_e} \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{Eq. 13})$$

where K_c , C_s , C_e , T , and R stand for equilibrium constant, solid phase concentration of AB80 at equilibrium (mg L^{-1}), equilibrium concentration in solution (mg L^{-1}), absolute temperature (K), and the universal gas constant ($8.314 \text{ kJ mol}^{-1}$), respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

Calibration Curve

Uv-vis absorption curves of AB80 between 200 and 800 nm were obtained to determine working concentrations and wavelength before adsorption experiments. The calibration curve of AB80 with the concentrations in range of 0.4-8 mg L^{-1} at wavelength of 626 nm was drawn. Its R^2 value was calculated to be 0.9999, and its equation was obtained as $y=0.06312x - 8.90057e^{-4}$.

Effect of Contact Time

To determine the adsorption time which is sufficient for reaching AB80 adsorption equilibrium on NAC, the effect of contact time was investigated. The effect of contact time on AB80 adsorption at various initial AB80 concentrations ranging from 40 to 160 mg L^{-1} on NAC is shown in Figure 1. As contact time passed, the removal percentage of AB80 from the solution by NAC increased for all studied AB80 concentrations till reaching adsorption equilibrium. From Figure 1, the rates of AB80 adsorptions at all initial AB80 concentrations are fast during the first 60 minutes because first the positively charged active sites of NACs are easily accessible by negatively charged AB80 molecules. However, as easily accessible vacant sites are filled with negatively charged AB80 molecules, access to active sites becomes more difficult than before, hence the rate of AB80 adsorption slows down. AB80 adsorption on NAC reached adsorption equilibrium at 840, 960, 1080, and 1200 minutes for the initial AB80 concentrations of 40, 80, 120, and 160 mg L^{-1} , respectively. Therefore, all studied AB80 adsorption experiments except kinetic experiments were carried out with the contact time of 1320 minutes.

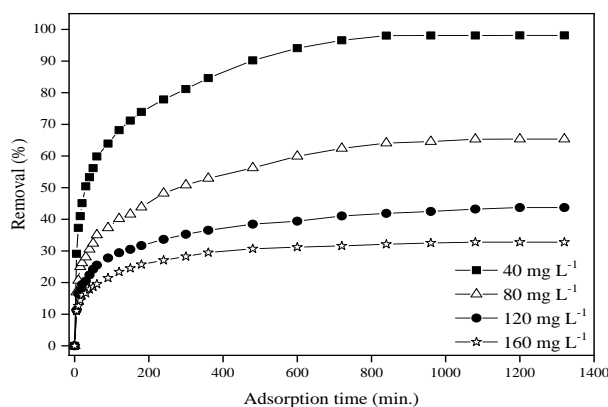


Figure 1. Effect of contact time on AB80 removal at various initial dye concentrations (Conditions: adsorbent dosage = 0.6 mg mL^{-1} , temperature = $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, dye solution pH = original, and agitation speed = 125 rpm)

Effect of Adsorbent Dosage

Figure 2(a–c) displays NAC dose effect on the removal percentage of AB80 with the different concentration of 40, 80, 120, and 160 mg L^{-1} at three different temperatures of 25, 35, and $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Also, experimental results showed in Figure 2(d) that the colors of AB80 solutions opens from left to right as the amount of activated carbon increases. As the NAC dosage increases for each AB80 concentration studied, AB80 removal percentage increases until there is no molecule in solution. As shown in Figure 2(a), 0.68, 1.33, 1.95, and 2.60 mg mL^{-1} NAC are sufficient for the removals of 40, 80, 120, and 160 mg L^{-1} AB80 at $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively, in order to remove AB80 with the percentage of higher than 99.00% from the aqueous solution. Also, 0.65, 1.30, 1.85, and 2.40 mg mL^{-1} NAC at the adsorption temperature of $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and 0.60, 1.10, 1.65, and 2.02 mg mL^{-1} NAC at the adsorption temperature of $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ are adequate for the higher than 99.00% removals of 40, 80, 120, and 160 mg L^{-1} AB80, respectively, as seen in Figure 2(b–c). When using higher than sufficient NAC amount, AB80 adsorption on NAC ends when any AB80 molecule does not remain in

solution. Therefore, excessive use of NAC is unnecessary in terms of cost-effect.

Effect of Initial AB80 Concentration

If the parameters affecting the adsorption capacity are kept constant in solution, and if only initial AB80 concentration is increased, AB80 removal percentage from the solution will decrease as expected. For instance, AB80 removal percentages were determined to be 93.43, 55.91, 36.40, and 26.6 when NAC amount was used as 0.5 mg mL^{-1} at adsorption temperature of $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ in Figure 2(a). On the other hand, AB80 removal percentages were higher than 99.00% when NAC amount was used higher than 2.60 mg mL^{-1} for all AB80 concentrations studied. This is because, 2.60 mg mL^{-1} NAC is sufficient for the removal of AB80 with 160 mg L^{-1} , but 2.60 mg mL^{-1} NAC is excessive for 40, 80, and 120 mg L^{-1} AB80 removals due to the lack of AB80 molecules in solution. Similar trend is observed for AB80 adsorptions at 35 and $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$, as seen in Figure 2(b–c). The significant point is to use optimum NAC amount which is proper to AB80 concentration. This will decrease the costs.

Research article

DOI: 10.29132/ijpas.908703

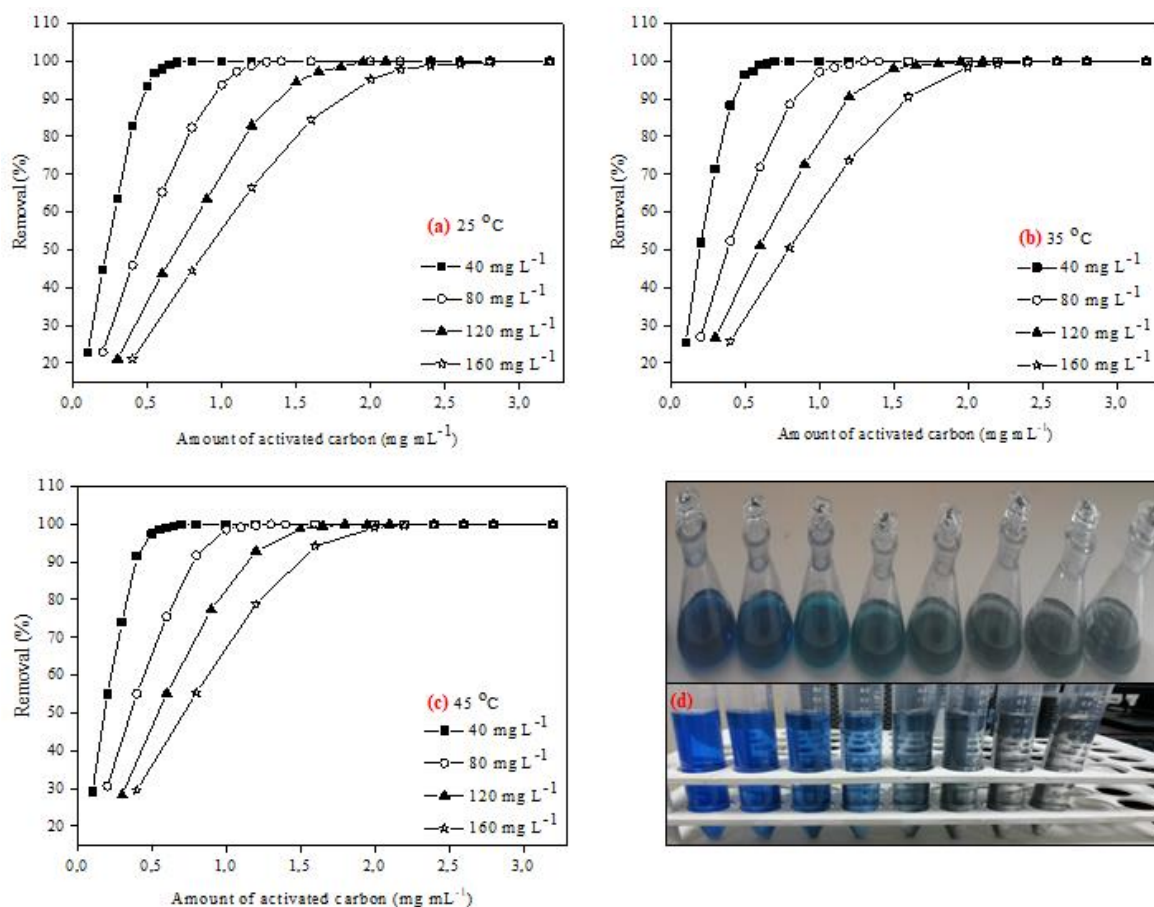


Figure 2. The adsorbent dose versus the removal percentage of AB80 with the different concentration of 40, 80, 120, and 160 mg L⁻¹ at three different temperatures of (a) 25, (b) 35, and (c) 45 °C, and also (d) experimental results of their colours; opening colours from left to right as the amount of activated carbon increases (Conditions: agitation speed = 125 rpm and dye solution pH = original)

Effect of Adsorption Temperature

Figure 3(a–d) proves that increasing adsorption temperature led to increase in AB80 adsorption capacity by NAC. This can be explained that chemical interactions between AB80 ions and surface groups on NAC largely affect AB80 adsorption capacity by NAC. Similar results were obtained by other studies (Aboua et al., 2015; Karim

et al., 2006). Increasing AB80 adsorption with adsorption temperature might be because of the chemical interactions between AB80 ions and surface groups or because of the increase in the rate of the AB80 ion intraparticle diffusion into pores at elevated adsorption temperatures (Aboua et al., 2015).

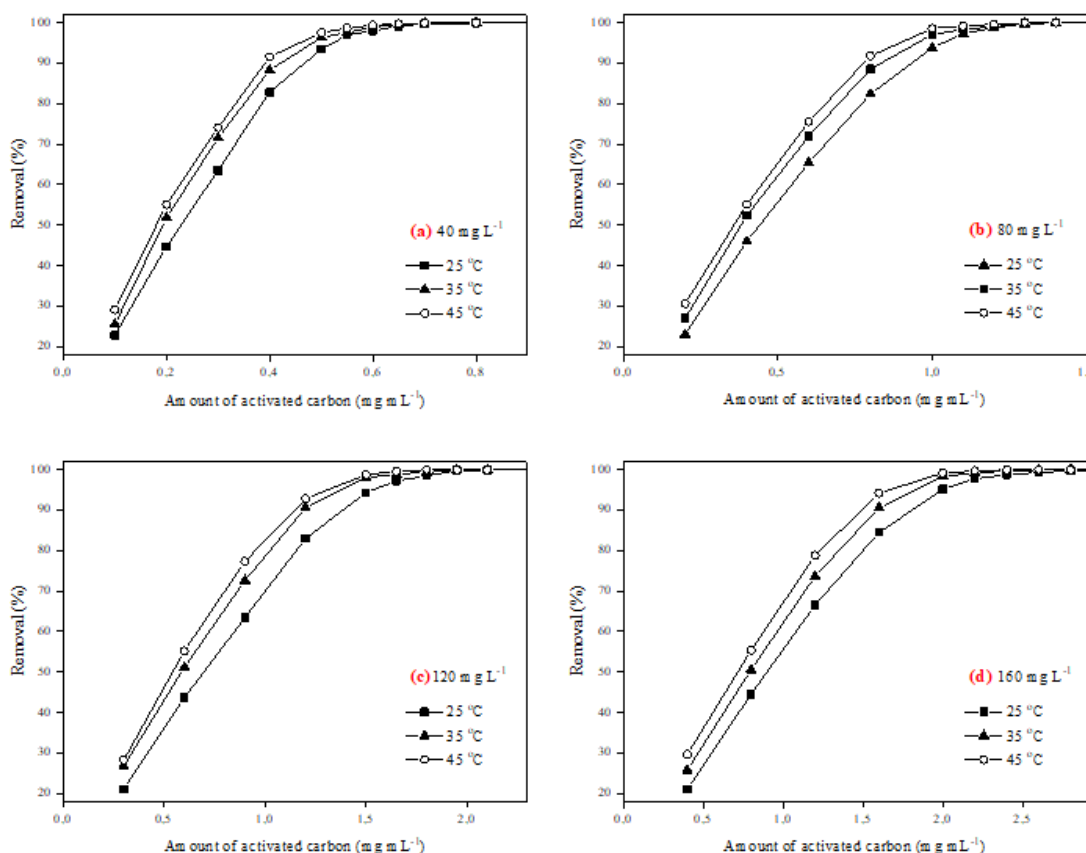


Figure 3. Temperature effect on the adsorption of AB80 with the different concentration of (a) 40, (b) 80, (c) 120, and (d) 160 mg L⁻¹ (Conditions: agitation speed = 125 rpm and dye solution pH = original)

Effect of Initial pH

The point of zero charge was determined to be 6.87, as seen in Figure 4(a). The surface of NAC is positively charged at pHs below values of 6.87, while it is negatively charged at pHs higher than 6.87. As shown in Figure 4(b), AB80 adsorption capacity increases as adsorption pH decreases. This may be clarified with PZC of NAC that AB80 is negatively charged ion in solution, and the surface of NAC is more positively charged as pHs decreases

from 6.87 to below values. Thus, as adsorption pH decreases, AB80 adsorption capacity increases due to the attractions between negatively charged AB80 ions and positively charged NAC surface. On the other hand, the surface of NAC is more negatively charged as pHs increases from 6.87 to higher values. As adsorption pH increases, AB80 adsorption capacity decreases due to the repulsions between negatively charged AB80 ions and negatively charged NAC surface.

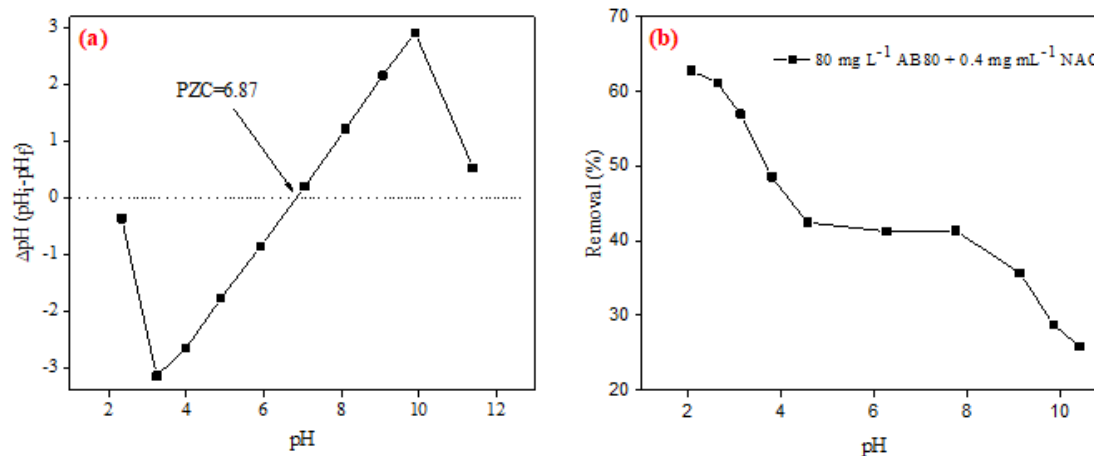


Figure 4. (a) Determination of point of zero charge (PZC) of NAC and (b) initial pH the effect on AB80 adsorption onto NAC (Conditions: temperature = 25 °C and agitation speed = 125 rpm)

Adsorption Kinetics

The rate constants of Lagergren pseudo first order and pseudo second order models were calculated by utilizing intercepts and slopes of these model fits, and kinetic parameters for AB80 adsorption onto NAC at 25 °C were recorded in Table 1. From the results in Table 1, R^2 values (0.993–0.998) obtained for pseudo second order model were determined to be higher than those obtained for pseudo first order model (0.833–0.927), which means that pseudo second order model is the best fitting model to the experimental data of AB80 adsorption on NAC. Also, the maximum AB80 adsorption capacities calculated by using pseudo second order model were found to be close to experimental adsorption capacities. Pseudo second order model shows that chemisorption process can control AB80 adsorption on NAC by occurring electron sharing between AB80 molecules and the surface groups of NAC (Ho and McKay 1999).

Adsorption Isotherm

Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm models were utilized to describe NAC-AB80 interaction and AB80 molecule distribution at solid-liquid phases. The calculated parameters of these isotherm models

for AB80 adsorption onto NAC are given in Table 2. The Langmuir isotherm model has higher R^2 values (1.000–0.999) compared to the others, which indicates that Langmuir model better describes AB80 adsorption process on NAC than the others. Langmuir isotherm model suggests that AB80 adsorption on NAC is monolayer with homogeneous sites (Martins et al., 2015). Also, NAC for AB80 adsorption displayed quite good maximum adsorption capacities which were calculated to be 88.03, 102.04, and 113.96 mg g^{-1} at 25, 35, and 45 °C, respectively.

There are some maximum adsorption capacities (q_{max}) for AB80 on various adsorbents at between 20 and 30 °C in literature. For instance, the maximum adsorption capacity of AB80 with surfactant-modified bentonite is 38.15 mg g^{-1} (Balarak et al., 2018), and the maximum adsorption capacity of AB80 with Modified bentonite is 201.00 mg g^{-1} (Gomri et al., 2016). Another adsorbent used for AB80 is Cu-TiO₂, and its maximum adsorption capacity is $22.23 \pm 1.87 \text{ mg g}^{-1}$ (Puentes-Cárdenas et al., 2016). While the maximum adsorption capacity of AB80 with potato residue based activated carbon is 156.22 mg g^{-1} (Liu et al., 2015), the maximum adsorption capacity of AB80 with mango seed is 9.20 mg g^{-1} (Dávila-Jiménez et al., 2009). Compared

Research article

DOI: 10.29132/ijpas.908703

with examples of the maximum AB80 adsorption capacities in the literature, Nerium oleander fruits are a relatively feasible precursor of efficient activated carbon for AB80 adsorption.

Thermodynamics

As seen in Table 3, thermodynamic parameters which are ΔH° , ΔS° and ΔG° for AB80 adsorption onto NAC were calculated by plotting $\ln K_c$ versus $1/T$ for temperatures ranging from 25 to 45 °C. All ΔG° values for AB80 adsorption on NAC have negative values at the adsorption temperature of 25, 35, and 45 °C, indicating spontaneous and feasible process. ΔG° values decrease with the increase in adsorption temperature, which means that AB80 adsorption on NAC is more spontaneous at high temperatures. Furthermore, ΔH° value is positive, which shows that AB80 adsorption on NAC is endothermic. Also, ΔS° value for AB80 adsorption on NAC is positive, which indicates the increase in the degree of freedom of AB80 adsorption system (Aboua et al., 2015).

FTIR Spectra

To determine functional groups related to the interaction between NAC and AB80 molecule during the adsorption, FTIR spectra of NAC before and after AB80 adsorption were obtained by using FTIR spectroscopy (Thermo FT-IR), and they are given in Figure 5. The peaks at 2921–2852 cm^{-1} are attributed to symmetric and asymmetric stretching in methylene and methyl groups (Koçer and

Acemioğlu, 2016). The peak at 1722 cm^{-1} is attributed to carbonyl (C=O) stretching (Köseoğlu and Akmil-Başar, 2015). The band at 1574 cm^{-1} identifies the C=O stretching (Ai et al., 2011). The bands between 1510 and 1425 cm^{-1} identify the skeletal C=C vibrations in aromatic rings (Ma et al., 2016; Baccar et al., 2009). The peak at 1377 cm^{-1} identify the plane bending of CH, skeletal CCC, and enolic COH (Mohan et al., 2012; Baccar et al., 2009). The bands between 1300 and 1000 cm^{-1} identify the OH bending and C–O stretching vibrations of alcohols and carboxylic acids (Köseoğlu and Akmil-Başar, 2015; Abechi et al., 2013; Beltrame et. al., 2018). The peak at 1154 cm^{-1} is attributed to C–H aromatic stretching in phenolics (Nogales-Bueno et al., 2017). The peaks between 900 and 700 cm^{-1} identifies the aromatic, out of plane C–H bending (Köseoğlu and Akmil-Başar, 2015). In Figure 5, the shifting of the peak from 1577 to 1571 cm^{-1} after AB80 adsorption indicates that carbonyl groups involved in the interaction between NAC and AB80 during the adsorption. Also, the shifting of the peak from 1162 to 1153 cm^{-1} after AB80 adsorption suggests that aromatic groups in phenolics involved in the interaction between NAC and AB80 during the adsorption. Therefore, the interactions of carbonyl groups on NAC with AB80 molecules and π - π stacking interactions between NAC and AB80 molecules are possible interactions during the adsorption.

Table 1. Kinetic parameters for the adsorption of AB80 onto NAC at 25 °C

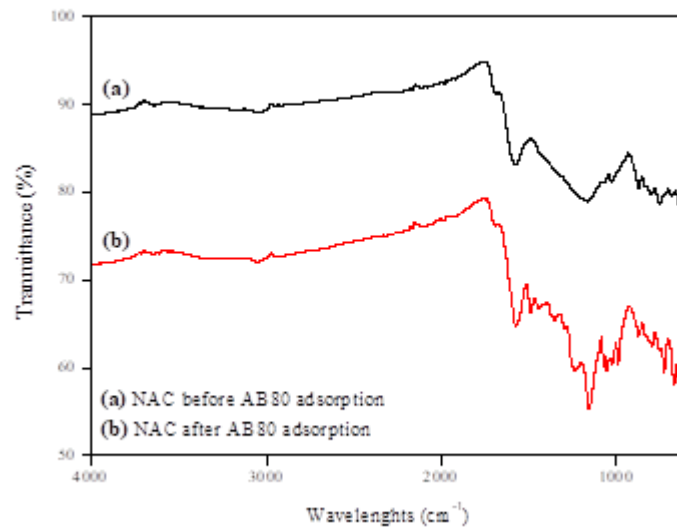
C_0 (mg L^{-1})	$q_{e,\text{exp}}$ (mg g^{-1})	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		k_1 (1 min^{-1})	$q_{e,\text{cal}}$ (mg g^{-1})	R^2	$k_2 \times 10^{-3}$ (g (mg min)^{-1})	$q_{e,\text{cal}}$ (mg g^{-1})	R^2
40	65.41	0.0071	54.08	0.927	0.341	67.48	0.997
80	87.12	0.0051	70.18	0.868	0.186	89.60	0.993
120	87.42	0.0043	59.66	0.833	0.233	88.65	0.997
160	87.38	0.0053	55.47	0.888	0.293	89.21	0.998

Table 2. Adsorption isotherm parameters for AB80 adsorption on NAC

Temperature (°C)		25	35	45
Langmuir	q_{\max} (mg g ⁻¹)	88.03	102.04	113.96
	K_L (L mg ⁻¹)	2,777	1.355	0.735
	R^2	1.000	0.999	0.999
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}	66.32	71.59	75.56
	1/n	0.0674	0.0832	0.0092
	R^2	0.947	0.984	0.998
Temkin	A_T (L g ⁻¹)	76.91 x 10 ⁴	6.85 x 10 ⁴	2.55 x 10 ⁴
	B_T (J mol ⁻¹)	500.67	388.68	342.98
	R^2	0.952	0.989	0.997
Dubinin-Radushkevich	q_d (mg g ⁻¹)	87.13	98.72	106.62
	β (mol ² kJ ⁻²)	0.0312	0.0192	0.0145
	E (kJ mol ⁻¹)	4.0009	5.0867	5.8593
	R^2	0.997	0.966	0.934

Table 3. Thermodynamic parameters for AB80 adsorption onto NAC at various temperatures

Temperature (°C)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ (mol K) ⁻¹)
25	- 11.768	46.018	0.227
35	- 14.010		
45	- 15.637		

**Figure 5.** FTIR spectra of NAC (a) before and (b) after AB80 adsorption

Research article

DOI: 10.29132/ijpas.908703

CONCLUSION

Acid blue 80 adsorption experiments by using the activated carbon prepared from *Nerium oleander* fruits were carried out. To remove AB80 with the percentage of higher than 99.00% from the aqueous solution, 0.68, 1.33, 1.95, and 2.60 mg mL⁻¹ NAC was found to be sufficient for the removals of 40, 80, 120, and 160 mg L⁻¹ AB80 at 25 °C, respectively. Also, increasing adsorption temperature led to increase in AB80 adsorption capacity by NAC. AB80 adsorption capacity increased as adsorption pH decreased. Langmuir isotherm model and pseudo second order model were determined to be best fitting models for AB80 adsorption on NAC, and its maximum adsorption capacities were calculated to be 88.03, 102.04, and 113.96 mg g⁻¹ at 25, 35, and 45 °C, respectively. While the rate of AB80 adsorption on NAC was found to be fast during the first 60 minutes, AB80 adsorption velocity decreased with passing contact time. Furthermore, AB80 adsorption on NAC was determined to be spontaneous, feasible, and endothermic.

ACKNOWLEDGMENT

The author special thanks to Kırklareli University Central Research Laboratory (Advanced Technologies Application and Research Center) for using its experimental and measurement instruments.

CONFLICT OF INTEREST

The Author reports no conflict of interest relevant to this article.

RESEARCH AND PUBLICATION ETHICS STATEMENT

The author declares that this study complies with research and publication ethics.

REFERENCES

- Abechi, S.E., Gimba, C.E., Uzairu, A., Dallatu, Y.A., 2013. Preparation and characterization of activated carbon from palm kernel shell by chemical activation. *Research Journal of Chemical Sciences*, 3(7):54–61.
- Aboua, K.N., Yobouet, Y.A., Yao, K.B., Gone, D.L., Trokourey, A., 2015. Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macoré fruit. *Journal of Environmental Management*, 156:10–14.
- Ai, L., Zhang, C., Liao, F., Wang, Y., Li, M., Meng, L., Jiang, J., 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 198:282–290.
- Ali H., 2010. Biodegradation of synthetic dyes—a review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 213(1):251–273.
- Ambati, R., Gogate, P.R., 2017. Photocatalytic degradation of Acid Blue 80 using iron doped TiO₂ catalyst: Understanding the effect of operating parameters and combinations for synergism. *Journal of Water Process Engineering*, 20:217–225.
- Baccar, R., Bouzid, J., Feki, M., Montiel, A., 2009. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3):1522–1529.
- Bakıcı Tanaydın, Z., Tanaydın, M., İnce, M., Demirkıran, N., 2020. Bakır ve Kadmiyumun Perlit ile Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 6(2):208–218.
- Balarak, D., Dashtizadeh, M., Abasizade, H., Baniasadi, M., 2018. Isotherm and Kinetic Evaluation of Acid Blue 80 Dye Adsorption on Surfactant-modified Bentonite. *Journal of Human, Environment and Health Promotion*, 4(2):75–80.
- Baysal, M., Bilge, K., Yılmaz, B., Papila, M., Yürüm, Y., 2018. Preparation of high surface area activated carbon from waste-biomass of sunflower piths: Kinetics and equilibrium studies on the dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2):1702–1713.
- Beltrame, K.K., Cazetta, A.L., de Souza, P.S., Spessato, L., Silva, T.L., Almeida, V.C., 2018. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147:64–71.
- Bhattacharyya, S., Das, P., Datta, S., 2019. Removal of Ranitidine from Pharmaceutical Waste Water Using

Research article

DOI: 10.29132/ijpas.908703

- Activated Carbon (AC) Prepared from Waste Lemon Peel. In *Waste Water Recycling and Management* (pp. 123–141). Springer, Singapore.
- Dávila-Jiménez, M.M., Elizalde-González, M.P., Hernández-Montoya, V., 2009. Performance of mango seed adsorbents in the adsorption of anthraquinone and azo acid dyes in single and binary aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 100(24):6199–6206.
- Demiral, H., Güngör, C., 2016. Adsorption of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. *Journal of Cleaner Production*, 124:103–113.
- Dubin, M.M., Radushkevich, L.V., 1947. The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proc Academy of Sciences of the USSR Physical Chemistry Section*, 55:331–337.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57:385–470.
- Gomri, F., Boutahala, M., Zaghouane-Boudiaf, H., Korili, S. A., Gil, A., 2016. Removal of acid blue 80 from aqueous solutions by adsorption on chemical modified bentonites. *Desalination and Water Treatment*, 57(54):26240–26249.
- Hadi, M., Samarghandi, M.R., McKay, G., 2010. Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: study of residual errors. *Chemical Engineering Journal*, 160(2):408–416.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.A., 2009. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3): 870–875.
- Hassan, M.A., El Nemr, A., 2017. Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. *American Journal of Environmental Science and Engineering*, 1(3):64–67.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34:451–465.
- Ince, M., Kaplan Ince, O., 2017. An Overview of Adsorption Technique for Heavy Metal Removal from Water/Wastewater: A Critical Review. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 3(2):10-19.
- Karim, M.M., Das, A.K., Lee, S.H., 2006. Treatment of colored effluent of the textile industry in Bangladesh using zinc chloride treated indigenous activated carbons. *Analytica chimica acta*, 576(1):37–42.
- Koçer, O., Acemioğlu, B., 2016. Adsorption of Basic green 4 from aqueous solution by olive pomace and commercial activated carbon: process design, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(35):16653-16669.
- Köseoğlu, E., Akmil-Başar, C., 2015. Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology*, 26(3):811–818.
- Kyzas, G.Z., Deliyanni, E.A., Matis, K.A., 2016. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: cobalt ions removal by adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 490:74–83.
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24:1–39.
- Lakherwal D., 2014. Adsorption of heavy metals: a review. *International Journal of Environmental Research and Development*, 4(1):41–48.
- Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of American Chemical Society*, 38:2221–2295.
- Liu, Y., Luo, X., Zhang, Z., Zhou, P., Yang, Z., 2015. Modeling and thermodynamics of methylene blue and acid blue 80 adsorption onto potato residue based activated carbon. *Chemical Research in Chinese Universities*, 31(4):627–632.
- Ma, Z., Sun, Q., Ye, J., Yao, Q., Zhao, C., 2016. Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA–FTIR and Py–GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117:116–124.
- Martins, A.C., Pezoti, O., Cazetta, A.L., Bedin, K.C., Yamazaki, D.A., Bandoch, G.F., Asefa, T., Visentainer, J.V., Almeida, V.C., 2015. Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 260:291–299.
- Milonjić, S.K., Ruvarac, A.L., Šušić, M.V., 1975. The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions. *ThermochimicaActa*, 11:261–266.

Research article

DOI: 10.29132/ijpas.908703

- Mohan, P.K., Sreelakshmi, G., Muraleedharan, C.V., Joseph, R., 2012. Water soluble complexes of curcumin with cyclodextrins: Characterization by FT-Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 62:77–84.
- Nasrullah, A., Saad, B., Bhat, A.H., Khan, A.S., Danish, M., Isa, M.H., Naeem, A., 2019. Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal. *Journal of Cleaner Production*, 211:1190–1200.
- Nogales-Bueno, J., Baca-Bocanegra, B., Rooney, A., Hernández-Hierro, J.M., Byrne, H.J., Heredia, F.J., 2017. Study of phenolic extractability in grape seeds by means of ATR-FTIR and Raman spectroscopy. *Food Chemistry*, 232:602–609.
- Pandiarajan, A., Kamaraj, R., Vasudevan, S., Vasudevan, S., 2018. OPAC (orange peel activated carbon) derived from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxyacetic acid herbicides from water: adsorption isotherm, kinetic modelling and thermodynamic studies. *Bioresource Technology*, 261:329–341.
- Puentes-Cárdenas, I.J., Chávez-Camarillo, G.M., Flores-Ortiz, C.M., Cristiani-Urbina, M.D.C., Netzahuatl-Muñoz, A.R., Salcedo-Reyes, J.C., Pedroza-Rodríguez, A.M., Cristiani-Urbina, E., 2016. Adsorptive removal of acid blue 80 dye from aqueous solutions by Cu-TiO₂. *Journal of Nanomaterials*, 2016:1–15.
- Qiu, W.Z., Yang, H.C., Wan, L.S., Xu, Z.K., 2015. Co-deposition of catechol/polyethyleneimine on porous membranes for efficient decolorization of dye water. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(27):14438–14444.
- Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M.J., Hussain, M., 2021. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*, 1–17. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x>
- Rashidi, N.A., Yusup, S.A., 2017. Review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. *Chemical Engineering Journal*, 314:277–290.
- Sabarinathan, C., Karuppasamy, P., Vijayakumar, C.T., Arumuganathan, T., 2019. Development of methylene blue removal methodology by adsorption using molecular polyoxometalate: Kinetics, Thermodynamics and Mechanistic Study. *Microchemical Journal*, 146:315–326.
- Shankar, Y.S., Ankur, K., Bhushan, P., Mohan, D., 2019. Utilization of Water Treatment Plant (WTP) Sludge for Pretreatment of Dye Wastewater Using Coagulation. *Advances in Waste Management*, 107–121. https://doi.org/10.1007/978-981-13-0215-2_8
- Shi, B., Li, G., Wang, D., Feng, C., Tang, H., 2007. Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2):567–574.
- Silva, T.L., Cazetta, A.L., Souza, P.S., Zhang, T., Asefa, T., Almeida, V.C., 2018. Mesoporous activated carbon fibers synthesized from denim fabric waste: efficient adsorbents for removal of textile dye from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, 171, 482–490.
- Tee, P.C., Wong, Y.J., Sherry, J.P., Bols, N.C., 2011. Effect of acid blue 80, an anthracenedione dye, on rainbow trout liver, gill and gut cells in vitro. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(7):1874–1878.
- Temkin, M.I., Pyzhev, V., 1940. Kinetic of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta PhysChim USSR*, 12:327–356.
- Tong, D.S., Wu, C.W., Adebajo, M.O., Jin, G.C., Yu, W. H., Ji, S.F., Zhou, C.H., 2018. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto porous cellulose-derived carbon/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 161, 256–264.
- Türgay, O., Ersöz, G., Atalay, S., Forss, J., Welander, U., 2011. The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation. *Separation and Purification Technology*, 79(1):26–33.
- Üner, O., Geçgel, Ü., Avcu, T., 2021. Comparisons of activated carbons produced from sycamore balls, ripe black locust seed pods, and *Nerium oleander* fruits and also their H₂ storage studies. *Carbon Letters*. 31:75–92.
- Üner, O., Geçgel, Ü., Bayrak, Y., 2016. Adsorption of methylene blue by an efficient activated carbon prepared from Citrullus lanatus rind: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism analysis. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(7): 1–15.
- Üner, O., Geçgel, Ü., Bayrak, Y., 2019. Preparation and characterization of mesoporous activated carbons

Research article

DOI: 10.29132/ijpas.908703

from waste watermelon rind by using the chemical activation method with zinc chloride. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8):3621–3627.

Üner, O., Geçgel, Ü., Kolancılar, H., Bayrak, Y., 2017. Adsorptive removal of rhodamine b with activated carbon obtained from okra wastes. *Chemical Engineering Communications*, 204(7):772–783.

Wong, S., Ngadi, N., Inuwa, I.M., Hassan, O., 2018. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: a short review. *Journal of Cleaner Production*, 175:361–375.

Yahya, M.A., Al-Qodah, Z., Ngah, C.Z., 2015. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46:218–235.

Kalite Test Fonksiyonları Kullanılarak Güncel Metasezgisel Optimizasyon Algoritmalarının Karşılaştırılması

Soner Kızılluk^{1*}, Ümit Can²

¹ Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye

² Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Tunceli, Türkiye

*soner.kiziloluk@ozal.edu.tr^{ID}, ucan@munzur.edu.tr^{ID}

Makale gönderme tarihi: 07.01.2021, Makale kabul tarihi: 26.02.2021

Öz

Doğadaki canlıların sürü davranışlarından, bitkilerden, insana özgü olgulardan, fizik, matematik, biyoloji ve kimya gibi bilimsel alanlardaki olaylardan esinlenen onlarca metasezgisel optimizasyon yöntemi mevcuttur. Bu yöntemler belirli problemlerde başarılı olmakla birlikte bütün problemlerde başarılı olamamaktadır. Bundan dolayı araştırmacılar tarafından her geçen gün yeni metasezgisel yöntemler önerilmektedir. Bu çalışmada ilk defa güncel Yapay Deniz Anası Optimizasyonu, Etçil Bitki Optimizasyonu, Giza Piramitleri İnşaatı Optimizasyonu, Gradyan Tabanlı Optimizasyon, Öğrenci Psikolojisine Dayalı Optimizasyon ve Tunik Sürüsü Optimizasyonu olmak üzere altı güncel metasezgisel optimizasyon algoritması 10 adet matematiksel kalite test fonksiyonunda 10, 30 ve 50 boyut değerleri baz alınarak ayrıntılı bir şekilde karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 10 kalite testinden 7'sinde en iyi sonuçları Öğrenci Psikolojisine Dayalı Optimizasyon vermiştir. Gradyan Tabanlı Optimizasyon'un ise 4 kalite testinde en iyi sonuçları verdiği görülmüştür. En kötü performansı ise Etçil Bitki Optimizasyonu ve Tunik Sürüsü Optimizasyonu göstermiştir. Süre bakımından karşılaştırmak üzere algoritmalar 50 boyutlu test fonksiyonlarında 1000 iterasyonda çalıştırılmış ve elde edilen ortalama çalışma süreleri incelendiğinde, Yapay Deniz Anası Optimizasyonu ve Tunik Sürüsü Optimizasyonu'nun en hızlı çalışan algoritmalar olduğu görülmektedir. Etçil Bitki Optimizasyonu ve Öğrenci Psikolojisine Dayalı Optimizasyon ise en yavaş çalışan algoritmalar olmuştur.

Anahtar kelimeler: Global optimizasyon, kalite test fonksiyonları, metasezgisel algoritmalar

Comparison of Current Metaheuristic Optimization Algorithms by Using Benchmark Functions

Abstract

There are dozens of metaheuristic optimization methods inspired by the swarm behaviors of creatures in nature, plants, human-specific phenomena, events in scientific fields such as physics, mathematics, biology and chemistry. These methods are successful in certain problems but not in all problems. Therefore, new metaheuristic methods are suggested by researchers frequently. In this study, for the first time, six up-to-date metaheuristic optimization algorithms, namely Jellyfish Search Optimizer, Carnivorous Plant Algorithm, Giza Pyramids Construction Algorithm, Gradient Based Optimizer, Student Based Psychology Optimization and Tunicate Swarm Optimization, were compared by using 10 mathematical benchmark functions with 10, 30 and 50 dimensions. According to the results obtained, Student Based Psychology Optimization gave the best results in 7 out of 10 benchmark functions. It was observed that Gradient Based Optimizer gave the best results in 4 benchmark functions. Carnivorous Plant Algorithm and Tunicate Swarm Optimization showed the worst performance. In order to compare in terms of time, algorithms were run at 1000 iterations in 50-dimensional benchmark functions. When the average run times obtained are examined, it is seen that Jellyfish Search Optimizer and Tunicate Swarm Optimization are the fastest running algorithms. Carnivorous Plant Algorithm and Student Based Psychology Optimization were the slowest running algorithms.

Keywords: Benchmark functions, global optimization, metaheuristic algorithms

GİRİŞ

Çeşitli bilim ve mühendislik alanlarındaki birçok gerçek dünya uygulaması optimizasyon problemlerine dönüştürülebilir. Çözölmeye çalışılan bu problemler doğrusal olmayan, çok modlu ve oldukça karmaşık problemlerdir. Bir problemin çözüm uzayının tümünün değerlendirilemeyeceği ve sonsuz büyüklükte olduğu durumlarda optimum çözüme en yakın sonucun makul bir zaman diliminde bulunabilmesi için metasezgisel optimizasyon algoritmaları kullanılmaktadır. Metasezgisel optimizasyon algoritmaları oldukça popüler yöntemlerdir ve bunun dört önemli nedeni vardır; (a) Basit konseptlere dayanmaktadır ve uygulanmaları kolaydır; (b) amaç fonksiyonu sınırlayıcıların ve kullanılan değişkenlerin tipine bağlı değildir; (c) yerel minimum noktasını baypas edebilirler; ve (d) çeşitli alanlardaki değişik problemleri çözmek için kullanılabilirler (Altunbey ve Alataş, 2015; Mirjalili ve Lewis, 2016; Gao ve Silva, 2018; Chou ve Truong, 2021). Metasezgisel optimizasyon algoritmaları esinlendikleri alanlara göre evrimsel tabanlı, fizik tabanlı, kimya tabanlı, sürü tabanlı, insana dayalı ve bitki tabanlı olmak üzere temel olarak altı sınıfa ayrılabilir.

Evrimsel yöntemler içindeki en popüler olanları Genetik Algoritma (Holland, 1992) ve Diferansiyel Gelişim Algoritmasıdır (Storn ve Price, 1997). Fizik kurallarından veya kanunlarından esinlenilerek geliştirilen fizik tabanlı metasezgisel optimizasyon algoritmalarına Elektromanyetizma Benzeri Algoritma (Birbil ve Fang, 2003), Yerçekimsel Arama Algoritması (Rashedi ve ark., 2009), Parçacık Çarpışma Algoritması (Sacco ve ark., 2005) ve Yapay Fizik Algoritması (Xie ve ark., 2009) örnek olarak verilebilir. Kimya tabanlı yöntemlere ise Yapay Kimyasal Reaksiyon Optimizasyonu (Alatas, 2012) algoritması örnek verilebilir. Doğada hayvanların sosyal davranışlarını taklit ederek ve onların sürü zekâsını kullanarak geliştirilen yöntemler sürü tabanlı algoritmalar olarak adlandırılırlar. Bunlar güve, arı, kuş, kedi, kurt ve balina gibi hayvanların davranışlarından esinlenen algoritmalarıdır. Parçacık Sürü Optimizasyonu (Kennedy ve Eberhart, 1995), Yapay Arı Kolonisi (Karaboga ve Akay, 2009) ve Yarasa Algoritması (Yang ve Gandomi, 2012) gibi algoritmalar sürü tabanlı algoritmalarla örnek olarak verilebilir. Spor, müzik, eğitim-öğretim ve yönetim biçimi gibi çeşitli insana dayalı kaynaklardan esinlenerek geliştirilen birçok algoritma

bulunmaktadır. Lig Şampiyonası Algoritması (Kashan, 2014) ve Altın Top Optimizasyonu (Osaba ve ark., 2014) spordan esinlenen algoritmalarla örnek olarak verilebilir. Harmoni Arama (Lee ve Geem., 2005) ve Melodi Arama (Ashrafi ve Dariane, 2011) algoritmaları müzikten esinlenen yöntemlerdir. Parlamenter sistemden esinlenen Parlamenter Optimizasyon Algoritması (Borji ve Hamidi, 2009) parlamenter sistemin işleyişini simule etmiştir. Bir öğretmen sınıfındaki öğrencilerin öğrenme üzerindeki etkisinden esinlenilerek Öğretme-öğrenmeye dayalı optimizasyon algoritması (Rao ve ark., 2012) geliştirilmiştir. Tüm bu kategorilerin dışında araştırmacılar tarafından bitki davranışlarından esinlenen bitki tabanlı algoritmalar karmaşık problemlerin çözümü için önerilmiştir. Kök kütlesi optimizasyon algoritması (Qi ve ark., 2013; Can ve Alataş, 2015) ve Çiçek Tozlaşması Algoritması (Yang, 2012) bu tür tekniklere örnektir.

Araştırmacılar tarafından yeni birçok optimizasyon algoritması geliştirilmesine rağmen hala bu zorlu problemlerin çözümünde tatmin edici sonuçlar ortaya koymada yeterli olamamaktadırlar (Ahmadianfar ve ark., 2020). Optimizasyon problemlerine daha başarılı çözümler sunmak için araştırmacılar tarafından yeni sezgisel yöntemler önerilmektedir. Yapay Deniz Anası Optimizasyonu (YDAO) (Chou ve Truong, 2021), Etçil Bitki Optimizasyonu (EBO) (Ong ve ark., 2021), Giza Piramitleri İnşaatı Optimizasyonu (GPİO) (Harifi ve ark., 2020), Gradyan Tabanlı Optimizasyon (GTO) (Ahmadianfar ve ark., 2020), Öğrenci Psikolojisine Dayalı Optimizasyon (ÖPDO) (Das ve ark., 2020) ve Tunik Sürüsü Optimizasyonu (TSO) (Kaur ve ark., 2020) 2020 yılı içerisinde önerilmiş güncel metasezgisel yöntemlerdir. Bu çalışmada son bir yıl içerisinde önerilen güncel altı adet metasezgisel algoritma incelenmiş ve bu algoritmalar ilk defa on adet sıkça kullanılan kalite test fonksiyonu kullanılarak karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar detaylı bir şekilde verilmiştir.

Giriş bölümünde metasezgisel optimizasyon yöntemleri anlatılarak literatürdeki mevcut çalışmalar hakkında bilgi verilmiştir. Güncel Metasezgisel Optimizasyon Algoritmaları başlığında ise çalışmada kullanılan güncel metasezgisel algoritmaların esinlenme kaynakları verilerek bu algoritmaların kaba kodları gösterilmiştir. Deneysel Çalışma ve Sonuçlar bölümünde algoritmalar on adet matematiksel kalite test fonksiyonu kullanılarak

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.855869

karşılaştırılmış ve sonuçlar ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Sonuç bölümünde ise deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir

GÜNCEL METASEZGİSEL OPTİMİZASYON ALGORİTMALARI

Bilimsel araştırmalar sürdükçe insanların keşifleri artmakta bu da yeni metasezgisel algoritmalar geliştirilmesi için farklı esin kaynaklarının ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Bu bölümde, deneysel çalışmada karşılaştırmaları yapılan 6 farklı güncel metasezgisel optimizasyon algoritmasının temel esin kaynakları ve algoritma adımlarını içeren kaba kodları alt başlıklarda verilmiştir.

Yapay Denizanası Arama Optimizasyonu

Denizaneleri çeşitli boyutlarda ve çeşitli renklerde var olan ve farklı sıcaklıklardaki sularda farklı derinliklerde yaşayabilen canlılardır. Denizanelerinin beslenme yöntemleri birbirinden farklıdır. Bazı denizaneleri yiyecekleri ağızlarına götürmek için dokunaçlarını kullanırken, bazıları ise akıntıların getirdikleri ile beslenmek için filtreleme yöntemini kullanırlar. Bazı denizaneleri avlarını aktif olarak avlar ve dokunaçlarıyla sokarak onları hareketsiz hale getirirler. Yapay denizanası arama optimizasyonu (YDAO) algoritması denizanelerinin okyanuslardaki yiyecek arama davranışından esinlenilmiş ve matematiksel olarak bir denizanası topluluğu modellenmiştir. Bu modeli temel alan algoritma üç kural üzerine kurulmuştur (Chou ve Truong, 2021).

a) Bir denizanası ya okyanus akıntısını takip eder ya da sürü içinde hareket eder ve bir “zaman kontrol mekanizması” bu hareketler arasındaki geçişi belirler.

b) Denizanası yiyecek aramak için okyanusta hareket eder. Mevcut yiyecek miktarının daha fazla olduğu yerlere daha çok çekilir.

c) Bulunan yiyeceğin miktarına konum ve konumun uygunluk fonksiyonu karar verir.

YDAO algoritmasının temel adımları Algoritma 1’deki kaba kodda verilmiştir.

ALGORİTMA 1

START

Arama uzayı sınırlarını, popülasyon sayısı (N_{pop}) ve maksimum iterasyon ($Max\ it$) sayısını ayarla.
 Başlangıç popülasyonunu oluştur.

Popülasyondaki her bir denizanasının uygunluk değerini hesapla.

Uygunluğu en iyi (En çok yiyeceğin bulunduğu) denizanasını X^* olarak tanımla.

İterasyonu $t=1$ olarak ayarla.

DO

FOR1 $i=1:N_{pop}$

Zaman kontrolü $c(t)$ ’yi hesapla.

IF1 $c(t) \geq 0.5$: (Denizanası okyanus akıntısını takip eder)

(1) Okyanus akıntısına karar ver.

(2) Denizanasının yeni konumuna karar ver.

ELSE (Denizanası sürü içinde hareket eder)

IF2 $rand(0,1) > (1-c(t))$

(1) Denizanasının yeni konumuna karar ver.

ELSE

(2) Denizanasının yönüne karar ver.

(3) Denizanasının yeni konumuna karar ver.

END IF2

END IF1

Sınır şartlarını kontrol et ve yeni noktadaki yiyecek miktarını bul

Mevcut denizanasının konumunu ve en çok yiyeceğe sahip denizanasının (X^*) konumunu güncelle.

END FOR1

$t=t+1$.

WHILE $t > Max\ it$

En iyi denizanasını problemin çözümü olarak kabul et.

STOP

Etçil Bitki Optimizasyonu

Bitkilerin birçoğu hayvanlar için besin kaynağı konumunda iken etçil bitkiler için bu durum tam tersidir. Etçil bitkiler zor şartlarda hayatta kalmanın yanı sıra sinek, kelebek, kertenkele ve fare gibi hayvanları avlar (Ong ve ark., 2021). Bu noktada Etçil Bitki Optimizasyonu (EBO) algoritması etçil bitkilerin zorlu şartlarda hayatta kalmak için avlanma davranışlarından ve üremek için tozlaşma adaptasyonlarından esinlenilerek önerilmiştir. Optimizasyon için etçil bitkilerin çekicilik, tuzağa düşürme, sindirme ve üreme stratejileri matematiksel olarak modellenmiştir. Algoritma 2’de EBO algoritmasının kaba kodu gösterilmektedir.

ALGORİTMA 2

START

grup_iter, *cekim_orani*, *buyume_orani*, *ureme_orani*, *nEBitki* ve *nAv* değişkenlerini tanımla.

d boyutlu ve *n* bireyli rastgele başlangıç popülasyonu oluştur.

Uygunluk değerlerine göre bireyleri sırala.

En iyi bireyi g^* olarak tanımla.

WHILE (Bitim şartı sağlanıncaya kadar)

En iyi bireyleri etçil bitkiler olarak sınıflandır (*nEBitki*).

Geriye kalan bireyleri av olarak sınıflandır (*nAv*).

Etçil bitkileri ve avları gruplandır

FOR1 $i=0: nEBitki$

FOR2 $j=1: grup_iter$

IF1 *cekim_orani* > rastgele üretilen sayı

Yeni bir etçil bitki üret.

ELSE

Yeni bir av üret.

END IF1

END FOR2

END FOR1

FOR3 $i=1: nEBitki$

Yeni bir etçil bitki üret.

END FOR3

Her bir yeni etçil bitkinin ve yeni avların uygunluğunu hesapla.

Eski ve yeni üretilmiş etçil bitkileri ve avları birleştir.

Bireyleri uygunluk değerlerine göre sırala ve en iyi *n* adet bireyi sonraki nesle aktar.

g^* ı güncelle.

END WHILE

En iyi bireyi (g^*) problemin çözümü olarak kabul et.

STOP

Giza Piramitleri İnşaatı Optimizasyonu

Giza Piramitleri eski Mısır'da inşa edilmiş üç büyük piramitten oluşan bir yapı bloğudur. Arkeologlara göre birbirinden farklı büyüklükteki bu piramitlerin yapımı zamana yayıldığı için yapım yöntemleri birbirinden farklıdır. Bu inşaatların yapımında en önemli konulardan biri her biri inşaat alanında farklı sorumluluklara sahip hamallar, köleler, masonlar, metal işçileri ve marangozların nasıl yönetileceği meselesi idi. Bunlar firavunun ajanı tarafından yönlendirilirdi. Ayrıca kullanılan inşaat

malzemelerinin kısıtlılığı, inşaat süresi sorunu ve kullanılan taş bloklar nedeniyle piramitlerin yapımı optimize edilmiştir. Giza Piramitleri İnşaatı Optimizasyonu (GPIO) algoritması bu piramitlerin yapıldığı dönemdeki metotları, teknolojileri ve stratejileri gözlemleyip bunlardan esinlenen bir algoritma olarak ortaya çıkmıştır (Harifi ve ark., 2020). Algoritma 3' te GPIO algoritmasının kaba kodu verilmiştir.

ALGORİTMA 3

START

Rastgele üretilmiş *n* adet taş bloklar veya işçiler ile başlangıç popülasyonunu oluştur.

Taş blok ve işçilerin uygunluk değerini hesapla.

En iyi işçiyi firavunun ajanı olarak belirle.

FOR1 $It=1:MaxIt$

FOR2 $i=1:n$

Taş blok yer değiştirme miktarını hesapla.

İşçi hareketinin miktarını hesapla.

Yeni pozisyonu tahmin et.

İşçileri ikame etme olasılığını araştır.

Yeni pozisyon ve uygunluk değerlerini hesapla.

IF1 *yeni uygunluk değeri* < *Firavunun ajanı uygunluk değeri*

Yeni uygunluk değerini firavunun ajanı uygunluk değeri olarak ayarla.

END IF1

END FOR2

Sonraki iterasyon için çözümleri sırala.

END FOR1

STOP

Gradyan Tabanlı Optimizasyon

Gradyan Tabanlı Optimizasyon (GTO) algoritması Newton'un gradyan tabanlı metodundan esinlenilerek önerilmiştir (Ahmadianfar ve ark., 2020). Newton'un metodu denklemleri sayısal olarak çözen güçlü bir metottur ve bu yöntem, Taylor serisinin ilk terimlerini kullanan bir kök bulma algoritmasıdır. Bu metottan esinlenen GTO algoritmasının işleyişi sırasında iki önemli operatör kullanılır. Bunlar gradyan arama kuralı (GAK) ve yerel kaçış operatörü (YKO) olarak adlandırılırlar. GAK, arama uzayında keşif eğilimini arttırmak ve yakınsama oranını hızlandırmak için gradyan tabanlı yöntemi kullanır. YKO ise GTO algoritmasının yerel minimumdan kaçınması için kullandığı bir operatör işlevi görmektedir (Ahmadianfar ve ark., 2020).

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.855869

Algoritma 4' te GTO algoritmasının kaba kodu gösterilmektedir.

ALGORİTMA 4

START

pr, ε ve M parametrelerinin değerlerini ata.
 Başlangıç popülasyonunu oluştur.
 Popülasyondaki her elemanın uygunluk değerini hesapla.
 En iyi ve en kötü elemanı belirle.
WHILE $m < MaxIt$
FOR1 $n = 1 : Eleman\ sayısı$
FOR2 $i = 1 : Boyut\ sayısı$
 $[1, N]$ aralığında $r1 \neq r2 \neq r3 \neq r4 \neq n$
 değerlerini rastgele seç.
 Elemanın yeni pozisyonunu hesapla ($X^m_{n,i}$).
END FOR2
 //Yerel kaçış operatörü (YKO)
IF $random < pr$
 X^m_{YKO} ' nun pozisyonunu hesapla.
 $X^{m+1}_{n,i} = X^m_{YKO}$.
END IF
 En iyi ve en kötü elemanı güncelle.
END FOR1
 $m = m + 1$.
END WHILE
STOP

Öğrenci Psikolojisine Dayalı Optimizasyon

Öğrenci Psikolojisine Dayalı Optimizasyon (ÖPDO) algoritması Hindistan'ın Batı Bengal bölgesindeki öğrencilerin psikolojileri üzerine yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler üzerine ortaya çıkmıştır (Das ve ark., 2020). ÖPDO algoritması, bir sınıfın en iyisi olmaya çabalayan bir öğrencinin psikolojisine dayanarak önerilmiştir. Öğrenciler bir sınavda başarılı notlar almak ister fakat bu öğrencilerin verimliliğine ve derse olan ilgilerine bağlıdır. Bu psikolojiye bağlı olarak öğrenciler bir sınıf içerisinde en başarılı öğrenci olmak için çabalarlar (Das ve ark., 2020). Algoritma 5' te ÖPDO'nun kaba kodu verilmiştir.

ALGORİTMA 5

START

Popülasyonu ve yakınsama kriterini oluştur.
 Sınıfın başlangıç performansını hesapla.
WHILE $P \leq MaxIt$
FOR1 $m = 1 : önerilen\ konu\ sayısı$
 // Öğrencilerin kategorilerinin kontrolü

IF1 öğrenci=en iyi

En iyi öğrencinin performansını güncelle.

ELSE IF2 öğrenci=iyi

//her öğrenci için, öğrencinin yalnızca en iyi öğrenciyi takip edip etmediğinin kontrolü.

IF3 Evet

Mevcut öğrencinin performansını en iyi öğrencinin performansı doğrultusunda güncelleştir.

ELSE

Mevcut öğrencinin performansını en iyi öğrencinin performansı ve tüm öğrencilerin performanslarının ortalaması doğrultusunda güncelleştir.

END IF3

END ELSE IF2

ELSE IF4 öğrenci=ortalama

Mevcut öğrencinin performansını tüm öğrencilerin performanslarının ortalaması doğrultusunda güncelleştir.

END ELSE IF4

ELSE

Mevcut öğrencinin performansını gelişigüzel değerler doğrultusunda güncelleştir.

END IF1

Sınırları kontrol et.

Sınıfın yeni performansını hesapla.

IF5 yeni performans > Eski performans

Eski performansı yeni performans ile değiştir

ELSE

Eski performansı koru

END IF5

$m = m + 1$

END FOR1

$P = P + 1$

END WHILE

STOP

Tunik Sürüsü Optimizasyonu

Tunik Sürüsü Optimizasyonu (TSO) bir deniz canlısı olan tuniklerin yön bulma ve beslenme davranışlarından esinlenen sürü tabanlı bir algoritmadır (Kaur ve ark., 2020). Tuniklerin denizdeki besin kaynaklarının yerini bulma yetenekleri vardır. Burada besin kaynaklarını bulmak için tunikler jet itme hareketi ve sürü zekâsı olmak üzere iki davranış sergiler. Optimizasyon için jet itme hareketi matematiksel olarak modellenmiştir. Bunun için arama ajanlarının birbirleri ile çatışmalarını engellemek, en iyi arama ajanına doğru hareket etmek

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.855869

ve en iyi ajana yakın kalmak gibi üç şart sağlanmalıdır. Sürü davranışı da diğer bireylerin en iyi çözüme göre kendi konumlarını güncellemeleri ile gerçekleşir (Kaur ve ark., 2020). Algoritma 6' da TSO algoritmasının kaba kodu verilmiştir.

ALGORİTMA 6

START

Başlangıç popülasyonunu rastgele tunikler ile oluştur.

Başlangıç parametre değerlerini belirle.

Her bir tunikin uygunluk değerini hesapla.

Uygunluk değeri en iyi olan tuniki $BEST_t$ olarak belirle.

WHILE (Bitim şartı sağlanıncaya kadar)

Tuniklerin jet itme değerini ve sürü davranışlarını hesapla.

Her tunikin konumunu güncelle.

Tuniklerin arama uzayı sınırlarının dışına çıkıp çıkmadığını kontrol et.

IF1 tunik arama uzayı sınırları dışındamı

Tunikin değerlerini sınırlar içinde kalacak şekilde güncelle.

END IF1

Konumu güncellenen tuniklerin uygunluk değerlerini hesapla.

Eğer bir önceki iterasyondaki en iyi uygunluk değerine sahip tunikten ($BEST_t$) daha iyi uygunluk değerine sahip bir tunik mevcut ise,

o tuniki popülasyonun en iyi tuniki ($BEST_t$) olarak güncelle.

END WHILE

Uygunluk değeri en iyi tuniki problemin çözümü olarak kabul et.

STOP

DENEYSSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLAR

Bu bölümde güncel metasezgisel optimizasyon algoritmalarının karşılaştırılması için kullanılan kalite test fonksiyonları anlatılmış ve bu fonksiyonlar kullanılarak elde edilmiş sonuçlar ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Kullanılan Kalite Test Fonksiyonları

Sezgisel optimizasyon algoritmalarının performanslarını değerlendirebilmek amacıyla literatürde bir çok matematiksel kalite test fonksiyonu mevcuttur. Bu fonksiyonlar gerçek hayattaki mühendislik problemlerinin zorluk ve karmaşıklığına sahiptirler. Bu fonksiyonlar optimizasyon algoritmalarını yakınsama, hassasiyet, sağlamlık ve genel performans açısından değerlendirmek ve karşılaştırmak için sıklıkla kullanılır. Bu kıyaslama fonksiyonlarının doğal işlevleri, karmaşıklıkları ve diğer özellikleri tanımlarından elde edilebilir ve bu fonksiyonlarının zorluk seviyeleri, boyut ve aralık parametreleri değiştirilerek ayarlanabilir (Alatas ve ark., 2009; Kızılluluk ve Özer, 2016).

Tablo 1. Kullanılan kalite test fonksiyonları

Fonksiyon	Denklem	Tür	Sınır	Optimum
Sphere (F1)	$\sum_{i=1}^d x_i^2$	TM	± 100	0
Rosenbrock (F2)	$\sum_{i=1}^{d-1} [100(x_i^2 - x_{i+1})^2 + (1 - x_i^2)]$	TM	± 30	0
Step (F3)	$\sum_{i=1}^d (x_i + 0.5)^2$	TM	± 100	0
Rastrigin (F4)	$10d + \sum_{i=1}^d [x_i^2 - 10 \cos(2\pi x_i)]$	ÇM	± 5.12	0
Ackley (F5)	$20 + e - 20 \exp\left(-0.2 \sqrt{\frac{1}{d} \sum_{i=1}^d x_i^2}\right) - \exp\left(\frac{1}{d} \sum_{i=1}^d \cos(2\pi x_i)\right)$	ÇM	± 32	0
Griewank (F6)	$\sum_{i=1}^d \left(\frac{x_i^2}{4000}\right) - \prod_{i=1}^d \cos\left(\frac{x_i}{\sqrt{i}}\right) + 1$	ÇM	± 600	0
Levy (F7)	$\sin^2(\pi y_1) + \sum_{i=1}^{d-1} (y_i - 1)^2 [1 + 10 \sin^2(\pi y_{i+1})] + (y_d - 1)^2, y_i = 1 + \frac{x_i - 1}{4}$	ÇM	± 10	0
Alpine (F8)	$\sum_{i=1}^d x_i \sin(x_i) + 0.1 x_i $	ÇM	± 10	0
Quintic (F9)	$\sum_{i=1}^d x_i^5 - 3x_i^4 + 4x_i^3 + 2x_i^2 - 10x_i - 4 $	ÇM	± 10	0
Trigonometric (F10)	$\sum_{i=1}^d 8 \sin^2[7(x_i - 0.9)^2] + 6 \sin^2[14(x_i - 0.9)^2] + (x_i - 0.9)^2$	ÇM	± 500	0

Bu çalışmada 10 adet matematiksel test fonksiyonu kullanılmıştır. Kullanılan kalite fonksiyonlarının denklem, tür, sınır değerleri ve optimum değer bilgileri Tablo 1’ de verilmiştir (Jamil ve Yang, 2013). Tablodaki denklemlerde x değerleri değişkenleri d değeri ise problem boyutunu temsil etmektedir. Bu fonksiyonlardan sphere, rosenbrock ve step Tek Modlu (TM) yani sadece tek bir global optimuma sahip ve geri kalan fonksiyonlar ise Çok Modlu (ÇM) yani tek bir global optimuma, birden çok yerel optimuma sahip.

DeneySEL Sonuçlar

Tüm deneysel çalışmalar MATLAB 2020b platformu üzerinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada karşılaştırılan tüm sezgisel algoritmalar için

başlangıç popülasyon sayıları 30 ve maksimum iterasyon sayısı 1000 olarak alınmıştır. Fonksiyonların boyut değerleri 10, 30 ve 50 alınarak algoritmalar 3 farklı zorlukta test edilmiştir. Her test fonksiyonu için algoritmaların performansları, 30 bağımsız çalışmada elde edilen sonuçlara göre değerlendirilmiştir. Elde edilen karşılaştırmalı test sonuçları 10 boyutlu fonksiyonlar için Tablo 2’ de, 30 boyutlu fonksiyonlar için Tablo 3’ te ve 50 boyutlu fonksiyonlar için Tablo 4’ te verilmiştir. Tablolarda 30 bağımsız çalışmada elde edilen ortalama, en iyi ve standart sapma değerleri verilmiştir. Ortalama ve en iyi değerler algoritmaların global optimuma yakınsama performansını temsil eder. Standart sapma ise algoritmanın kararlı çalışıp çalışmadığını gösterir.

Tablo 2. 10 boyutlu test fonksiyonlarında elde edilen sonuçlar

		YDAO	EBO	GPIÖ	GTO	ÖPDO	TSO
F1	Ort.	2.63E-84	3.50E-76	8.02E-25	6.09E-261	1.45E-289	7.31E-84
	En iyi	4.43E-94	6.80E-84	1.31E-29	9.87E-281	2.60E-294	2.45E-90
	Std.	9.86E-84	1.68E-75	3.12E-24	0	0	2.01E-83
F2	Ort.	0.06227	2.73034	7.19726	0.00185	0.07724	13.49050
	En iyi	6.14E-08	0.03693	6.54867	5.10E-09	0.00120	5.11381
	Std.	0.17952	3.29056	0.26851	0.00695	0.09705	19.49559
F3	Ort.	3.91E-27	1.31E-32	0.34769	2.05E-32	0	1.16185
	En iyi	3.76E-31	0	0.15776	0	0	0.50588
	Std.	8.33E-27	3.80E-32	0.10437	2.91E-32	0	0.33068
F4	Ort.	2.89E-09	10.01591	0	0	0	26.04894
	En iyi	0	1.98992	0	0	0	10.95320
	Std.	1.55E-08	4.63792	0	0	0	9.05345
F5	Ort.	1.48E-15	0.17039	1.64E-13	8.88E-16	6.57E-15	1.05424
	En iyi	8.88E-16	4.44E-15	8.88E-16	8.88E-16	4.44E-15	4.44E-15
	Std.	1.32E-15	0.44129	2.30E-13	0	1.74E-15	1.57406
F6	Ort.	0	0.04963	0	0	0	0.40022
	En iyi	0	0	0	0	0	0
	Std.	0	0.03303	0	0	0	0.25573
F7	Ort.	5.71E-27	0.11120	0.60254	3.16E-30	1.50E-32	0.83622
	En iyi	2.10E-30	1.50E-32	0.45402	1.50E-32	1.50E-32	0.18068
	Std.	1.95E-26	0.34592	0.07917	8.44E-30	0	1.49648
F8	Ort.	1.25E-08	4.53E-16	4.83E-15	2.21E-131	1.04E-29	2.54171
	En iyi	6.52E-45	9.50E-111	3.46E-21	3.83E-141	7.30E-71	0.17516
	Std.	3.30E-08	5.88E-16	8.36E-15	1.18E-130	3.12E-29	1.61732
F9	Ort.	1.19E-11	1.18E-15	14.40151	1.03E-11	0	16.24432
	En iyi	0	0	10.65436	0	0	3.80510
	Std.	4.45E-11	5.07E-15	1.83854	5.56E-11	0	5.29426
F10	Ort.	7.29E-25	1.15176	13.65040	4.29291	0	26.26650
	En iyi	7.04E-30	0	4.40142	0.44864	0	2.28676
	Std.	3.62E-24	1.28337	3.03316	3.13423	0	10.97233

Tablo 2' deki 10 boyutlu test fonksiyonlarından elde edilen sonuçlar incelendiğinde F1, F3, F7, F9 ve F10 fonksiyonlarında en iyi ortalama değerleri ÖPDO' nun verdiği görülmektedir. F2, F5 ve F8' de ise GTO en iyi performansı göstermiştir. F4' de GPİO, GTO ve ÖPDO, F6' da ise YDAO, GPİO, GTO ve ÖPDO en iyi sonuçları vermiştir. En kötü performansı ise TSO ve EBO göstermiştir. 10 boyutlu test fonksiyonlarında toplam 7 fonksiyonda en iyi değerleri veren ÖPDO ilk sırada yer alırken onu 5 fonksiyonda en iyi değerleri vererek GTO takip etmiştir.

Tablo 3' teki 30 boyutlu test fonksiyonlarından elde edilen sonuçlar incelendiğinde toplam 7 fonksiyonda en iyi ortalama ve standart sapma

değerlerini veren ÖPDO yine en iyi performansı göstermiştir. GTO ise toplam 4 fonksiyonda en iyi sonuçları vermiş ve en başarılı ikinci algoritma olmuştur. Bu iki algoritmayı YDAO ve GTO toplam ikişer fonksiyonda en iyi değerleri vererek takip etmiştir. En kötü performansı ise EBO ve TSO göstermiştir.

Tablo 4' teki 50 boyutlu test fonksiyonlarından elde edilen sonuçlar incelendiğinde yine ÖPDO toplam 7 fonksiyonda en iyi değerleri vererek en başarılı algoritma olmuştur. GTO ise toplam 4 fonksiyonda, YDAO ve GPİO ise toplam 2 fonksiyonda en iyi sonuçları vermiştir. 50 boyutlu test fonksiyonlarında da yine en kötü başarıyı EBO ve TSO göstermektedir.

Tablo 3. 30 boyutlu test fonksiyonlarında elde edilen sonuçlar

		YDAO	EBO	GPİO	GTO	ÖPDO	TSO
F1	Ort.	1.18E-46	1.66E-15	4.60E-22	2.11E-241	5.44E-273	1.66E-47
	En iyi	2.40E-75	1.35E-17	3.74E-26	2.68E-259	4.10E-276	1.16E-50
	Std.	6.34E-46	5.94E-15	1.10E-21	0	0	2.89E-47
F2	Ort.	0.10381	59.63437	27.43257	20.81292	1.69222	28.37646
	En iyi	4.58E-05	4.01466	26.85205	17.40447	0.00169	26.17606
	Std.	0.43619	59.80774	0.20578	1.61170	4.74616	0.70659
F3	Ort.	9.48E-09	1.88E-15	4.46893	2.92E-09	0	3.75670
	En iyi	1.71E-12	1.32E-17	4.00592	4.18E-12	0	2.30009
	Std.	2.66E-08	3.84E-15	0.19747	7.99E-09	0	0.70124
F4	Ort.	0.00392	49.91371	0	0	0	163.36447
	En iyi	2.27E-11	29.84875	0	0	0	92.62398
	Std.	0.01712	13.57688	0	0	0	36.22485
F5	Ort.	3.49E-15	0.86503	3.27E-12	8.88E-16	3.42E-14	1.37351
	En iyi	8.88E-16	1.45E-09	1.87E-14	8.88E-16	2.22E-14	7.99E-15
	Std.	1.57E-15	1.05580	3.58E-12	0	4.72E-15	1.48571
F6	Ort.	0	0.01066	0	0	0	0.01105
	En iyi	0	0	0	0	0	0
	Std.	0	0.01249	0	0	0	0.01232
F7	Ort.	1.24E-09	4.17400	2.30824	1.38E-08	1.50E-32	50.28789
	En iyi	2.73E-12	0.63338	2.10798	1.49E-12	1.50E-32	17.30331
	Std.	1.74E-09	2.01820	0.08005	4.92E-08	0	19.57959
F8	Ort.	0.00034	1.87E-11	1.43E-13	1.17E-125	3.78E-08	26.87974
	En iyi	2.76E-06	1.37E-12	5.70E-16	3.51E-133	1.40E-26	17.69641
	Std.	0.00077	2.37E-11	1.36E-13	4.91E-125	2.04E-07	5.55862
F9	Ort.	0.00743	8.72E-10	81.66148	0.03955	8.53E-11	78.42991
	En iyi	2.18E-05	1.95E-10	74.91313	5.16E-05	0	60.14089
	Std.	0.02756	5.53E-10	4.06835	0.11534	1.69E-10	10.14987
F10	Ort.	2.05E-08	33.13881	137.04358	24.19155	0	155.73646
	En iyi	1.01E-11	8.07758	108.92262	5.38433	0	63.76087
	Std.	4.73E-08	17.99387	8.33325	10.50401	0	33.66602

Tablo 4. 50 boyutlu test fonksiyonlarında elde edilen sonuçlar

		YDAO	EBO	GPİO	GTO	ÖPDO	TSO
F1	Ort.	1.21E-50	0.00193	2.27E-21	5.70E-241	3.52E-267	2.18E-36
	En iyi	5.55E-66	9.26E-07	5.10E-26	5.79E-257	4.96E-270	3.02E-39
	Std.	6.54E-50	0.00915	5.22E-21	0	0	4.23E-36
F2	Ort.	0.04310	123.45188	47.58939	42.19588	3.77961	48.39646
	En iyi	0.00076	27.19353	47.03578	39.09889	0.00040	46.14923
	Std.	0.08878	63.91115	0.40007	2.06084	13.57655	0.60663
F3	Ort.	4.55E-07	0.00011	9.16572	3.48E-06	0	6.39201
	En iyi	8.69E-10	4.03E-07	8.55662	3.04E-07	0	4.64615
	Std.	9.46E-07	0.00026	0.20253	5.06E-06	0	0.88287
F4	Ort.	0.08959	107.62119	0	0	0	383.93784
	En iyi	1.46E-07	69.64706	0	0	0	283.56746
	Std.	0.28393	19.71767	0	0	0	52.43582
F5	Ort.	3.97E-15	2.67599	6.41E-12	8.88E-16	6.50E-14	1.08088
	En iyi	8.88E-16	0.01144	3.95E-13	8.88E-16	5.77E-14	2.22E-14
	Std.	1.21E-15	1.04502	5.96E-12	0	4.25E-15	1.43268
F6	Ort.	0	0.02702	0	0	0	0.00578
	En iyi	0	3.11E-06	0	0	0	0
	Std.	0	0.06199	0	0	0	0.00800
F7	Ort.	3.28E-07	8.87983	4.11957	7.33E-06	1.50E-32	126.87876
	En iyi	3.19E-09	1.99635	3.99599	8.51E-07	1.50E-32	44.98305
	Std.	6.14E-07	4.30005	0.07264	1.07E-05	0	34.38624
F8	Ort.	0.00242	7.52E-05	4.39E-13	1.32E-122	1.18E-06	56.68548
	En iyi	1.75E-05	3.33E-06	1.59E-14	3.29E-131	1.90E-23	41.54560
	Std.	0.00249	0.00028	4.72E-13	4.30E-122	5.03E-06	9.35117
F9	Ort.	0.32004	0.00920	156.44662	0.62138	8.38E-05	152.84064
	En iyi	0.00200	0.00058	146.46686	0.04119	0	116.88283
	Std.	0.87080	0.02111	4.08889	0.56817	0.00033	18.65439
F10	Ort.	1.86E-06	250.20085	284.58709	53.09751	0	324.08870
	En iyi	1.83E-08	51.63057	270.91279	26.47955	0	256.90893
	Std.	6.05E-06	376.04332	6.07368	19.73190	0	56.81305

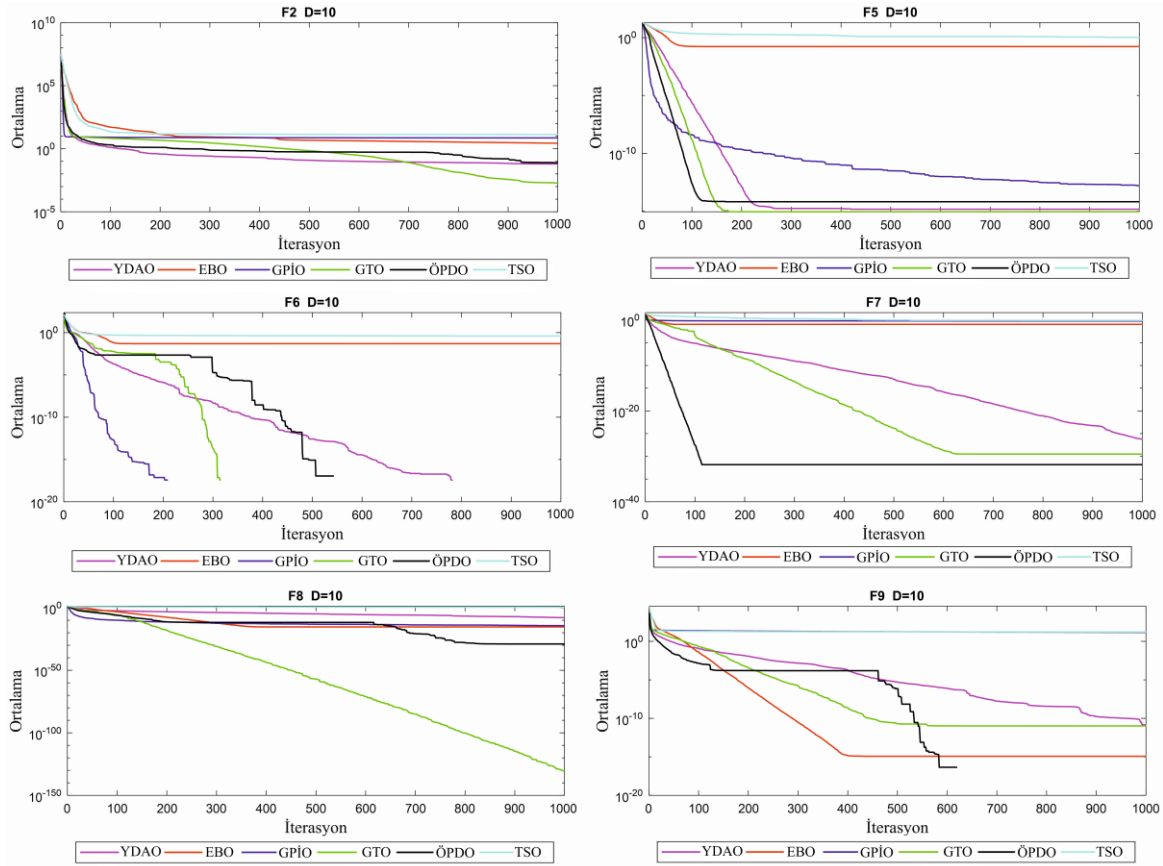
Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3' te sırasıyla 10, 30 ve 50 boyutlu F2, F5, F6, F7, F8 ve F9 fonksiyonlarında elde edilen yakınsama grafikleri görülmektedir. Şekil 1 incelendiğinde F2 için tüm algoritmalar benzer yakınsama göstermektedir. F5' te YDAO, GTO ve ÖPDO yaklaşık 200 iterasyon içerisinde optimum noktaya yakınsadığı fakat geri kalan iterasyonlarda ise yatay seyrettiği görülmektedir. F6' da GPİO, GTO, ÖPDO ve YDAO sırası ile yaklaşık 200, 300, 550 ve 800. iterasyonlarda optimum noktaya ulaşmaktadır. F7' de ÖPDO çok hızlı bir biçimde yaklaşık 100 iterasyonda optimum noktaya ulaştığı görülmektedir. F8' de GTO her iterasyonda sürekli optimum noktaya yakınsarken geri kalan algoritmalar çok daha yavaş bir yakınsama göstermektedir. F9' da ise sadece ÖPDO' nun optimum noktaya ulaşabildiği görülmektedir. Şekil 2 incelendiğinde F2 için tüm algoritmalar ve F8 için GTO hariç diğer algoritmalar

benzer yakınsama göstermektedir. F5' te YDAO, GTO ve ÖPDO yaklaşık 300 iterasyon içerisinde hızlı bir biçimde optimum noktaya yakınsadığı fakat geri kalan iterasyonlarda ise yatay seyrettiği görülmektedir. F6' da GTO, YDAO ve ÖPDO ise Şekil 1' deki 10 boyutlu fonksiyona göre 30 boyutlu fonksiyonda daha hızlı bir şekilde yaklaşık 150 iterasyon içinde optimum noktaya yakınsadığı görülmektedir. F7' de yine ÖPDO çok hızlı bir biçimde yaklaşık 130 iterasyonda optimum noktaya yakınsadığı görülmektedir. F9' da EBO her iterasyonda optimum noktaya doğru yakınsarken diğer algoritmalar genelde yatay seyretmiştir. Fakat ÖPDO yaklaşık ilk 850 iterasyonda yavaş bir biçimde optimum noktaya yakınsarken geri kalan iterasyonlarda çok hızlı bir biçimde optimum noktaya yakınsadığı görülmektedir. Şekil 3 incelendiğinde tüm algoritmalar genel olarak Şekil 2' deki 30

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.855869

boyutlu test fonksiyonlarına benzer bir yakınsama göstermişlerdir. Fakat ÖPDO 30 boyutlu F9 fonksiyonunda ilk 850 iterasyonda çok yavaş bir biçimde optimum noktaya yakınsarken geri kalan iterasyonlarda çok hızlı bir biçimde optimum noktaya yakınsamaktaydı. Fakat 50 boyutlu F9 fonksiyonunda her iterasyon yavaş fakat sürekli olarak optimum noktaya yakınsadığı görülmektedir. Tablo 5’ te ise algoritmaların 50 boyutlu test fonksiyonlarında 1000

iterasyondaki 30 bağımsız çalıştırmada elde edilen ortalama çalışma süreleri saniye cinsinden verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde YDAO ve TSO’nun süre bakımından en hızlı çalışan algoritmalar olduğu görülmektedir. EBO ve ÖPDO ise en yavaş çalışan algoritmalar olmuştur. Özellikle F7 ve F9 fonksiyonlarında ÖPDO’nun çalışma süresi çok daha uzun sürmektedir.

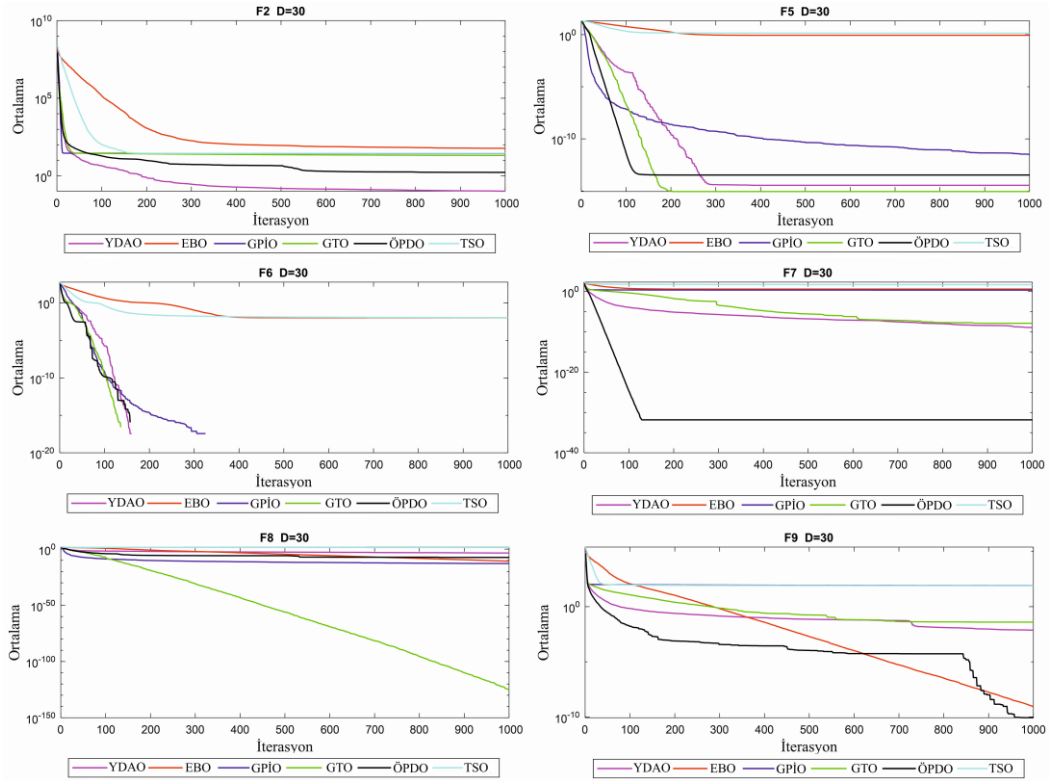


Şekil 1. 10 boyutlu test fonksiyonlarında elde edilen yakınsama grafikleri

Tablo 5. 50 boyutlu test fonksiyonlarında 1000 iterasyonda elde edilen ortalama çalışma süreleri (sn.)

Fonksiyon	YDAO	EBO	GPO	GTO	ÖPDO	TSO
F1	0.6006	10.4534	3.6321	2.2497	5.2366	0.7263
F2	0.6591	9.8305	3.6458	1.9316	8.6151	0.8024
F3	0.5626	9.9163	3.3574	1.8068	7.3788	0.7242
F4	0.6317	10.8736	3.7927	1.7773	7.2985	0.7958
F5	0.5997	10.4969	3.3960	1.8451	6.6720	0.7580
F6	0.7381	10.4719	3.4796	1.8589	10.8462	0.8353
F7	1.9460	11.0680	4.6248	3.0221	52.6764	1.8325
F8	0.6420	9.9106	3.3586	1.8649	6.0859	0.8460
F9	1.9099	11.3575	4.9544	3.1950	64.0522	1.9996
F10	0.6496	10.1604	3.5544	1.9391	7.9229	0.8512

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.855869



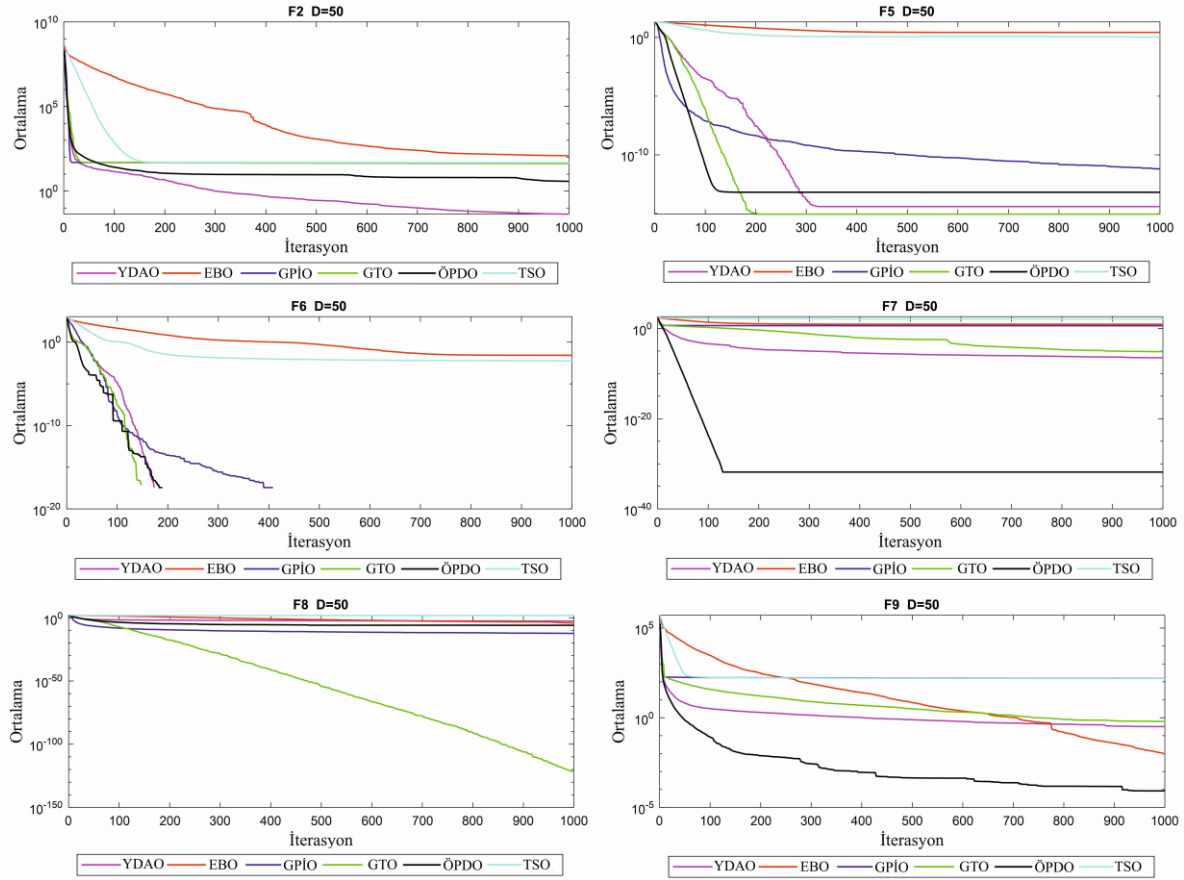
Şekil 2. 30 boyutlu test fonksiyonlarında elde edilen yakınsama grafikleri

SONUÇ

Metasezgisel algoritmalar birçok optimizasyon problemi için kabul edilebilir sürelerde optimuma yakın çözümler veren, klasik algoritmalar gibi ilgilenilen problemler üzerinde değişiklik yapmadan o problemlere kolaylıkla uyarlanabilen, farklı tipteki karar değişkenleri ve sınırlayıcıların olması durumunda bile çözüm stratejileri sunabilen algoritmalarlardır. Bu avantajlarından dolayı son birkaç on yıldır araştırmacılar birçok metasezgisel algoritma önermiştir ve halen yeni algoritmalarda literatüre kazandırılmaya devam etmektedir. Bu çalışmada en yeni metasezgisel algoritmalar olan YDAO, EBO, GPİO, GTO, ÖPDO ve TSO'nun performansları 10, 30 ve 50 boyutlu 10 farklı matematiksel kalite test fonksiyonu kullanılarak ayrıntılı bir biçimde test edilmiştir. Test sonuçlarına göre, bu 10 matematiksel fonksiyondan 7 tanesinde en iyi çözümleri veren

ÖPDO'nun en başarılı algoritma olduğu görülmüştür. GTO ise 4 fonksiyonda en iyi sonuçları verdiği görülmüştür. YDAO ve GPİO ise 2'şer fonksiyon en iyi çözümleri vermiştir. En kötü performansı ise EBO ve TSO göstermiştir. ÖPDO her ne kadar en iyi çözümleri üretmişse de çalışma süresi diğer algoritmalara göre daha uzun sürmektedir. Bu durum büyük optimizasyon problemlerinin çözümünde bir dezavantaj olabilir.

Bu çalışma, araştırmacıların en güncel metasezgisel optimizasyon algoritmalarından bazılarını kolaylıkla bir arada ulaşması açısından hem de araştırmacılara kendi çalışmalarında kullanabilecekleri metasezgisel algoritmaların performansları hakkında bir ön fikir vererek uygun algoritmayı seçmesine yardımcı olması açısından önemlidir.



Şekil 3. 50 boyutlu test fonksiyonlarında elde edilen yakınsama grafikleri

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması bildirmemektedir.

ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

KAYNAKLAR

- Ahmadianfar, I., Bozorg-Haddad, O. ve Chu, X. (2020). Gradient-based optimizer: A new Metaheuristic optimization algorithm. *Information Sciences*, 540, 131-159.
- Alatas, B. (2012). A novel chemistry based metaheuristic optimization method for mining of classification rules. *Expert Systems with Applications*, 39(12), 11080-11088.
- Alatas, B., Akin, E. ve Ozer, A. B. (2009). Chaos embedded particle swarm optimization algorithms. *Chaos, Solitons & Fractals*, 40(4), 1715-1734.
- Altunbey, F. ve Alataş, B. (2015). Sosyal ağ analizi için sosyal tabanlı yapay zekâ optimizasyon

- algoritmalarının incelenmesi. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 1(1), 33-52.
- Ashrafi, S. M. ve Dariane, A. B. (2011). A novel and effective algorithm for numerical optimization: melody search (MS). In 2011 11th international conference on hybrid intelligent systems (HIS) (pp. 109-114). IEEE.
- Birbil, Ş. İ. ve Fang, S. C. (2003). An electromagnetism-like mechanism for global optimization. *Journal of Global Optimization*, 25(3), 263-282.
- Borji, A. ve Hamidi, M. (2009). A new approach to global optimization motivated by parliamentary political competitions. *International Journal of Innovative Computing, Information and Control*, 5(6), 1643-1653.
- Can, Ü. ve Alataş, B. (2015). Bitki zekâsında yeni bir alan: kök kütle optimizasyonu. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 8.
- Chou, J. S. ve Truong, D. N. (2021). A novel metaheuristic optimizer inspired by behavior of jellyfish in ocean. *Applied Mathematics and Computation*, 389, 125535.
- Das, B., Mukherjee, V. ve Das, D. (2020). Student psychology based optimization algorithm: A new population based optimization algorithm for solving

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.855869

- optimization problems. *Advances in Engineering Software*, 146, 102804.
- Gao, S. ve De Silva, C. W. (2018). Estimation distribution algorithms on constrained optimization problems. *Applied Mathematics and Computation*, 339, 323-345.
- Harifi, S., Mohammadzadeh, J., Khalilian, M. ve Ebrahimnejad, S. (2020). Giza Pyramids Construction: an ancient-inspired metaheuristic algorithm for optimization. *Evolutionary Intelligence*, 1-19.
- Holland, J. H. (1992). *Adaptation in natural and artificial systems: an introductory analysis with applications to biology, control, and artificial intelligence*. MIT press.
- Jamil, M. ve Yang, X. S. (2013). A literature survey of benchmark functions for global optimisation problems. *International Journal of Mathematical Modelling and Numerical Optimisation*, 4(2), 150-194.
- Karaboga, D. ve Akay, B. (2009). A comparative study of artificial bee colony algorithm. *Applied Mathematics And Computation*, 214(1), 108-132.
- Kashan, A. H. (2014). League Championship Algorithm (LCA): An algorithm for global optimization inspired by sport championships. *Applied Soft Computing*, 16, 171-200.
- Kaur, S., Awasthi, L. K., Sangal, A. L. ve Dhiman, G. (2020). Tunicate swarm algorithm: a new bio-inspired based metaheuristic paradigm for global optimization. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 90, 103541.
- Kennedy, J. ve Eberhart, R. (1995). Particle swarm optimization. In *Proceedings of ICNN'95-international conference on neural networks (Vol. 4, pp. 1942-1948)*. IEEE.
- Kızılluluk, S. ve Özer, A. B. (2016). Melez elektromanyetizma benzeri-parçacık sürü optimizasyon algoritması. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 7(3), 515-526.
- Lee, K. S. ve Geem, Z. W. (2005). A new meta-heuristic algorithm for continuous engineering optimization: harmony search theory and practice. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 194(36-38), 3902-3933.
- Mirjalili, S. ve Lewis, A. (2016). The whale optimization algorithm. *Advances in Engineering Software*, 95, 51-67.
- Ong, K. M., Ong, P. ve Sia, C. K. (2021). A carnivorous plant algorithm for solving global optimization problems. *Applied Soft Computing*, 98, 106833.
- Osaba, E., Diaz, F. ve Onieva, E. (2014). Golden ball: a novel meta-heuristic to solve combinatorial optimization problems based on soccer concepts. *Applied Intelligence*, 41(1), 145-166.
- Qi, X., Zhu, Y., Chen, H., Zhang, D. ve Niu, B. (2013). An idea based on plant root growth for numerical optimization. In *International Conference on Intelligent Computing (pp. 571-578)*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Rao, R. V., Savsani, V. J. ve Vakharia, D. P. (2012). Teaching-learning-based optimization: an optimization method for continuous non-linear large scale problems. *Information Sciences*, 183(1), 1-15.
- Rashedi, E., Nezamabadi-Pour, H. ve Saryazdi, S. (2009). GSA: a gravitational search algorithm. *Information Sciences*, 179(13), 2232-2248.
- Sacco, W. F. ve Oliveira, C. R. D. (2005). A New Stochastic Optimization Algorithm based on a Particle Collision Metaheuristic. *6th World Congresses of Structural and Multidisciplinary Optimization*, Rio de Janeiro, Brazil.
- Storn, R. ve Price, K. (1997). Differential evolution—a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. *Journal of Global Optimization*, 11(4), 341-359.
- Xie, L., Zeng, J. ve Cui, Z. (2009). General framework of artificial physics optimization algorithm. In *2009 World Congress on Nature & Biologically Inspired Computing (NaBIC) (pp. 1321-1326)*. IEEE.
- Yang, X. S. ve Gandomi, A. H. (2012). Bat algorithm: a novel approach for global engineering optimization. *Engineering Computations*, 29(5), 464-483.
- Yang, X. S. (2012). Flower pollination algorithm for global optimization. In *International conference on unconventional computing and natural computation (pp. 240-249)*. Springer, Berlin, Heid

Munzur ve Pülümür Vadilerinde (Tunceli) Bulunan Sıcak ve Mineralli Kaynakların Bölgenin Yapısal Unsurları ile İlişkisi ve Hidrojeokimyasal Özellikleri

Ayten Öztüfekçi Önal¹, Taylan Sançar^{2*}

¹Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Tunceli, Türkiye

²Munzur Üniversitesi, Edebiyat Fakültesi, Coğrafya Bölümü, Tunceli, Türkiye

aytenoztufekci@gmail.com^{ID}, *tsancar@munzur.edu.tr^{ID}

Makale gönderme tarihi: 11.10.2020, Makale kabul tarihi: 19.01.2021

Öz

Tunceli'deki en büyük akaçlama alanlarına sahip olan K-G akışlı Munzur ve Pülümür Nehirleri Tunceli Merkez'de birleşerek güneye doğru tek nehir olarak devam eder. Güneydeki alanda Dinar ve Rabat gibi daha küçük akaçlama alanları yer alır. Bu çalışmada sözü edilen akaçlama alanları içerisinde yer alan sıcak ve mineralli kaynakların hidrojeokimyasal özellikleri ve bu kaynakların bölgedeki faylar ile ilişkisi araştırılmıştır. Sıcak ve mineralli kaynakların yüzeye ulaşmasını kontrol eden en önemli yapısal unsur sağ yanal doğrultu-atımlı Nazımiye Fay Zonu'nun birincil ve ikincil deformasyon yapılarıdır. Permo-Karbonifer yaşlı geçirimsiz şistler hidrojeolojik olarak bölgedeki temel kayaları oluştururlar. Munzur ve Pülümür nehirlerinin akaçlama alanlarında yer alan sıcak ve mineralli suların hazne kayası Permiyen yaşlı mermer ve kristalize kireçtaşlarıdır. Bu hazne kayaların beslenme bölgesinde yayılım sunan Eosen-Miyosen yaşlı yarı geçirimli fliş ve geçirimli kireçtaşlarının varlığı, sistemin açık olduğuna işaret etmektedir. Sistemdeki sıcak ve mineralli suların pH ve elektriksel iletkenlikleri sırasıyla 5.96-6.80 ve 2231-2930 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasındadır. Yüzeye çıkış sıcaklıkları ise 35-20°C arasında değişmektedir. Toplam çözünmüş katı madde miktarları 1300-1600 mg/L arasındadır. Sulara en fazla bulunan katyon Ca^{+2} , anyon ise HCO_3^{-} 'dir. Sıcak ve mineralli suların Na-K-Mg jeotermometre sonuçları, su-kayaç ilişkisinin dengede olmadığı ham sulara karşılık gelmektedir. Soğuk suların pH ve elektriksel iletkenlik değerleri ise sırasıyla 6.66-7.28 ve 471-891 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasında değişmektedir. İncelenen tüm sular Ca-Mg- HCO_3 tipindedir.

Anahtar kelimeler: Jeoloji, yapısal ilişki, hidrojeokimya, sıcak ve mineralli su, Tunceli

The Relationship of the Hot and Mineral Springs in Munzur and Pülümür Valleys (Tunceli) with the Tectonic Structures of the Region and their Hydrogeochemical Properties

Abstract

The N-S flowing Munzur and Pülümür Rivers, which have the largest drainage areas in Tunceli Province, merge in the city center, and continue as a single river towards the south. In the southern area, there are smaller drainage areas such as Dinar and Rabat. In this study, the hydrogeochemical properties of the hot and mineral springs located in the mentioned drainage areas and the relationship of these springs with the faults in the region were investigated. The most important structural element controlling the reaching of hot and mineral springs to the surface is the primary and secondary deformation structures of the right lateral strike-slip Nazımiye Fault Zone. Permo-Carboniferous aged impermeable schists form the basement rocks in the area hydrogeologically. Permian aged marble and crystallized limestones are the reservoir rocks of the hot and mineral waters which are outcropped in the drainage areas of Munzur and Pülümür Rivers. The presence of Eocene-Miocene aged semi-permeable flysch and permeable limestones cover rocks in this recharge area of the reservoir rocks indicates that the system is open. The pH and electrical conductivity of the hot and mineral waters in the system change between 5.96-6.80 and 2231-2930 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively. Temperature of these waters varies between 35 to 20°C when they reach up to the surface. The total amount of dissolved solids ranges from 1300 to 1600 mg /L. The most abundant cation present in the waters is Ca^{+2} ; the most abundant anion is HCO_3^{-} . The Na-K-Mg geothermometer results of the hot and mineral waters correspond to the immature waters where the water-rock relationship is not an equilibrium. The pH and electrical conductivity of the

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.809113

cold waters are between 6.66 to 7.28 and 471 to 891 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively. All waters examined here are of the Ca-Mg HCO_3 type.

Keywords: Geology, structural relationship, hydrogeochemistry, hot and mineral water, Tunceli

GİRİŞ

Yaklaşık 13 milyon yıl önce Neotetis okyanusunun güney kolunun kapanması Türkiye için neotektonik dönemin başlangıcı sayılır (Şengör, 1980; Şengör ve Yılmaz, 1981; Şengör ve ark., 1985). Türkiye'nin de içinde yer aldığı Doğu Akdeniz'in karmaşık tektonik yapısı genel olarak Avrasya, Afrika, Arabistan Levhaları ve göreceli olarak küçük Anadolu Bloğu'nun birbirleri ile olan etkileşimi sonucu şekillenir. Doğu Akdeniz'in tektonik deformasyonunu doğuda Zagros dalma-batma/çarpışma kuşağı, batıda ise Helenik Yayı ve onun geri çekilmesi kontrol eder (Şekil 1) (McKenzie, 1972; Le Pichon ve Kreemer, 2010).

Bu deformasyon zonu içerisinde Anadolu Bloku'nun batıya doğru olan hareketinin nedenine dair farklı görüşler ileri sürülmüştür (McKenzie, 1972; Şengör ve ark., 1985; Chorowicz ve ark., 1999; Reilinger ve ark., 2006; Le Pichon ve Kreemer, 2010; Özeren ve Holt, 2010; Faccenna ve ark., 2013). Bu görüşlerden bir ya da birkaçının etkisi ile batıya doğru hareket eden Anadolu Bloğu Avrasya Levhası'na göre, Euler kutbu Nil deltasında olmak üzere (Reilinger ve ark., 1997; McClusky ve ark., 2000) saatin tersi yönünde rotasyona uğrar (Reilinger ve ark., 2006). Oluşan rotasyon hareketi ile birlikte batıya doğru yıllık 21 mm/yıl hız (Reilinger vd., 2006) ile hareket eden Anadolu Bloğu Türkiye'de (a) Doğu Anadolu Sıkışma

Bölgesi, (b) Kuzey Anadolu Bölgesi, (c) Orta Anadolu "Ova" Bölgesi, (d) Batı Anadolu Gerilme Bölgesi olarak bilinen dört Neotektonik bölge oluşumuna neden olur (Şekil 1) (Şengör, 1980).

Batı Anadolu Gerilme Bölgesi jeotermal enerji potansiyeli açısından enerji üretimine imkan veren yüksek entalpili kaynaklar ile karakterize olurken (Mutlu, 1998; Akan, 2002; Akkuş ve ark., 2005; Köse, 2005, 2007; Magri ve ark., 2010; Bülbül ve ark., 2011; Cakin ve ark., 2012; Alacalı, 2013) Orta Anadolu "Ova" Bölgesi'nin doğu kesimleri daha çok kaplıca, seracılık vb. amaçlı kullanılan düşük entalpili jeotermal kaynaklar ile karakterize olur (Öztekin Okan, 2004; Fırat Ersoy ve Çalık Sönmez, 2014; Akkuş, 2016; Alacalı, 2018).

Yüksek entalpili jeotermal sahaların bulunduğu Batı Anadolu Gerilme Bölgesi, dünyanın en aktif gerilme bölgelerinden biridir ve bölgedeki jeotermal sahalar buradaki rejim sonucunda oluşmuş horst-graben yapıları içerisinde görülür. Daha düşük entalpiye sahip jeotermal sahaların bulunduğu Orta Anadolu "Ova" Bölgesi'nin doğu kesimlerindeki jeotermal sahalar ise ağırlıklı olarak doğrultu-atımlı faylar üzerinde yer alır (Öztekin Okan, 2004; Akkuş, 2016; Alacalı, 2018; Öztüfekçi Önal ve Akkuş, 2019).



Şekil 1. Türkiye ve civarındaki ana tektonik yapıların dağılımı (Şengör ve ark., 1985; Philip ve ark., 1989; Şaroğlu ve ark., 1992; Le Pichon ve ark., 1995; Koçyiğit ve Beyhan, 1998; Nyst ve Thatcher, 2004; Şengör ve ark., 2005; Akyuz ve ark., 2006; Avagyan ve ark., 2010; Searle ve ark., 2010; Shaw ve Jackson, 2010; Duman ve Emre, 2013; Hall ve ark., 2014; Şengör ve ark., 2014) KAFZ: Kuzey Anadolu Fay Zonu, DAFZ: Doğu Anadolu Fay Zonu, MOFZ: Malatya Ovacık Fay Zonu, NF: Nazimiye Fayı, KTB: Kuzey Türkiye Bölgesi, BAGB: Batı Anadolu Gerilme Bölgesi, OAOB: Orta Anadolu Ova Bölgesi, DASB: Doğu Anadolu Sıkışma Bölgesi,

Orta Anadolu “Ova” Bölgesi’nin doğu kesimlerini oluşturan KD yönlü sol yanal ve KB yönlü sağ yanal fayların, Kuzey Anadolu Fay Zonu (KAFZ) ve Doğu Anadolu Fay Zonu (DAFZ)’nin etkisi ile oluştuğu ileri sürülmüştür (Şengör, 1979; Şengör ve ark., 1985; Sançar ve ark., 2020). Bu araştırmaya konu olan çalışma alanı, kuzeyde sağ yanal KAFZ, güneydoğuda sol yanal DAFZ, batıda sol yanal Ovacık Fayı ve güneyde ise sağ yanal Nazimiye Fayı (NF) arasında yer alır (Şekil 1).

Çalışma alanı içerisindeki Munzur, Pülümür ve Peri nehirleri bölgedeki en büyük akaçlama alanlarına sahiptir. Kuzeydoğu-güneybatı akışlı Peri Nehir’i doğuda Tunceli’nin coğrafik sınırını oluştururken, yaklaşık kuzey-güney akışlı Munzur ve Pülümür nehirleri, Tunceli merkezinde birleşerek güneye doğru Munzur Nehir’i adıyla tek kol olarak devam eder. Nehrin güneye doğru devamında Dinar ve Rabat gibi daha küçük akaçlama alanlarına sahip dereler Munzur Nehir’ine bağlanırlar (Şekil 2). Söz konusu nehir ve derelerin vadileri aktif fay

zonlarının da etkisiyle dar ve derin kazılmıştır. Bu nedenle Tunceli il sınırları içerisindeki sıcak ve mineralli sular bu fayların kontrolünde, vadi tabanlarından yüzeye çıkmaktadır. İl sınırları içerisindeki kaynaklardan sadece Pertek ilçesi Singeç vadisindeki sıcak ve mineralli sular Akkuş (2016) ile Öztüfekçi Önal ve Akkuş (2019) tarafından, coğrafik olarak ilin D sınırını oluşturan Peri vadisindeki Kolan (Karakoçan-Elazığ) Kaplıcaları ise Öztekin Okan (2004) tarafından incelenmiştir. Bu incelemeler dışında, Munzur ile Pülümür vadilerindeki sıcak ve mineralli sularla ilgili yapılmış herhangi bir çalışma mevcut değildir. İldeki jeotermal sistemin özelliğinin belirlenmesi amacıyla; Munzur ve Pülümür vadilerindeki sıcak ve mineralli su kaynaklarının bulunduğu alan ve çevresinin jeolojik-yapısal özellikleri ile söz konusu kaynak sularının hidrojeokimyasal özellikleri araştırılmış ve elde edilen bulgular bu makalede sunulmuştur.

MATERYAL VE METOT

Arazi Çalışmaları

Çalışma alanı ve yakın civarında farklı ölçeklerde üretilen önceki jeoloji (Afshar, 1965; Granit ve Şener, 1986; Tarhan, 2008a, b) ve aktif fay haritaları (Duman ve ark., 2017), sayısal yükseklik modelleri ve uydu görüntüleri yardımı ile detaylandırıldıktan sonra arazi çalışmalarına başlanmıştır. Arazi çalışmaları kapsamında, araştırmanın amacına uygun olarak, inceleme alanındaki ana litolojik birimlerin sahasal yayılımı ve özellikleri incelenmiş ve ikincil fayların konumları belirlenmiştir. Mineralli su akiferinin hazne ve örtü kayaları ayırt edilerek, çalışmanın amacı doğrultusunda, MTA 1/25.000 ölçekli Jeoloji Haritalarından da faydalanılarak, inceleme alanının jeoloji haritası oluşturulmuştur. İlaveten; Munzur ve Pülümür nehirlerinin akaçlama alanları içerisindeki mineralli suların yüzeye çıkış alanları incelenerek örnekleme lokasyonları seçilmiştir. Seçilen lokasyonların kod (rakım) ve koordinat ölçümleri Magellan tipi (explorist 610) GPS cihazı ile yapılmış ve her bir lokasyondaki akifer birimlerin özellikleri incelenmiştir.

Örnekleme, Analiz ve Değerlendirme Yöntemleri

Munzur ve Pülümür vadileri akaçlama alanı içerisindeki 2 adet sıcak, 6 adet mineralli ve 2 adet (alanının kuzey ve güneyini temsil edecek) soğuk su (çeşme) kaynağından Şubat 2016'da yerinde ölçümler yapılmış ve kimyasal analizleri için su örnekleri alınmıştır. Yerinde yapılan ölçümlerde WTW Multi 3620 SET G portatif su ölçüm cihazı ve WTW SenTix ORP-900 probu kullanılarak pH, sıcaklık, iletkenlik (EC), tuzluluk, redoks potansiyeli (ORP) ölçülmüş ve titrasyon yöntemiyle alkalinite belirlenmiştir. Örnekler katyon ve anyon analizleri için sırasıyla 50 ml'lik ve 500 ml'lik polietilen şişelere alınmıştır. Katyon analizlerinin yapılacağı su örnekleri şişelenirken 0.45 µm PVDF su filtresi kullanılmış ve laboratuvara transferi sırasında katyon konsantrasyonlarını korumak için, pH <2 olana kadar HN03 (% 0.2) ilave edilerek asitleştirilmiştir. Klor dahil katyon ve iz element analizleri ACME Analitik Laboratuvarında (Kanada) S200 paketi (72 element) olarak ICP-MS'de yaptırılmıştır. Anyon (SO₄, NO₂, NO₃, NH₃, Ortofosfat) analizleri ve toplam çözünmüş katı madde (TDS), toplam katı madde (TKM), toplam

uçucu katı madde (TUKM) vs. analizleri ise Munzur Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarında yapılmıştır. Anyon analizleri yapılmadan önce sular, su filtrasyon seti yardımıyla 0,2µ-0,45µ geçirgenlikteki filtre kağıdından süzülerek, Shimadzu marka UV-1800 model spektrofotometre cihazında, APHA (2005) standardındaki metotlara göre yapılmıştır. Toplam uçucu katı madde analizi öncesinde ise süzme işlemi yapılmamıştır. Analiz sonuçları AquaChem 5.1 (Calmbach, 1997) hidrojeokimyasal ve PhreeqC (Parkhurst ve Appelo, 1999) kimyasal türleştirme programlarında değerlendirilmiştir. 2 adet sıcak ve 2 adet mineralli suyun rezervuar sıcaklıklarını tahmin etmek için, kimyasal jeotermometre hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

SONUÇLAR

İncelenen Kaynakların Bölgesel Yapı ile İlişkisi

Orta Anadolu "Ova" bölgesinin en doğu sınırına yakın yerde konumlanmış olan çalışma alanındaki en önemli aktif deformasyon kuşaklarından biri KB-doğrultulu sağ yanal Nazimiye Fay Zonu (NFZ)'dur. NFZ ile ilgili ilk görüş fayın 50 km uzunluğunda tek bir koldan oluştuğunu belirtmiştir (Duman ve ark., 2017). Yakın zamanda yapılan çalışmalar NFZ'nin birbirine paralel iki segmentten oluştuğunu ileri sürmüştür (Sançar ve ark., 2018). Kuzey'de yer alan kol (Duman ve ark., 2017'de çizilen kol) Beydere köyü kuzeyinden itibaren K70-80B uzanımında Gökçek köyüne kadar gelir. Yaklaşık 35 km uzunluğunda olan fayın bu parçası sıkışmalı ve genişlemeli büklüm geometrisine sahiptir. Gökçek civarında Pülümür nehrini yaklaşık 5 km sağ yanal öteleyen fay Gökçek'ten batıya doğru yaklaşık D-B doğrultusunda 15 km daha devam eder (Şekil 2). Güneyde yer alan kol ise Balcalı köyü güneyinden başlayarak Tunceli şehir merkezine kadar sıkışmalı büklüm geometrisi ile 35 km devam eder. Bu noktada güneye sıkışmalı sıçrama yaparak batıya doğru 25 km daha uzanır. Güney kolun Tunceli il merkezi civarındaki deformasyon genişliği ikincil faylar ile birlikte 15 km'dir (Şekil 2). Bu deformasyon alanı içerisinde NFZ'ye paralel olarak konumlanmış ikincil fayların varlığı iki farklı senaryo ile açıklanabilir. İlk senaryoya göre KD yönlü sol yanal ve KB yönlü sağ yanal bu faylar Anadolu Bloku doğusundaki diğer faylar gibi, KAFZ ve DAFZ'nin etkisi ile oluşmuş aktif

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.809113

yapılardır. KD yönlü olan sol yanal faylar NFZ tarafından ötelenmiştir. İkinci senaryoya göre KD yönlü sol yanal ve KB yönlü sağ yanal bu ikincil faylar, deformasyon alanı geniş olan doğrultu atımlı faylarda gelişen sağ yanal RL ve sol yanal R'L faylarını temsil eder (Şekil 2 ve 3). Bu durumda fayın güney kolunun sıçrama bölgesinde yer alan ve güney kolu ile güneyinde yer alan Hozat fayı arasında kalan sol yanal faylar R'L faylarını temsil eder. RL ve R'L fayları birbirlerine paralel iki sağ yanal fay arasında geliştikleri için bölgede oluşan deformasyonların bir kısmını üzerlerinde toplarlar (Şekil 2). Bu çalışma kapsamında belirlenen soğuk ve sıcak mineralli su kaynaklarının çıkış noktalarının dağılımının (Şekil 2), NFZ güney kolunun sıçrama yaptığı alanda yoğun olarak görülmesi, bu kaynakların bölgedeki ana ve ikincil fayların denetiminde yüzeye ulaştığını göstermektedir.

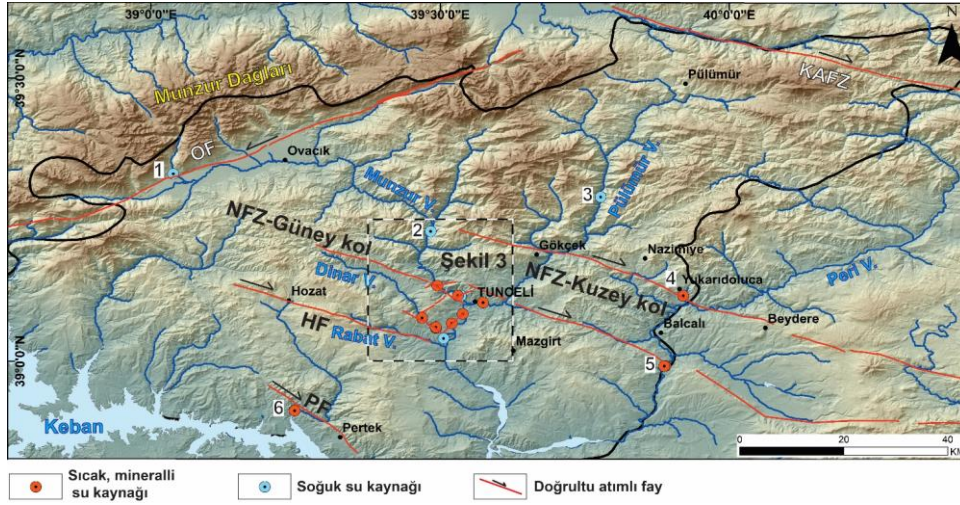
Bu kaynakların dışında kuzeyde Ovacık Fayı üzerinde yer alan Munzur gözeleri, NFZ kuzey kolunun batısında Munzur vadisi tabanında yer alan Halbori gözeleri ve doğusunda yer alan Doluca sıcak su kaynağı, NFZ güney kolunun doğu ucunda yer alan Bağın ve Kolan kaplıcaları ve güneybatıda Pertek Fayı üzerinde yer alan Pertek sıcak ve mineralli su kaynakları da bölgedeki doğrultu atımlı fayların üzerinde yer almaktadır. Munzur ve Pülümür vadisi dışında kalan Bağın/Kolan ve Pertek alanlarındaki sıcak ve mineralli su kaynaklarının, bölgedeki fayların etkisiyle oluşmuş ikincil fayların kesişim alanlarından yüzeye çıktıkları, sırasıyla Öztekin Okan (2004) ve Akkuş (2016) tarafından yapılan çalışmalarda da açıkça görülmektedir.

İnceleme Alanının Jeolojik Özellikleri

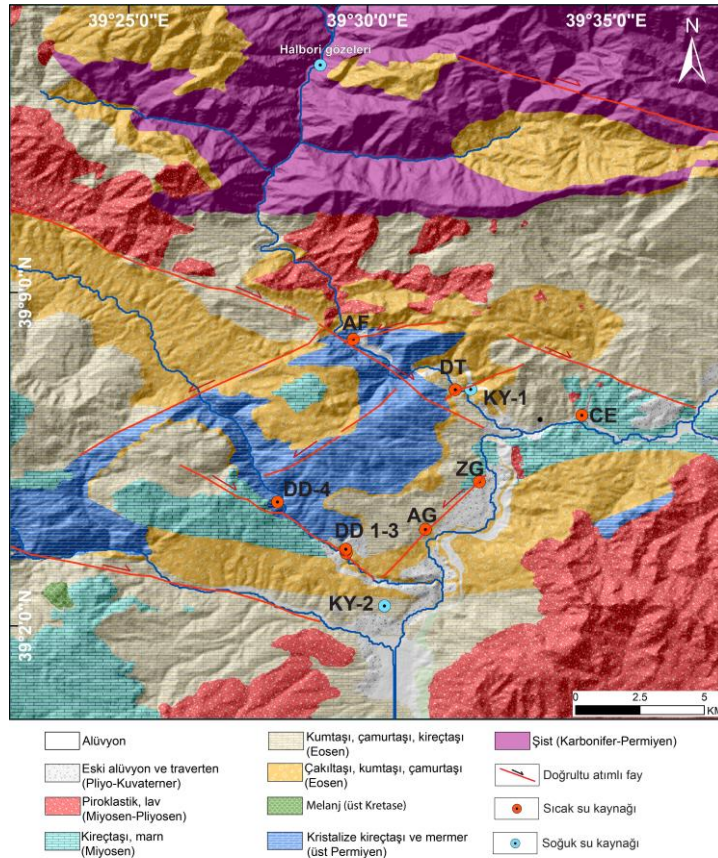
Orta Anadolu "Ova" bölgesinin en doğu sınırına yakın yerde konumlanmış olan inceleme alanında yüzeyleyen ve stratigrafik olarak en altta yer alan birim Karbonifer-Permiyen yaşta kabul edilen şist ve kristalize kireçtaşlarıdır (Şekil 3). Şistler inceleme alanının kuzeyinde geniş yayılımlar sunar ve daha çok ince kuvarsit bantları içeren serizit şistlerle temsil edilirler (Afshar, 1965; Granit ve Şener, 1986; Tarhan, 2008a, b). Şistlerin üstünde uyumlu olarak, Üst Permiyen fosilleri ile karakterize olan kristalize kireçtaşları ve mermerler yer

almaktadır (Şekil 3) (Afshar, 1965). Üst Permiyen birimlerinin tabanındaki bu şistler Dinar vadisi içerisinde yer yer yüzeye çıkmıştır (Şekil 4a). Kristalize kireçtaşının alt kısmı şistlerle ardalanmalı iken üste doğru bu ardalanma kaybolur ve koyu kahverengi, organik maddece zengin masif kristalize kireçtaşları ve mermerlere geçer. Bu düzeyler inceleme alanında daha çok Munzur vadisi ve güneyindeki Dinar vadisi arasında geniş yayılım sunarlar. Maruz kaldıkları yoğun deformasyon sonrasında, kristalize kireçtaşları ve mermerlerde gelişen kırık ve çatlaklar ikincil kalsitlerle dolmuştur. İnceleme alanı kuzeyindeki benzer karbonatlı litolojiler, Keban metamorfikleri ve Munzur Karbonat Platformu olarak adlandırılmıştır (Çimen ve Öztüfekçi Önal, 2018). Dinar vadisinin GB'sında sadece dar bir alanda gözlenen üst Kretase yaşlı melanj dışında Munzur ve Dinar vadisi arasındaki alanlarda Mesozoyik birimleri bulunmaz. Çalışma alanı içerisinde Permiyen yaşlı kristalize kireçtaşları ve mermerlerin üzerinde uyumsuz olarak bulunan Eosen birimleri tabanda çakıltaşı ile başlar, üste doğru kumtaşı, çamurtaşı ardalanmasının egemen olduğu gri renkli fliş istifleriyle devam eder ve kireçtaşı düzeyleriyle sonlanır (Şekil 4b, c) Munzur vadisinin doğusunda ve Dinar vadisinin güneyinde Eosen birimlerinin üzerine uyumsuz olarak Miyosen yaşlı denizel kireçtaşları ve yer yer sarımsı-gri renkli marnlar gelmektedir. Kireçtaşları alt Miyoseni karakterize eden fosil içermeleri ve marnlar ise organik maddece zengin düzeyleri ile karakterize olurlar. Miyosen sonlarına doğru bölgede etkili olan yoğun volkanik faaliyetin sonucunda, inceleme alanındaki Eosen ve Miyosen sedimanları Miyosen-Pliyosen piroklastikleri ve lav akıntıları (Aktaş ve ark., 2019) tarafından örtülmüştür. Çalışma alanındaki Pliyo-Kuvaterner birimleri, Munzur ve Pülümür vadilerinin batı kenarlarında sıcak sular tarafından oluşturulmuş yaygın eski traverten çökelimleri ve taraçalar ile temsil edilir. Munzur ve Pülümür vadilerinde ana derenin her iki tarafında basamaklı olarak taraça seviyelerinin görülmesi bölgede devam eden yükselime işaret etmektedir. Dinar vadisinde ise bunlara ilaveten güncel traverten çökeli mi hala devam etmektedir.

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.809113



Şekil 2. Tunceli'deki aktif faylar (Duman ve ark., 2017'den değiştirilerek alınmıştır) üzerinde yer alan sıcak ve soğuk mineralli su kaynaklarının konumları (1: Munzur Gözeleri, 2: Halbori Gözeleri, 3: Zağge Kaynağı, 4: Doluca Kaplıcası, 5: Bağın/Kolan Kaplıcaları, 6: Pertek Jeotermal Alanı, KAFZ: Kuzey Anadolu Fay Zonu, NFZ: Nazimiye Fay Zonu, OF: Ovacık Fayı, HF: Hozat Fayı, PF: Pertek Fayı, Beyaz kesikli Kare Şekil 3'deki haritanın yerini sınırlar).



Şekil 3. İnceleme alanının jeoloji haritası (MTA 1/25000 ölçekli Jeoloji haritası baz alınarak arazide modifiye edilmiştir) ve araştırılan kaynak sularının dağılımı (AF: Anafatma, DT: Dikilitaş, KY-1: Munzur vadisi Kemerbel çeşmesi, KY-2: Aktuluk köy çeşmesi, CE: Cemevi, ZG: Ziheng, AG: Askeriye Girişi, DD1-4: Dinar kaynakları)

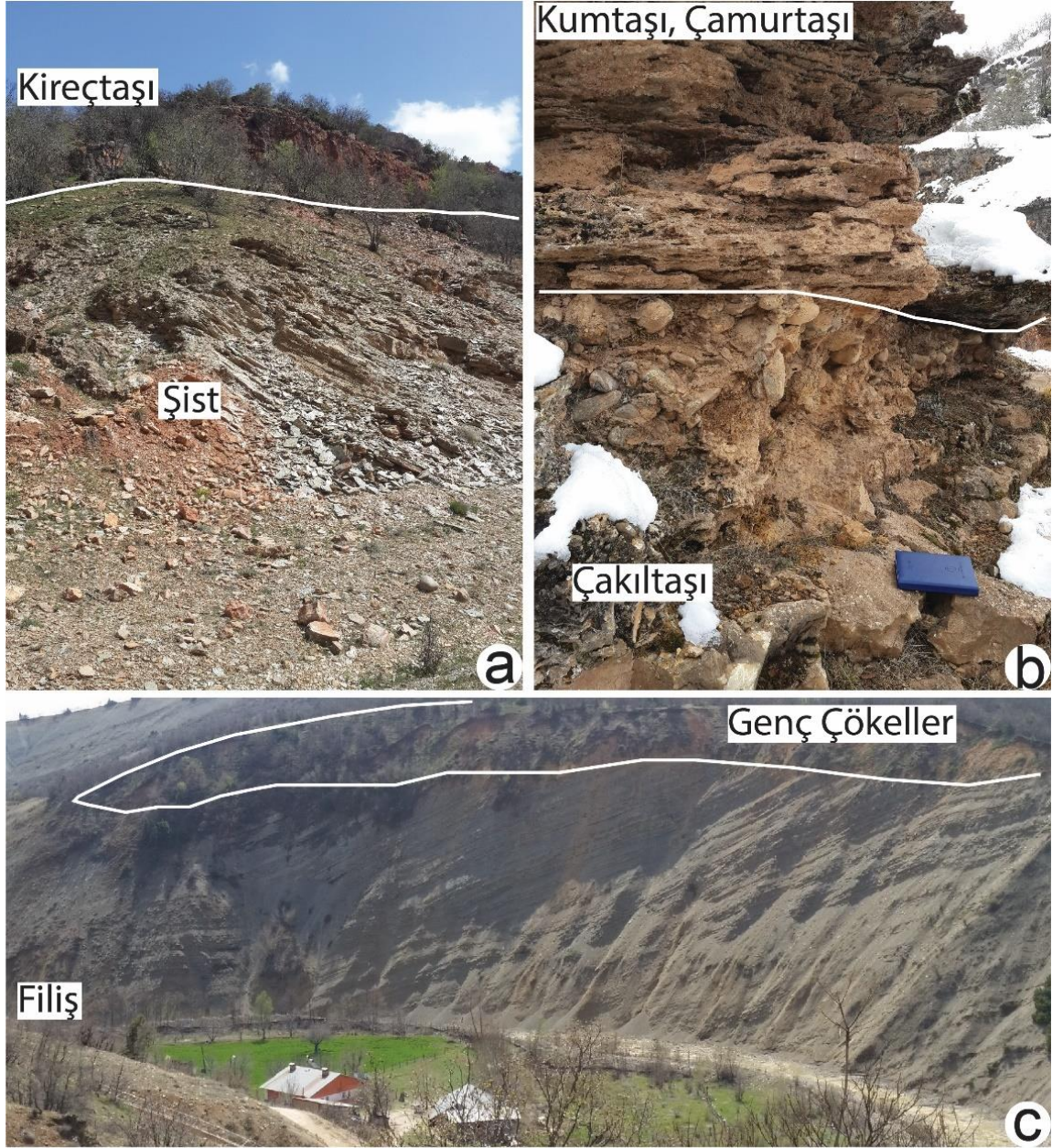
İnceleme Alanının Hidrojeolojik Özellikleri

İnceleme alanında yeraltı suyu taşıyan en önemli akifer birim Permiyen yaşlı kristalize kireçtaşı ve mermerdir. Eosen ve Miyosen kireçtaşları ile Miyosen-Pliyosen yaşlı lavlar da kalınlık ve yayılımlarına bağlı olarak daha sınırlı miktarlarda yeraltı suyu taşımaktadır. Permiyen yaşlı kristalize kireçtaşı ve mermerlerin birincil gözeneklilikleri düşüktür. Ancak, bölgede etkin olan tektonik faaliyetler sonucunda oldukça çatlaklı ve kırıklı bir yapı kazanmış ve bu yapı karstlaşmayı da artırmıştır. Sonuçta geçirimsizlik ve ikincil porozite artarak oldukça yüksek yeraltı suyu depolama kapasitesi kazanmıştır. Eosen ve Miyosen yaşlı kireçtaşları yine çatlaklı ve karstik boşluklu olmaları nedeniyle su depolayabilmektedir. Miyosen-Pliyosen yaşlı lavların kırıklı- çatlaklı yapısı da sınırlı da olsa su depolamasına izin vermektedir. Permiyen yaşlı Kristalize kireçtaşı ve mermerler üzerinde drenaj sıklığının çalışma alanındaki diğer birimlere kıyasla daha az olması da yeraltı suyunun yağıştan beslenmesinin yüksek olduğunu göstermektedir. İnceleme alanındaki söz konusu bu akifer biriminin eşdeğeri olan ve Bağın/Kolan kaplıcalarının akiferi olan Keban Metamorfileri'ne ait kristalize kireçtaşı ve mermerlerin de su depolama kapasitesinin yüksek olduğu Öztekin Okan (2004) tarafından vurgulanmıştır.

İnceleme alanındaki Eosen flişi ve Miyosen-Pliyosen yaşlı piroklastik kayaçların (tüflerin) eşdeğeri olan ve Bağın/Kolan civarındaki marn ve tüflerde sırasıyla toplam porozitenin %13-19 ile %20-37 arasında değiştiği Öztekin Okan (2004) tarafından açıklanmıştır.

Tunceli meteoroloji istasyonunun 1950-2015 yılları arasındaki 65 yıllık yağış verileri dikkate alındığında yıllık ortalama toplam yağışın 861,4 mm olduğu görülmektedir. Bu istasyonun verileri dikkate alınarak Akkuş (2016) tarafından, su bütçesi

hesaplamalarına göre yıllık 393,17 mm'lik suyun yeraltına süzülmesi açıklanmıştır. Bu değer yıllık ortalama yağışın yaklaşık %46'sının yeraltına süzülmesini ifade etmektedir. Munzur ve Halbori gözeleri gibi büyük debili yeraltı suyu kaynakları Permiyen kireçtaşı ve mermer akiferinin suyunu boşaltmaktadır. Geçirimsizliği yüksek ve karstik özelliği olan bu kireçtaşlarının geniş alanlar kaplayan beslenme bölgesi ilin kuzeyindeki Munzur dağ silsilesidir. Baskın olarak kar şeklinde görülen yağıştan beslenen kaynaklardan, kurak dönemlerde dahi önemli miktarda boşalım olmaktadır. Bu kaynakların debilerinin mevsimsel yağışlardan fazla etkilenmemesi, sularının derin dolaşımı ve Permiyen kristalize kireçtaşı ve mermer akiferinin depolama hacminin büyük olduğunu düşündürmektedir. Eosen ve Miyosen yaşlı geçirimsiz kırıntılı ve karbonatlı kayalardan ise beslenme alanının büyüklüğüne bağlı olarak Pülümür vadisi (Örn. Zağge kaynağı, Şekil 2) ve daha güneyinde birçok değişken debili soğuk su kaynakları bulunmaktadır. Munzur ve Pülümür vadilerindeki sıcak ve mineralli su kaynaklarının ana akifer kayasını da Permiyen yaşlı kristalize kireçtaşı ve mermerler, örtü kayasını ise Eosen yaşlı çamurtaşı, marn gibi geçirimsiz kırıntılı kayalar ve Miyosen-Pliyosen yaşlı tüfler oluşturmaktadır. Ancak, Munzur ve Dinar vadisi arasındaki çoğu alanda, akifer kaya durumundaki Permiyen kireçtaşı ve mermerlerin üzerinde, geçirimsiz örtü kayası bulunmamaktadır (Şekil 3). Bu araştırma kapsamında hidrojeolojik gözlemlerin yapıldığı sıcak ve mineralli su kaynaklarının arazi görüntüleri Şekil 5'de, hidrojeokimyası incelenen kaynakların koordinat, kot ve akifer özellikleri ise Çizelge 1'de verilmiştir.



Şekil 4. (a) Karbonifer-Permian yaşlı şist ve üst Permian yaşlı kristalize kireçtaşı dokanağı, (b) Eosen çakıltası, kumtaşı ve çamurtaşı ardalanması ve (c) Eosen flişi ve genç çökeller arasındaki dokanak.

Tablo 1. İncelenen sıcak, mineralli ve soğuk su kaynakları.

Örnek	Kaynak çıkış kodu (m)	Enlem	Boylam	Akifer özellikleri
DD-3	940	39.492	39.059	Eosen çakıltası tarafından örtülmüş olan Permiyen kristalize kireçtaşı akiferinden, Dinar vadisi tabanından yüzeye ulaşan sıcak su kaynağı
AG	949	39.520	39.067	Eosen kireçtaşı tarafından örtülmüş olan Permiyen kristalize kireçtaşı akiferinden yüzeye ulaşan sıcak su kaynağı
DD-1	946	39.492	39.060	Eosen çakıltası tarafından örtülmüş olan Permiyen kristalize kireçtaşı akiferinden, Dinar vadisi yamacından yüzeye ulaşan mineralli su kaynağı
DD-2	944	39.492	39.058	Eosen çakıltası tarafından örtülmüş olan Permiyen kristalize kireçtaşı akiferinden Dinar vadisi yamacından yüzeye ulaşan mineralli su kaynağı
ZG	935	39.539	39.083	Munzur Nehir'inin eski alüvyon çökellerinden yüzeye çıkan mineralli su kaynağı
CE	930	39.574	39.103	Permiyen kristalize kireçtaşı akiferinden geldiği düşünülen, Eosen kireçtaşının tabanından yüzeye ulaşan mineralli su kaynağı
DT	917	39.530	39.116	Permiyen kristalize kireçtaşı akiferinden Munzur Nehir'i tabanından yüzeye çıkan mineralli su kaynağı
AF	940	39.495	39.133	Permiyen kristalize kireçtaşı akiferinden yüzeye ulaşan mineralli su kaynağı
KY-1	938	39.535	39.116	Eosen flišinden yüzeye çıkan soğuk su kaynağı (çeşme)
KY-2	946	39.505	39.04	Eosen flišinden yüzeye çıkan soğuk su kaynağı (çeşme)

İncelenen Kaynak Sularının Hidrojeokimyasal Özellikleri

İncelenen soğuk suların (KY-1 ve KY-2) yüzey sıcaklıkları birbirine çok yakın değerlerdedir (Çizelge 2). Mineralli su kaynaklarından Atatürk mahallesindeki ZG kaynağının çıkış noktasındaki havuz suyunun ölçüm zamanında donmuş olması, DT ve AF'ye Munzur nehir suyunun ve DD-1, DD-2 kaynaklarına ise yamaçtan süzülen kar sularının karışması nedeniyle, sıcaklıkları olduğundan daha düşük değerlerde ölçülmüştür (Çizelge 2). Yüzey suyu ile karışımın olmadığı DD-3 ve AG sıcak suları ile CE mineralli suyun sıcaklık değerleri ise

değişkenlik göstermez. Soğuk sular ve CE mineralli suyu nötre yakın, diğer tüm sıcak ve mineralli sular asidik özelliktedir (Çizelge 2). Bölgedeki benzer sistemlerden boşalan Bağın/Kolan kaplıcaları (Öztekin Okan, 2004) ile benzer, fakat Pertek sıcak ve mineralli su kaynaklarının değerlerinden (Öztüfekçi Önal ve Akkuş, 2019) yüksektir.

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.809113



Şekil 5. İnceleme alanındaki sıcak ve mineralli kaynak alanlarının arazi görüntüleri (a) Dinar Vadisi (DD-3), (b) Askeriye Girişi (AG), (c) Dikilitaş (DT), (d) Dinar Vadisi güncel traverten oluşumu, (e) Cemevi (CE) ve (f) Ziheng (ZG) kaynakları

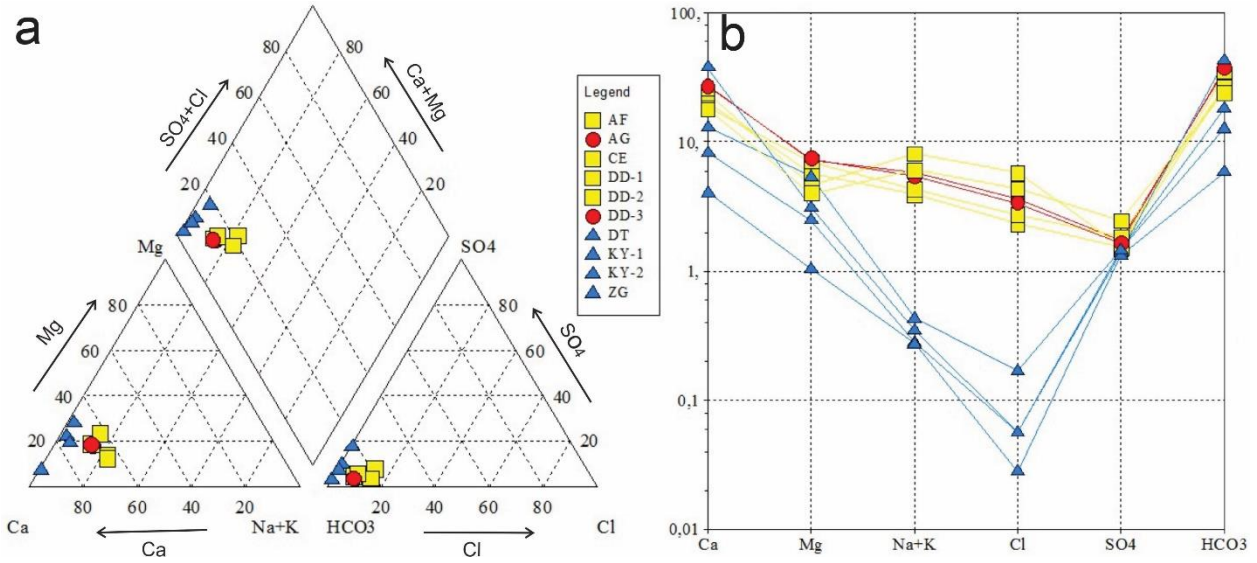
İyonların topluca görülmesi, kökenlerinin karşılaştırılması amacıyla, örneklenen tüm suların anyon ve katyonları meq/l cinsinden hesaplanarak Piper (üçgen) ve Schoeller (yarı logaritmik) diyagramlarında (Şekil 6) gösterilmiştir (Piper, 1944). Piper diyagramındaki izdüşüm yerlerine göre incelenen tüm kaynakların kökenleri aynı olup, Ca-Mg-HCO₃'lü sular sınıfındadır (Şekil 6a). Bu durum, sıcak, mineralli ve soğuk suların hazne kayasının kireçtaşı ve mermerler olduğunu desteklemektedir. Scholler diyagramında ise, soğuk su kaynakları (KY-1 ve KY-2) ve yüzey suyu karışımının daha fazla olduğu mineralli su kaynaklarında (ZG ve DT), Cl⁻ ve Na+K oranlarının daha düşüktür (Şekil 6b). Fakat, tüm suların iyonlarını birleştiren doğruların birbirlerine paralel olması, aynı akiferden beslendiğine işaret etmektedir. Anyon-katyon dizilimleri ise sırasıyla rCa+2>rMg+2> r(Na++K+)

ve rHCO₃->rSO₄-2>rCl⁻ şeklindedir (Şekil 6b). Bu dizilim karbonatlı kayalardan gelen suların dizilimlerine benzemektedir. Cl⁻, HCO₃⁻ ve SO₄⁻² iyonlarının % mg/l değerleri dikkate alınarak sınıflandırıldığı üçgen diyagramda (Şekil 7a) ise hem sıcak hem de mineralli sular birbirinin çok yakınında ve çevresel sular grubunda yer almıştır. Bu da, incelenen sıcak ve mineralli suların meteorik kökenli olabileceğini düşündürmektedir. İlaveten Giggenbach (1988) tarafından sıcak suların hazne kaya sıcaklıklarının saptanması ve suların ilişkide olduğu kayalarla olan denge durumlarının belirlenmesi için kullanılan Na-K-Mg üçgen diyagramında (Şekil 7b) ise, incelenen tüm sıcak ve mineralli sular, su-kayaç ilişkisinin dengede olmadığı ham sular alanının Mg köşesinde dar bir alanda kalmışlardır.

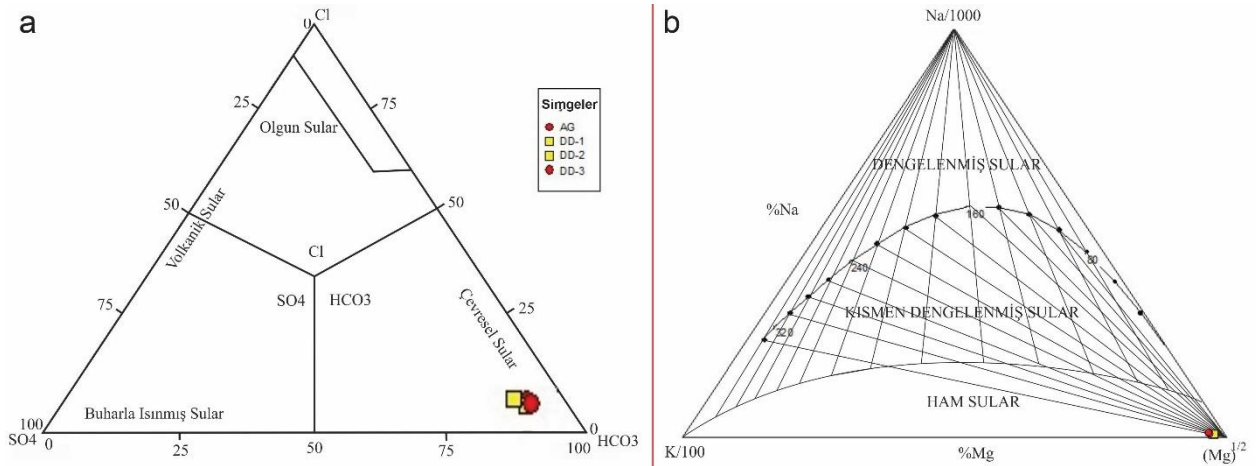
Tablo 2. İncelenen sıcak (DD-3, AG), mineralli (DD-1, DD-2, ZG, CE, DT, AF) ve soğuk (KY-1, KY-2) suların yerinde ve laboratuvarında yapılan bazı analiz sonuçları. Belirtilmeyen konsantrasyonlar mg/l dir. ITAS: İnsani Tüketim Amaçlı Su limit değerleridir. Bu değerler; İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik (ITASHY, 2013), TS 266 ve WHO (* işaretli olanlar) kabul edilebilir maksimum değerleridir.

Parametre	ITAS	DD-3	AG	DD-1	DD-2	ZG	CE	DT	AF	KY-1	KY-2
pH	≤ 9,5-6,5≤	6,22	6,14	6,2	5,98	6,45	6,8	5,96	6,0	6,66	7,28
T (°C)	-	30,4	31	20,8	20,8	6,6	19,9	15,6	20,3	13,7	13,9
EC (µS/cm)	2500	2290	2930	2341	2258	1516	2855	2786	2231	891	471
ORP (mV)	-	34	45	44	46	16	41	46	43	6	-29
Tuzluluk (psu)	-	1593	1575	1244	1200	0,770	1524	1468	1185	0,478	0,272
Na ⁺	200	109,71	119,26	80,81	88,77	8,29	174,6	7,17	130,56	5,58	5,83
K ⁺	12	24,79	26,66	16,67	18,3	2,71	20,82	1,52	14,95	1,52	0,79
Ca ²⁺	200	542,76	545,84	402,64	375,2	263,85	475,34	756,77	359,47	167,54	81,39
Mg ²⁺	50	90,68	88,54	68,94	85,73	65,7	56	37,83	48,8	30,43	12,77
Cl ⁻	250	121	130	83	97	6	205	2	155	2	1
SO ₄ ²⁻	250	80	83,33	73,33	88,33	70	75	66,67	118,33	70	63,33
HCO ₃ ⁻	-	2280	2160	1650	1630	1115	2020	2590	1480	780	360
NH ₃ ⁻	0,50	0,03	0,06	0,05	0,02	0,04	0,09	0,01	0,05	0,03	0,04
NO ₂ ⁻	0,50	0,0003	0	0,0003	0,0007	0	0,0007	0,0003	0,0017	0	0
NO ₃ ⁻	50	0,06	0,22	0,3	0,1	0,07	1,15	0,01	0,47	0,25	2,01
Ortofosfat	-	0,13	0,13	0,25	0,13	0,13	0,13	0,25	0,5	0,38	0,13
Si	-	11,54	11,54	10,78	10,78	6,21	22,5	8,52	9,27	7,25	9,43
SiO ₂	-	24,69	24,69	23,06	23,06	13,28	48,13	18,23	19,83	15,51	20,17
Li	-	0,55	0,58	0,41	0,44	0,03	0,59	0,03	0,55	0,01	0,003
%Na	-	13,52	14,51	13,25	14,35	2,21	22,28	0,82	21,59	2,42	5,02
SAR	-	1,15	1,25	0,98	1,08	0,12	2,02	0,07	1,71	0,1	0,16
Sertlik (CaCO ₃)	500*	172,7	172,6	128,65	128,9	92,85	141,6	204,4	109,76	54,3	25,55
Σkatyon (meq/l)	-	39,95	40,39	29,67	30,1	19	36,45	41,22	28,01	11,14	5,38
Σanyon (meq/l)	-	42,45	40,8	30,91	31,29	19,9	40,45	43,89	31,09	14,29	7,24
TDS	1000*	1600	1600	1400	1500	700	1500	1300	1500	600	300
TKM	-	2000	1900	1500	1500	900	1800	1900	1500	600	300
TUKM	-	200	200	200	300	100	100	100	200	100	100
Fe	0,20	<0,01	3,14	<0,01	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Mn	0,05	0,08	0,08	0,003	0,004	0,14	0,35	0,65	0,0008	0,0004	0,0009
Al	0,20	0,009	0,02	0,004	0,008	0,02	0,008	<0,001	0,39	0,003	0,03
As	0,01	0,33	0,96	0,12	0,19	0,006	0,008	0,003	0,11	0,0006	0,002
B	1,00	7	6,72	5,18	5,68	0,24	8,7	0,17	7,3	0,12	0,05
Cu	2	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,0009	0,001
Pb	0,01	<0,0001	0,0002	<0,0001	<0,0001	0,0002	0,0001	<0,0001	0,0001	<0,0001	0,0002
Cr	0,05	0,04	0,02	0,04	0,03	0,01	0,01	0,04	0,02	0,003	0,003

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.809113



Şekil 6. İncelenen suların (a) Piper ve (b) Scholler diyagramlarındaki görünüşleri.



Şekil 7. Sıcak ve mineralli suların (a) Nicholson, (1993) ve (b) Na-K-Mg üçgen diyagramındaki (Giggenbach, 1988) konumları.

İncelenen tüm sulara baskın katyon olan kalsiyum (Ca^{2+}), çalışma alanında Permian, ve muhtemelen Eosen ve Miyosen yaşlı kireçtaşı ve killi kireçtaşları içindeki CO_2 içeren suların dolaşımı sırasında, $CaCO_3$ 'ün çözünmesi ile suya eklenmiştir. Yüksek sıcaklığa sahip jeotermal sulara Mg derişimi düşük (0,01-0,1 ppm) iken, çalışma alanındaki sıcak sulara 91 ppm'e, mineralli sulara ise 86 ppm'e kadar çıkmaktadır. Bu durum sıcak ve mineralli suların beslenme alanındaki Permian yaşlı mermerlerin dolomit bileşenlerinin olabileceğine ve meteorik sularla karışımına işaret

edebilir. İlaveten, lityum (Li) değerleri ise oldukça düşük (0,03-0,59 ppm) tür. Suda çözülmüş halde bulunan Ca ve Mg bileşiklerinden ileri gelen Fransız Sertlik derecelerine (Çizelge 2) göre, soğuk su kaynakları oldukça sert-sert sular, soğuk ve sıcak mineralli sular ise çok sert sular sınıfındadır. İncelenen tüm sulara Cr, Pb ve Cu gibi çoğu ağır metallerin derişimleri düşüktür (Çizelge 2). Sıcak sulara AG örneğinde Fe, mineralli sulara CE örneğinde alüminyum, CE ve DT örneklerinde Mn derişimleri yüksektir. İlaveten, sıcak ve mineralli suların çoğunda As ve B derişimleri ise oldukça yüksektir.

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.809113

Bölgedeki su sisteminde yüksek As ve B derişimlerinin varlığı, inceleme alanının GB'sındaki Pertek sıcak ve mineralli su kaynaklarında ve Munzur nehir suyunda, sırasıyla Öztüfekçi Önal ve Akkuş (2019) ile Çimen ve ark. (2015) tarafından da açıklanmıştır. Bölgede ciddi bir endüstriyel veya insan kaynaklı kirletici etkinin olmadığı bilindiğinden, As ve B derişimlerinin yüksekliği (Çimen ve ark., 2015 tarafından da açıklandığı gibi) Munzur nehri akaçlama alanındaki Cu-Pb-Zn cevherleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. İncelenen tüm mineralli ve sıcak sulara Cl-konsantrasyonları, bölgedeki Pertek ve Bağın/Kolan kaplıca sularına benzer şekilde çok düşüktür. Nicholson (1993) tarafından açıklandığı gibi düşük Cl- değerlerinin, sisteme modern yeraltısuyu girişiminin olabileceğine işaret edebilir. CE ve AF mineralli sularındaki bir miktar Cl- ve Na⁺ artışı (Şekil 2), bu suların dolaşım alanı derinliğindeki magmatik kayaların plajiyoklas gibi Na'ca ve mika, amfibol gibi Cl'ca zengin minerallerinin alterasyonu sonucunda olabilir. Bu değerlere göre, CE mineralli suyunun yeraltındaki dolaşım süresi, incelenen diğer suların daha uzun olabilir. İncelenen sıcak suların mineral doygunluk indeksleri, Pertek sıcak sularına (Öztüfekçi Önal ve Akkuş, 2019) benzer şekilde kalsit, dolomit ve aragoniti çökeltici, jips ve anhidriti çözüldürücü özelliktedir.

Çalışılan alanda hazne sıcaklığının doğrudan ölçüldüğü herhangi bir araştırma veya üretim kuyusu bulunmamaktadır. Bu nedenle, hazne sıcaklığının tahmin edilebilmesi için, çalışılan sıcak suların ve iki mineralli suyun (DD-1, DD-2) kimyasal analizleri kullanılarak jeotermometre hesaplamaları yapılmıştır (Çizelge 3). Çizelge 3'de görüldüğü gibi hem sıcak hem de mineralli sulara Na/K jeotermometresi 300 °C'ye yakın hazne akışkan sıcaklığı verirken, kuvars ve Na-K-Ca (Mg düzeltmeli) jeotermometre sonuçları 87-64 °C arasında sıcaklıklar vermiştir. Sıcak suların ve mineralli suların ham sular (Şekil 7b) olması nedeniyle yaklaşık 300 °C hazne akışkan sıcaklığı veren Na/K jeotermometresini dikkate almak uygun olmayacaktır. 120 °C'nin altında silisin allotrop çeşidi olan kalsedon jeotermometresi (buhar kaybı yok) ise sıcak su kaynaklarının çıkış sıcaklığından sadece 10-20 °C daha yüksek olan ve daha kabul edilebilir hazne kaya akışkan sıcaklıkları vermiştir (Çizelge 3). Doğrudan ölçülen hazne kaya akışkan sıcaklıkları olmadığı için, birbiriyle daha uyumlu

kuvars ve Na-K-Ca jeotermometre sonuçları dikkate alındığında, Munzur ve Dinar vadisi arasındaki Permiyen kireçtaşı/mermer akiferinin üst seviyelerinde 40 °C'ye yakın, üzerinde geçirimsiz örtünün var olduğu alanlarda ise (özellikle şistlerle dokanağa yakın taban seviyelerinde) 70-90°C arasında hazne kaya akışkan sıcaklığının olabileceği öngörülebilir.

İncelenen Suların Kullanım Özellikleri

Pertek sıcak ve mineralli suları ile Munzur ve Pülümür vadisindeki AF ve CE mineralli suları yöre halkı tarafından şifalı su kabul edilerek içilmektedir. CE hariç, incelenen sıcak ve mineralli suların pH değerleri TS 266 (Çizelge 2), EPA ve WHO içme suyu standartlarının altındadır. CE, DT mineralli suları ve AG sıcak suyunun EC değerleri ise içme suyunun kabul edilebilir maksimum değerinden fazladır. ZG mineralli suyu hariç, tüm sıcak ve mineralli suların TDS değerleri WHO'nun içme suyu sınır değerinin üzerindedir (Çizelge 2). İncelenen tüm suların sülfat, amonyak, nitrit ve nitrat değerlerinde sorun olmadığı ve sertlik (CaCO₃) değerlerinin 500 mg/L olan WHO maksimum sınır değerinden düşük olduğu görülmektedir (Çizelge 2). İncelenen sıcak ve mineralli suların tümünde Ca derişimi, insani tüketim amaçlı suların sınır değerlerinden fazladır. İlaveten, K derişimi DT ve ZG dışındaki, Mg derişimi ise yine DT ve kısmen AF dışındaki mineralli sulara ve sıcak sulara TS 266 sınır değerlerinden fazladır. Sadece Fe bakımından AG sıcak suyu, Al bakımından ise AF mineralli suyu ve Mn bakımından ZG, CE ve DT mineralli suları sınır değerlerin üzerindedir. ZG ve DT hariç diğer mineralli ve sıcak sular B açısından sınır değerlerin oldukça üzerindedir. As ise ZG, CE, DT haricindeki mineralli ve sıcak sulara TS 266, EPA ve WHO içme suyu standardından (0,01 mg/L) 10-100 katı fazladır (Çizelge 2). Günümüzde şifalı su olarak içilen CE ve AF mineralli suları (yukarıda açıklanan birçok parametrenin TS 266, EPA ve WHO içme suyu sınır değerlerinin çok üzerinde olması nedeniyle), içmek için uygun değildir. Çünkü; İncelenen sıcak ve mineralli su kaynaklarının doğrudan içme suyu olarak tüketilmesi doku bozulmalarına, dolaşım sistemi problemlerine ve kanser riskinin yükselmesine neden olabilir.

Sulama suyu olarak kullanma kriterlerini belirlemek amacıyla; İncelenen tüm suların sodyum

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.809113

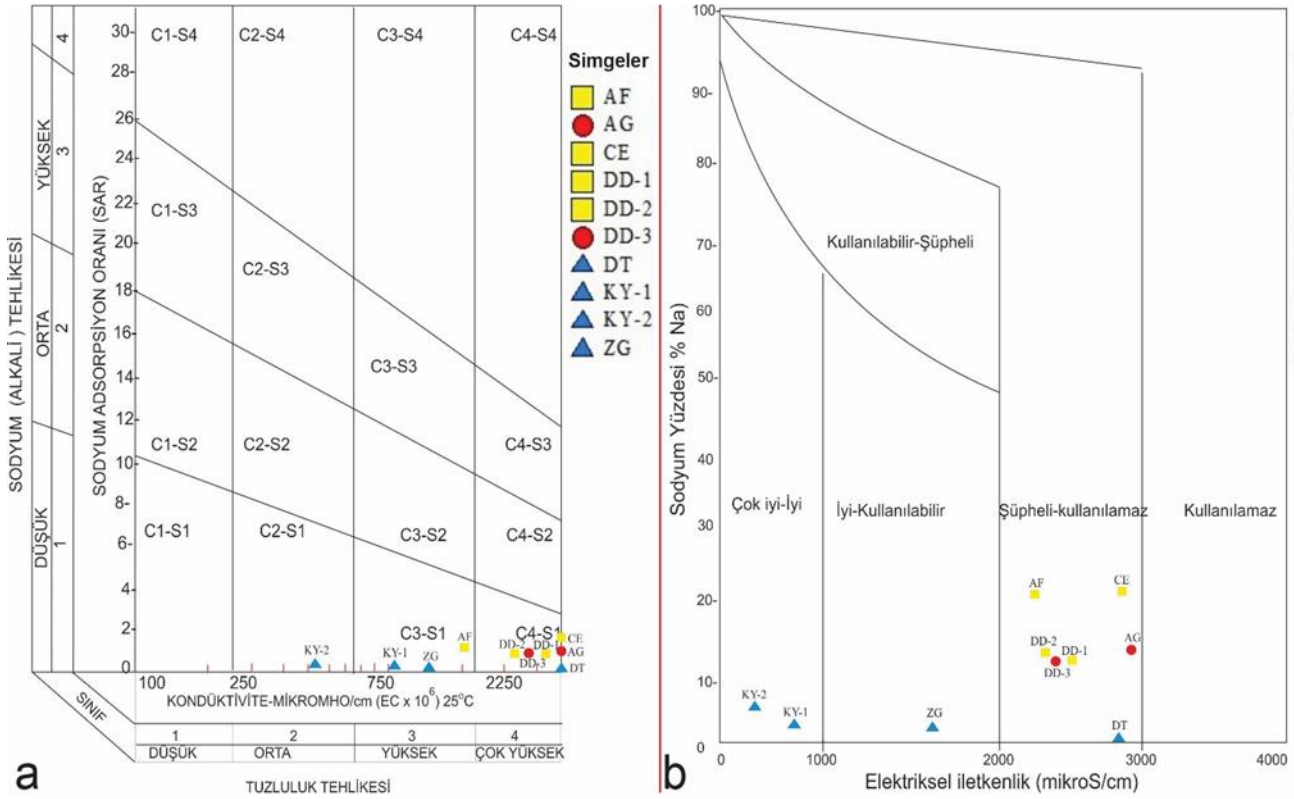
zararı olarak bilinen sodyum adsorbsiyon oranları (SAR) ve toplam tuzluluk göstergesi olan özgül elektriksel iletkenlik (EC) değerleri (Çizelge 2) ABD Tuzluluk Laboratuvarı Diyagramına (Şekil 8a) yerleştirilmiştir. Diyagramda; İnceleme alanının güneyini temsil eden soğuk su kaynağı (KY-2) C2-S1 (orta tuzlu, az sodyumlu) sınıfında olduğu için her türlü sulamada, inceleme alanının kuzeyini temsil eden soğuk su kaynağının (KY-1) ise C3-S1 (tuzlu, az sodyumlu) sınıfında yer aldığı için tuza dayanıklı bitkilerin sulanmasında kullanılabileceği görülmüştür. Benzer şekilde, ZG ve AF mineralli su kaynakları da C3-S1 (tuzlu, az sodyumlu) sınıfında olup, ZG tuza dayanıklı bitkilerin sulanmasında kullanılabilir. Ancak, AF'nin kullanımında, C4-S1

(çok tuzlu, az sodyumlu) sınıfa yakınlığı ve B değerinin yüksekliği (Çizelge 2) de dikkate alınmalıdır. Diğer mineralli sular ve sıcak sular ise C4-S1 (çok tuzlu, az sodyumlu) sınıfında olup, sadece tuza çok dayanıklı bitkilerin sulamasında kullanılabilir. EC ve %Na değerleri kullanılarak sulamaya uygun olup olmadığının belirlenmesi için oluşturulmuş Wilcox diyagramında ise (Şekil 8b), incelenen soğuk sular (KY-1, KY-2) Çok iyi, ZG mineralli suyu İyi-kullanılabilir alanda yer alırken, ZG dışındaki mineralli sular ve sıcak sular Şüpheli-kullanılamaz alanda yer almışlardır

Tablo 3. Sıcak (DD-3 ve AG) ve mineralli (DD-1 ve DD-2) suların bazı çözünürlük jeotermometreleri ile elde edilen hazne akışkan sıcaklıkları.

Çözünürlük Jeotermometreleri	DD-3	AG	DD-1	DD-2
SiO ₂ (Kuars-Buhar kaybı yok)	72	72	69	69
SiO ₂ (Kuars-Maksimum buhar kaybı)	76	76	74	74
SiO ₂ (Kalsedon-Buhar kaybı yok) (Fournier,1977)	40	40	37	37
SiO ₂ (Kalsedon-100 °C'de Max. Buhar Kaybı) (Arnorsson vd.,1983)	50	50	47	47
Na/K (Arnorsson vd., 1983)	289	288	280	280
Na/K (Fournier 1977)	311	310	300	300
Na/K (Giggenbach et al.,1983)	307	306	298	298
Na-K-Ca Jeotermometresi (Fournier ve Truesdell, 1973)	85	87	81	64
Na-K-Ca (Mg düzeltmesiz; Fournier ve Truesdell, 1973)	187	188	179	182
Na/Li (Cl<0,3 mol/kg) (Fouillac and Michard, 1981)	137	135	138	136
Na/Li (Cl>0,3mol/kg)(Fouillac and Michard, 1981)	132	130	133	131
Li/Mg Jeotermometresi (Kharaka ve Mariner, 1989)	247	243	225	257

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.809113



Şekil 8. İncelenen suların (a) ABD Tuzluluk Laboratuvarı (A) ve (b) Wilcox diyagramlarındaki konumları.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tunceli ili genelinde görülen mineralli ve sıcak su kaynaklarının tümü bölgedeki ana ve ikincil faylar üzerinde konumlanmıştır. Kuzeyde NFZ'nin güney kolu ve güneyde Hozat Fayı (HF) arasında yer alan inceleme alanında, NFZ'nin güney kolunun denetiminde olan Munzur ve Pülümür gibi büyük vadilerin dışında, bölgedeki KB yönlü ikincil fayların denetiminde olan Dinar ve Rabat gibi daha ufak vadiler yer alır. İnceleme alanındaki mineralli ve sıcak su kaynakları, NFZ, HF ve bu iki fay arasında kalan KB yönlü sağ yanal ve KD yönlü sol yanal doğrultu atımlı fayların üzerinde bulunur. Faylar ve kaynak çıkışları arasındaki mekansal ilişki, çalışılan kaynakların bu aktif deformasyon yapılarının denetiminde yüzeye ulaştığına işaret etmektedir. Bu kaynakların akifer (hazne) kayaları, Bağın/Kolan ve Pertek mineralli ve sıcak su kaynaklarında olduğu gibi, Permian yaşlı kristalize kireçtaşı ve mermerlerdir. Söz konusu akiferin örtü kayacını ise Eosen yaşlı fliş istifinin geçirimsiz kırıntılı kayaları (marn, çamurtaşı) oluşturmaktadır. Ancak Munzur ve Dinar vadileri arasında çoğu

alandaki örtü kayacı olmadığından jeotermal sistem açık hale gelmiştir. İncelenen mineralli ve sıcak su kaynaklarının, çok kırıklı çatlaklı Permian kireçtaşı/mermerleri ve Senozoyik kireçtaşlarından derine sızarak ısınan suların, fay ve çatlaklar aracılığıyla tekrar yüzeye erişmesiyle oluştukları düşünülmektedir. Pertek ve Bağın/Kolan kaplıca sularına benzer şekilde, inceleme alanındaki sıcak ve mineralli suların Mg derişimleri ve düşük Cl- içerikleri (Çizelge 2) kaynakları besleyen suların meteorik kökenli olabileceklerine işaret etmektedir. Çünkü, Cl- derin rezervuar sularından şarj olan ve soğuk su karışımının minimum olduğu jeotermal sularda yüksektir. DD-1, DD-2 ve ZG mineralli sularındaki HCO₃ iyonunun, sıcak sulara (DD-3, AG) nazaran daha az olması, bu sular yüzeye erişirken, nispeten daha fazla meteorik su karışımının olduğuna işaret etmektedir. Tüm sıcak ve mineralli suların kimyasal yapısı Ca-Mg-HCO₃ tipindedir ve içinde bulunduğu kayalarla kimyasal dengeye erişmemiştir.

İncelenen sıcak ve mineralli suların doğrudan hazne akışkan sıcaklığının ölçüleceği sondaj mevcut olmadığından, farklı jeotermometrelerle hesaplanan hazne kaya akışkan sıcaklıkları arasında büyük farklılıklar oluşmuştur (Çizelge 3). Jeolojik ve

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.809113

hidrojeolojik parametreler birlikte değerlendirildiğinde, Permiyen yaşlı kireçtaşı-mermer akiferinin şistlerle olan taban dokanağında hazne kaya akışkan sıcaklığının 70 °C'nin üzerine çıkabileceği öngörülmektedir. Akiferden yüzeye doğru gelen sıcak suyun soğuması veya meteorik suların karışımı ile kimyasal yapısı değişeceğinden, gerçek hazne akışkan sıcaklığının belirlenmesi için, Munzur ve Dinar vadisi arasındaki alanda Permiyen kireçtaşı/mermer haznesine kadar inen araştırma sondaj kuyularının açılması, kuyu içi akışkan sıcaklıklarının ölçülmesi ve bu suların kimyasal analiz sonuçlarının da sıcak kaynak suları ile birlikte aynı jeotermometre hesaplamalarında değerlendirilerek karşılaştırılması gerekmektedir. İlaven; alterasyon minerallerinin ortaya çıkarılması ve çevresel izotoplarla kalitatif olarak değerlendirilmesi hazne kaya akışkan sıcaklıklarının belirlenmesine katkı sağlayacaktır.

İncelenen soğuk ve sıcak mineralli sular doğrudan içme kürü olarak kullanılmamalıdır. Yöre halkı tarafından içilen AF ve CE kaynaklarının, “içme suyuna uygun olmadığı” yetkililerce ilan edilmelidir. As değeri daha düşük olan soğuk mineralli CE kaynağının fiziksel ve kimyasal parametrelerinin içme standartlarına uygun hale getirilerek mineralli su olarak şişelenmesi amaçlandığında ise detay bakteriyolojik analizlerin yapılması, antropojenik kirlilikten etkilenmeyecek şekilde kaynağın kaptajlanması, koruma alanları etüdünün yapılması, kullanım sonrası açığa çıkacak akışkanın çevre limitlerini dikkate alarak deşarj edilmesi önemlidir. Günümüzde, Dinar deresine boşalan DD-3 kaynağı, kaynak yakınındaki uygun alanlarda (Örn. Munzur Üniversitesi Kampüsü) yapılacak tesislerle, banyo ve tedavi amaçlı olarak sağlık turizmine kazandırılmalıdır.

AÇIKLAMALAR

Makalenin geliştirilmesine katkı sağlayan hakemlere, arazi ve laboratuvar çalışmalarına katılan Öğr. Gör. Ali Önal ve Jeoloji Yük. Müh. Aysun Akkuş'a, bazı laboratuvar analizlerine yardımcı olan Arş. Gör. Deniz Demirbilek'e desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazar bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması bildirmemektedir.

ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

KAYNAKLAR

- Afshar, F. A., 1965. Geology of Tunceli-Bingöl Region of Eastern Turkey. Bulletin of the Mineral Research and Exploration, 65: 65, s. 33-44.
- Akan, B., 2002. Modeling of the Afyon Ömer-Gecek geothermal system. Jeoloji Mühendisliği Dergisi, 26: 2, s. 31-52.
- Akkuş, A., 2016. Pertek Jeotermal Alanının Hidrojeokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. [Yüksek Lisans: Munzur Üniversitesi.
- Akkuş, İ., H., A., Ceyhan, S., Dilemre, A., ve Tekin, Z., 2005. Türkiye Jeotermal Kaynakları Envanteri. Envanter Serisi-201. MTA, Ankara.
- Aktağ, A., Öztüfekçi Önal, A., Sayit, K., 2019. Geochemistry of the post-collisional Miocene mafic Tunceli Volcanics, Eastern Turkey: Implications for the nature of the mantle source and melting systematics. Geochemistry, 79: 1, s.113-129.
- Akyuz, H. S., Altunel, E., Karabacak, V., ve Yalciner, C. C., 2006. Historical earthquake activity of the northern part of the Dead Sea fault zone, southern Turkey. Tectonophysics, 426: 3-4, s. 281-293.
- Alacalı, M., 2018. Hydrogeochemical investigation of geothermal springs in Erzurum, East Anatolia (Turkey). Environmental Earth Sciences, 77: 24, s. 802. 10.1007/s12665-018-7986-1
- Alacalı, M., 2013. Hydrogeological modeling of Balçova geothermal system. [PhD: Isparta Süleyman Demirel University.
- APHA (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st Edition, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC.
- Arnorsson, S Gunnlaugsson, E, Svavarsson, H., 1983. The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47, s 567-577.
- Avagyan, A., Sosson, M., Karakhanian, A., Philip, H., Rebai, S., Rolland, Y., Melkonyan, R., ve Davtyan, V., 2010. Recent tectonic stress evolution in the Lesser Caucasus and adjacent regions. Geological Society, London, Special Publications, 340: 1, s. 393. <https://doi.org/10.1144/SP340.17>
- Bülbül, A., Özen, T., ve Tarcan, G. J. A. J. o. B., 2011. Hydrogeochemical and hydrogeological investigations of thermal waters in the Alasehir-Kavaklıdere area (Manisa-Turkey). African Journal

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.809113

- of Biotechnology, 10: 75, s. 17223-17240, DOI: 10.5897/AJB11.3050
- Cakin, A., Gokcen, G., Eroğlu, A. E., ve Baba, A., 2012. Hydrogeochemistry and Environmental Properties of Geothermal Fields. Case Study: Balçova, Izmir-Turkey. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 34: 8, s. 732-745. <https://doi.org/10.1080/15567031003681903>
- Calmbach, L., 1997. AquaChem Computer Code-Version 3.7.42, Waterloo Hydrogeologic. Waterloo, Ontario, Canada N2L 3L3.
- Chorowicz, J., Dhont, D., ve Gündoğdu, N., 1999. Neotectonics in the eastern North Anatolian fault region (Turkey) advocates crustal extension: mapping from SAR ERS imagery and Digital Elevation Model. Journal of Structural Geology, 21: 5, s. 511-532. [https://doi.org/10.1016/S0191-8141\(99\)00022-X](https://doi.org/10.1016/S0191-8141(99)00022-X)
- Çimen, O. ve Öztüfekçi Önal, A., 2018. Preliminary geochemical data of the mafic rocks from the Ovacik and Pülümür Ophiolite Zone (Eastern Anatolia, Turkey): implications for the geodynamic evolution of the northern Neotethyan Ocean. Ofioliti, 43: 2, s 103-116.
- Çimen, O., Toksoy-Köksal, F., Öztüfekçi-Önal, A., Örgün-Tutay, Y. 2015. Environmental Contamination of Heavy Metals and Chrysotile Asbestos in the Munzur and Pülümür Streams (Tunceli/Turkey). Ofioliti. Vol. 40 (1), 27-36.
- Duman, T. Y., Çan, T., Emre, Ö., Kadrioğlu, F. T., Başarır Baştürk, N., Kılıç, T., Arslan, S., Özalp, S., Kartal, R. F., Kalafat, D., Karakaya, F., Eroğlu Azak, T., Özel, N. M., Ergintav, S., Akkar, S., Altınok, Y., Tekin, S., Cingöz, A., ve Kurt, A. İ., 2017. Türkiye Sismotektonik Haritası, Özel Yayın Serisi-34, Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, Ankara-Türkiye.
- Duman, T. Y., ve Emre, Ö., 2013. The East Anatolian Fault: geometry, segmentation and jog characteristics. in Geological Development of Anatolia and the Easternmost Mediterranean Region, London, 372, s. 495-529, eds. Robertson, A. H. F., Parlak, O., ve Ünlügenç, U. C., Geological Society, Special Publications. <https://doi.org/10.1144/SP372.14>
- EPA (U.S Environmental Protection Agency), 2008. National Primary Drinking Water Regulations. U.S. EPA Office of Water, <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm>
- Faccenna, C., Becker, T. W., Jolivet, L., ve Keskin, M., 2013. Mantle convection in the Middle East: Reconciling Afar upwelling, Arabia indentation and Aegean trench rollback. Earth and Planetary Science Letters, 375, s. 254-269. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2013.05.043>
- Firat Ersoy, A., ve Çalik Sönmez, S., 2014. Hydrogeochemical and isotopic characteristics of the Ilica geothermal system (Erzurum, Turkey). Environmental Earth Sciences, 72: 11, s. 4451-4462. 10.1007/s12665-014-3345-z
- Fouillac, C. ve Michard, G., 1981. Sodium/Lithium ratio in water applied to the geothermometry of geothermal waters. Geothermics, 10, s 55-70.
- Fournier, R.O. ve Truesdell, A.H., 1973. An Empirical Na-K-Ca Geothermometer for Natural Waters. Geochimica et Cosmochimica Acta, 37, s 1255-1275.
- Fournier, R.O., 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. In: Proceedings of the Symposium on Geothermal Energy, Centro Scientific Programme, Ankara, s 199-210.
- Giggenbach, W. F., Gonantini, R., Jangi, B.L., Truesdell, A.H., 1983. Isotopic and Chemical Composition of Parbati Valley Geothermal Discharges, NW Himalaya, Indiana. Geothermics, 12, s 199-222.
- Giggenbach, W. F., 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52: 12, s. 2749-2765. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90143-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90143-3)
- Granit, S., ve Şener, M., 1986. Tunceli Havzası'nın Jeolojisi ve Petrol Olanakları. MTA Genel Müdürlüğü, Enerji Hammade Etüt ve Arama Dairesi Başkanlığı Rapor No. 8284, Ankara
- Hall, J., Aksu, A. E., Elitez, I., Yaltrak, C., ve Çifçi, G., 2014. The Fethiye-Burdur Fault Zone: A component of upper plate extension of the subduction transform edge propagator fault linking Hellenic and Cyprus Arcs, Eastern Mediterranean. Tectonophysics, 635: Supplement C, s. 80-99. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2014.05.002>
- ITASHY (2013). İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, EK 1: İçme-kullanma suları için parametreler ve sınır değerleri. Resmi Gazete, Sayı: 28580.
- Kharaka, T.K. ve Mariner, R.H., 1989. Chemical Geothermometers and their Application to formation waters from sedimentary basins. In: N.D. Naser and T.H. McCulloh (Eds.). Thermal History of Sedimentary Basins Methods and Case Histories. Springer Verlag, s. 99-117.
- Koçyiğit, A., ve Beyhan, A., 1998. A new intra-continental transcurrent structure: The Central Anatolian Fault Zone, Turkey. Tectonophysics, 284, s. 317-336. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(97\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(97)00176-5)
- Köse, R., 2005. Research on the generation of electricity from the geothermal resources in Simav region,

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.809113

- Turkey. *Renewable Energy*, 30: 1, s. 67-79. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2004.04.004>
- Köse, R., 2007. Geothermal energy potential for power generation in Turkey: A case study in Simav, Kutahya. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11: 3, s. 497-511. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.03.005>
- Le Pichon, X., Chamot-Rooke, N., L., S., Noomen, R., ve Veis, G., 1995. Geodetic determination of the kinematics of central Greece with respect to Europe: Implications for eastern Mediterranean tectonics. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 100, s. 12675-12690. <https://doi.org/10.1029/95JB00317>
- Le Pichon, X., ve Kreemer, C., 2010. The Miocene-to-Present Kinematic Evolution of the Eastern Mediterranean and Middle East and Its Implications for Dynamics. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 38: 1, s. 323-351. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-040809-152419>
- Magri, F., Akar, T., Gemici, U., ve Pekdeger, A., 2010. Deep geothermal groundwater flow in the Seferihisar-Balçova area, Turkey: results from transient numerical simulations of coupled fluid flow and heat transport processes. *Geofluids*, 10: 3, s. 388-405. [10.1111/j.1468-8123.2009.00267.x](https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2009.00267.x)
- McClusky, S., Balassanian, S., Barka, A., Demir, C., Ergintav, S., Georgiev, I., Gurkan, O., Hamburger, M., Hurst, K., Kahle, H., Kastens, K., Kekelidze, G., King, R., Kotzev, V., Lenk, O., Mahmoud, S., Mishin, A., Nadariya, M., Ouzounis, A., Paradissis, D., Peter, Y., Prilepin, M., Reilinger, R., Sanli, I., Seeger, H., Tealeb, A., Toksöz, M. N., ve Veis, G., 2000. Global Positioning System constraints on plate kinematics and dynamics in the eastern Mediterranean and Caucasus. *Journal of Geophysical Research*, 105: B3, s. 5695-5719. <https://doi.org/10.1029/1999JB900351>
- McKenzie, D., 1972. Active Tectonics of the Mediterranean Region. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 30: 2, s. 109-185. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1972.tb02351.x>
- Mutlu, H., 1998. Chemical geothermometry and fluid-mineral equilibria for the Ömer-Gecek thermal waters, Afyon area, Turkey. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 80: 3, s. 303-321. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(97\)00051-6](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(97)00051-6)
- Nicholson, K., 1993. *Geothermal fluids: chemistry and exploration techniques*. Berlin Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Nyst, M., ve Thatcher, W., 2004. New constraints on the active tectonic deformation of the Aegean. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 109: B11, s. n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2003JB002830>
- Özeren, M. S., ve Holt, W. E., 2010. The dynamics of the eastern Mediterranean and eastern Turkey. *Geophysical Journal International*, 183: 3, s. 1165-1184. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2010.04819.x>
- Öztekin Okan, Ö., 2004. Kolan (Karakoçan) sıcak su kaynakların hidrojeokimyasal incelemesi. [Doktora: Fırat Üniversitesi, 114 s.
- Öztüfekçi Önal, A., Akkuş, A., 2019. Hydrogeochemical Characteristics of Hot and Cold Waters in the Tunceli Pertek Geothermal Area. *Int. J. Pure Appl. Sci.* 5 (1), 53-71, DOI: 10.29132/ijpas.546499
- Parkhurst, D. L. ve Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (versiyon 2):. A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report, USGS, 99-4259, Reston Virginia.
- Philip, H., Cisternas, A., Gvishiani, A., ve Gorshkov, A., 1989. The Caucasus: an actual example of the initial stages of continental collision. *Tectonophysics*, 161: 1-2, s. 1-21. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(89\)90297-7](https://doi.org/10.1016/0040-1951(89)90297-7)
- Piper, A.M., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. First published: June/September, <https://doi.org/10.1029/TR025i006p00914>
- Reilinger, R., McClusky, S. C., Vernant, P., Lawrence, S., Ergintav, S., Cakmak, R., Ozener, H., Kadirov, F., Guliev, I., Stepanyan, R., Nadariya, M., Hahubia, G., Mahmoud, S., Sakr, K., ArRajehi, A., Paradissis, D., Al-Aydrus, A., Prilepin, M., Guseva, T., Evren, E., Dmitrotsa, A., Filikov, S. V., Gomez, F., Al-Ghazzi, R., ve Karam, G., 2006. GPS constraints on continental deformation in the Africa-Arabia-Eurasia continental collision zone and implications for the dynamics of plate interactions. *J. Geophys. Res.*, 111: B5, s. B05411. <https://doi.org/10.1029/2005JB004051>
- Reilinger, R. E., McClusky, S. C., Oral, M. B., King, R. W., Toksoz, M. N., Barka, A. A., Kinik, I., Lenk, O., ve Sanli, I., 1997. Global Positioning System measurements of present-day crustal movements in the Arabia-Africa-Eurasia plate collision zone. *J. Geophys. Res.*, 102: B5, s. 9983-9999. <https://doi.org/10.1029/96jb03736>
- Sançar, T., Sunal, G., ve Erturaç, M. K., 2018, An Example For The Re-Activation Of The Pre-Existing Structures During The Westward Extrusion Of The Anatolian Scholle: Nazimiye Fault, Geological Congress of Turkey 2019: Ankara,Turkey.
- Sançar, T., Zabcı, C., Akçar, N., Karabacak, V., Yeşilyurt, S., Yazıcı, M., Serdar Akyüz, H., Önal, A. Ö., Ivy-Ochs, S., Christl, M., ve Vockenhuber, C., 2020. Geodynamic importance of the strike-slip faults at the eastern part of the Anatolian Scholle: Inferences from the uplift and slip rate of the

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.809113

- Malatya Fault (Malatya-Ovacık Fault Zone, eastern Turkey). *Journal of Asian Earth Sciences*, 188, s. 104091.
<https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2019.104091>
- Şaroğlu, F., Emre, Ö., ve Kuşçu, İ., 1992. Türkiye Diri Fay Haritası (Active Fault Map of Turkey), scale 1:2000000, one sheet. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü.
- Searle, M. P., Chung, S.-L., ve Lo, C.-H., 2010. Geological offsets and age constraints along the northern Dead Sea fault, Syria. *Journal of the Geological Society*, 167, s. 1001-1008.
<https://doi.org/10.1144/0016-76492010-009>
- Şengör, A. M. C., 1980. Türkiye Neotektoniğinin Esasları (Principles of the Neotectonism of Turkey). Türkiye Jeoloji Kurumu Yayını, 40.
- Şengör, A. M. C., 1979. The North Anatolian transform fault; its age, offset and tectonic significance. *Journal of the Geological Society of London*, 136, Part 3, s. 269-282.
<https://doi.org/10.1144/gsjgs.136.3.0269>
- Şengör, A. M. C., Görür, N., ve Şaroğlu, F., 1985. Strike slip faulting and related basin formations in zones of tectonic escape: Turkey as a case study. in *Strike-Slip Faulting and Basin Formation 227 – 264*, eds. Biddle, K. T., ve Christie-Blick, N., Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, Oklahoma, Special Publication No. 37.
<https://doi.org/10.2110/pec.85.37.0211>
- Şengör, A. M. C., Grall, C., İmren, C., Le Pichon, X., Görür, N., Henry, P., Karabulut, H., ve Siyako, M., 2014. The geometry of the North Anatolian transform fault in the Sea of Marmara and its temporal evolution: implications for the development of intracontinental transform faults. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 51: 3, s. 222-242. <https://doi.org/10.1139/cjes-2013-0160>
- Şengör, A. M. C., Tüysüz, O., İmren, C., Sakıncı, M., Eyidoğan, H., Görür, N., Le Pichon, X., ve Rangin, C., 2005. The North Anatolian Fault: A New Look. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 33: 1, s. 37-112.
<https://doi.org/10.1146/annurev.earth.32.101802.120415>
- Şengör, A. M. C., ve Yılmaz, Y., 1981. Tethyan evolution of Turkey: A plate tectonic approach. *Tectonophysics*, 75: 3-4, s. 181-190, 193-199, 203-241. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(81\)90275-4](https://doi.org/10.1016/0040-1951(81)90275-4)
- Shaw, B., ve Jackson, J., 2010. Earthquake mechanisms and active tectonics of the Hellenic subduction zone. *Geophysical Journal International*, 181: 2, s. 966-984.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2010.04551.x>
- Tarhan, N., 2008a. 1/100.000 ölçekli Türkiye Jeoloji Hatıraları Serisi, Erzincan J42 paftası, No: 88, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Ankara.
- Tarhan, N., 2008b. 1/100.000 ölçekli Türkiye Jeoloji Hatıraları Serisi, Erzincan J43 paftası, No: 89, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Ankara.
- TS 266, 2005. Sular, İnsani Tüketim Amaçlı Sular (Water intended for human consumption), Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- WHO, 2011. Guidelines for drinking water quality. World Health Organization, Fourth Edition, Printed in Malta by Gutenberg, 564s..

Al7075 Alaşımına Uygulanan Dekoratif Krom Kaplama Tabakasının Karakterizasyonu

Sema Ayyıldız¹, Temel Varol^{2*}, Genççağ Pürçek³

¹ Trabzon Silah Sanayi, Ar-Ge Merkezi, 61080, Trabzon, Türkiye

² Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye

³ Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye
soayyildiz@gmail.com^{ID}, *tvarol@ktu.edu.tr^{ID}, purcek@ktu.edu.tr^{ID}

Makale gönderme tarihi: 05.10.2020, Makale kabul tarihi: 27.04.2021

Öz

Bu çalışmada, Al7075 alaşımından üretilen tabanca gövdesine uygulanan dekoratif kaplama aşamaları incelenerek alaşım yüzeyinde oluşturulan kaplama tabakasının özellikleri araştırılmıştır. Dekoratif krom kaplama aşamaları olan çinko, bakır, nikel ve krom kaplama sonucu oluşan kaplama tabakası kalınlıkları ve kaplama işlemi sonucu yüzey pürüzlülüğündeki değişimler incelenmiştir. Kaplamaların mikroyapısı ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Al7075 alaşım yüzeyleri üzerindeki Zn, Cu, Ni ve Cr kaplama tabakalarının homojen olduğunu göstermiştir. Kaplama türü çinko kaplamadan krom kaplamaya geçişirken, kaplama kalınlığı ise 5 – 30 µm arasında artmıştır. Sonuç olarak, tabanca gövdesinde kullanılan Al7075 alaşım yüzeyine dekoratif krom kaplama tabakası, diğer kaplama yöntemlerine kıyasla çok daha kısa sürede ve çok daha düşük maliyetli olan elektrolitik kaplama yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Al7075, dekoratif krom kaplama, elektrolitik kaplama, kaplama kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü

Characterization of Decorative Chrome Coating Layer Applied to Al7075 Alloy

Abstract

In this study, the decorative chromium coating process was applied to the gun body produced from Al7075 alloy, and the properties of the coating layer formed on the alloy surface were investigated in detail. The coating layer thicknesses formed as a result of zinc, copper, nickel and chrome plating and the change in the surface roughness as a result of the process were examined. The microstructure and surface morphology of coating were investigated by means of a scanning electron microscope (SEM). Surface roughness of coated samples was determined by a contact profilometer (MasSurf 1 MAHR) at a high sensitivity setting. Obtained results show that the Zn, Cu, Ni and Cr coating layers on the Al7075 alloy surfaces was found to be mainly homogeneous. Coating thickness increased from 5 to 30 µm, while changing the coating type from Zn to Cr. As a result, decorative chrome coating was successfully applied to the Al7075 alloy using electrolytic coating method with lower cost and shorter time compared to the other coating methods.

Keywords: Al7075, coating thickness, decorative chromium coating, electrolytic coating, surface roughness

GİRİŞ

Çelik esaslı malzemelere nazaran oldukça düşük yoğunluğa sahip olmaları, düşük ergime sıcaklığından kaynaklanan kolay üretim özelliği ve yüksek özgül dayanımlarından dolayı Al ve alaşımları otomotiv ve havacılık endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Zhang 2017; Dursun 2014). Bununla birlikte, Al ve alaşımları düşük yüzey

sertlikleri ve dolayısıyla zayıf aşınma dirençlerinden dolayı özellikle aşınmaya maruz kalan uygulamalarda kullanılmamaktadırlar. Bu nedenle Al ve alaşımlarının aşınmaya maruz kalacakları uygulamalar için yüzey kaplama yöntemleri ile yüzeylerinin aşınmaya dirençli hale getirilmesi gerekmektedir. BN ve TiN gibi nitrürler, Al₂O₃ gibi oksit ve SiC, TiC ve B₄C gibi karbür şeklinde Al

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.805360

yüzeyle uygulanan kaplamalar ile Al ve alaşımlarının yüzey özellikleri geliştirilerek bu malzemelerin kullanım alanları genişletilebilmektedir. Bununla birlikte nitrür, oksit ve karbür türü bileşikler ile Al esaslı malzemeler arasındaki termal uyumsuzluklar, kimyasal bağ yapısı ve mekanik dayanım farklılıkları sebebiyle kaplama tabakasını oluşturmak oldukça maliyetli olmakta ve bu tür kaplama tabakaları uzun ömürlü olamamaktadır (Chakravarthy 2012; Wang 2014).

Yüksek maliyet, özel kaplama cihazlarının gereksinimi, kaplama yüzeyi ile kaplama tabakası arasındaki uyumsuzluklar ve uzun ömürlü olmayan kaplama tabakası gibi olumsuzlukları ortadan kaldırarak Al ve alaşımlarının yüzeyini aşınmaya karşı dirençli hale getirmek için uygulanabilecek en etkin yöntem yüzeylerin krom kaplanmasıdır. Yüksek ergime sıcaklığı, mükemmel korozyon ve oksidasyon direnci ve yüksek sertliği nedeniyle krom, alüminyum yüzeylerin kaplanması için eşsiz bir metaldir. Krom ayrıca iyi aşınma ve korozyon direnci kombinasyonunu sağladığı için çelik malzeme yüzeylerinin de kaplamasında sıklıkla kullanılmaktadır. Alüminyum ve çelik yüzeylerin krom kaplanmasında kutu sementasyon, fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme ve elektroliz yöntemleri kullanılmaktadır (Wang 2017; Jaing 2019). Bu yöntemler arasında bulunan elektrolitik krom kaplama yöntemi kaplanan yüzey boyunca homojen krom kaplama tabakasının elde edilebilmesi, üretim kolaylığı ve düşük maliyeti sebebiyle öne çıkmaktadır (Liang 2017).

Elektrolitik dekoratif veya sert krom kaplama kalitesini kaplama işlemi öncesi kaplanacak yüzeye uygulanan pürüzlendirme, temizleme ve yağlama işlemlerinin kalitesi ile kaplama prosesi parametreleri olan kaplama çözeltisi bileşen oranları, kaplama çözeltisi sıcaklığı, akım değeri ve anot-katot arası mesafe belirlemektedir. Kır ve Apay (2020) tarafından yapılan bir çalışmada düşük karbonlu çelik üzerinde elektrolitik yöntemle oluşturulan sert krom kaplamanın özellikleri üzerine işlem parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre en iyi kaplama sertlik değerine, 40 Amp dm⁻² akım yoğunluğu, 60 °C sıcaklık ve 100 mm anot-katot arası mesafede ulaşılmış ve kaplama banyo sıcaklığının artması ile birlikte numunelerdeki sertlik değeri ve aşınma dirençlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Deepak

vd. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada ise A588 çelik malzemesi üzerine elektrolitik kaplama yöntemi ile Cu, Cr, Ni ve Zn kaplanarak farklı kaplama tabakalarının yüzey sertliği, kaplama kalınlığı ve korozyon direnci üzerine etkileri araştırılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre en yüksek kaplama sertliği ve en iyi korozyon direnci Cr kaplı çelik numunelerde elde edilmiştir. Yukarıda sonuçları verilen çalışmalardan da anlaşılacağı üzere elektrolitik krom kaplama genellikle çelik malzemeler üzerine uygulanmakta ve krom kaplama bu malzemeleri aşınmaya, oksidasyona ve korozyona karşı korumaktadır. Bununla birlikte Al alaşımlarından olan ve savunma ve havacılık uygulamalarında yaygın olarak kullanılan Al7075 alaşımının dekoratif krom kaplaması ile ilgili literatür bilgisi oldukça sınırlıdır. Bundan dolayı bu çalışmanın amacı; özellikle hafif silah gövdelerinde de sıklıkla kullanılan Al7075 alaşımının dekoratif amaçlı krom kaplanması ve krom kaplama işlemi sonucunda elde edilen kaplama tabakasının özelliklerinin karakterize edilmesidir.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

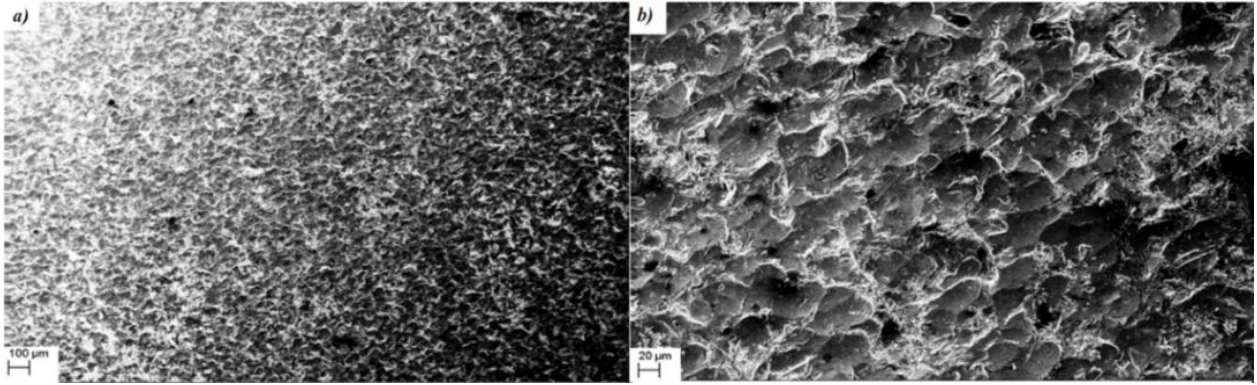
Bu çalışma kapsamında dekoratif krom kaplama uygulanan Al7075 alaşımının % kimyasal kompozisyon bileşimi sırasıyla 0.19, 0.12, 1.7, 0.08, 2.5, 5.8, 0.2, 0.04 Fe, Si, Cu, Mn, Mg, Zn, Cr, Ti ve kalan şeklinde Al içermektedir. Elektrolitik dekoratif krom kaplama işlemine başlamadan önce kaplama hazırlık aşamaları olan polisaj, kumlama ve yağ alma gibi ön işlemler numuneye uygulanarak Al7075 tabanca gövde yüzeyi temizlenmiştir. Kumlama sonrası Al7075 tabanca gövde yüzeyine ait SEM görüntüleri Şekil 1'de görülmektedir.

Bu şekilde uygulanan pürüzlendirme işlemi, kumlama işlemi sonrasında elde edilen yüzey, kaplama tabakası ile altlık malzemesi olan Al7075 yüzeyi arasında iyi bir ara yüzey oluşumu için oldukça önemlidir. Yüzeyi temizlenerek kaplama işlemi için hazır hale getirilen numuneler %50 nitrik asit içeren çözeltiye daldırılmış ve daha sonra durulama işlemi uygulanarak kaplama çözeltisi tatbikine hazır hale getirilmiştir. Şekil 2.a'da numune daldırma aparatına ait resimde görüldüğü gibi aynı anda çok sayıda parçaya kaplama işlemi uygulanabilmektedir. Al7075 alaşımından üretilen tabanca gövdesine uygulanan dekoratif kaplama aşamaları Şekil 2.b'de görülmektedir. *Bu aşamadan

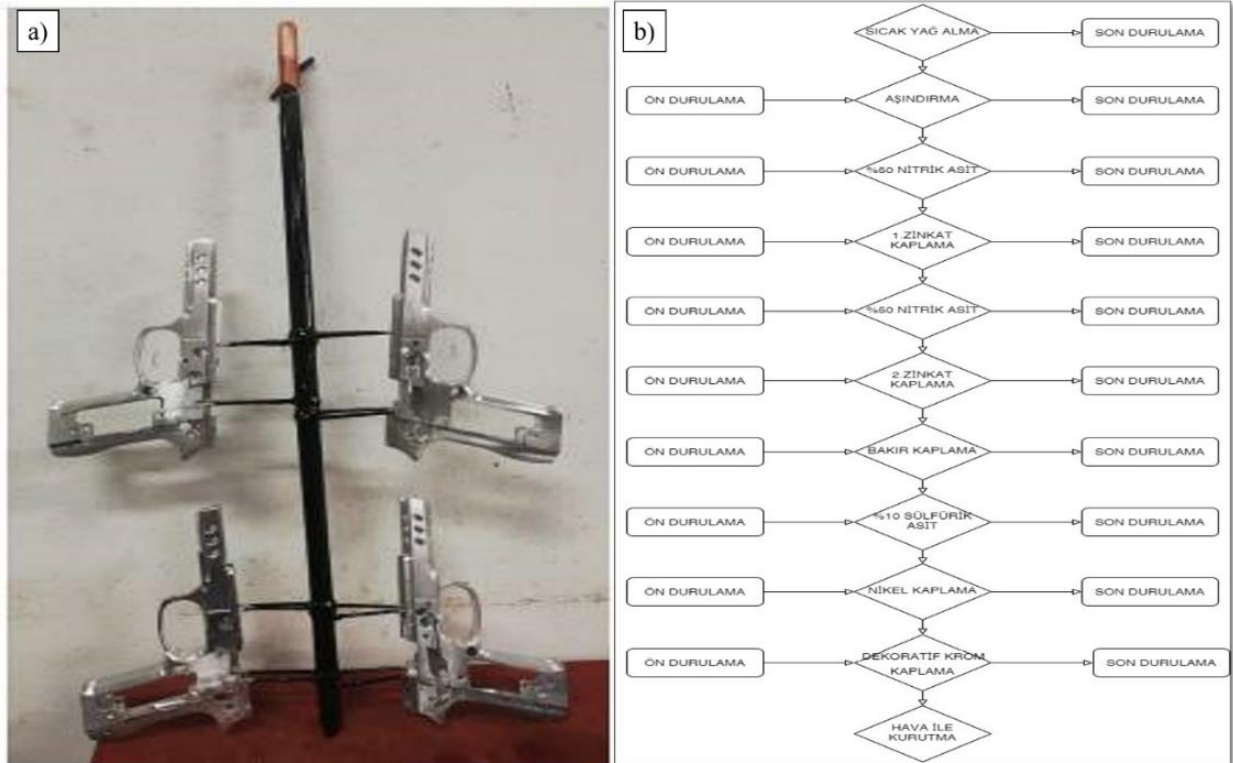
Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.805360

sonra Al7075 alaşımından üretilen tabanca gövdesine uygulanan dekoratif krom kaplama işlemindeki ilk adım olan zinkat olarak adlandırılan yüzeyin çinko ile kaplanması adımıdır. Çinko kaplama tabakasının Al7075 altlık üzerine uygulanan ilk kaplama yüzeyini oluşturması ve diğer kaplama tabakaları için arayüzey görevi görmesinden dolayı bu işlem iki kez tekrarlanarak gözeneksiz ve numune yüzeyi boyunca

düzgün bir çinko kaplama tabakasının elde edilmesi amaçlanmıştır. Çinko kaplama işlemini takiben durulama işlemi uygulanmış ve akabinde bakır kaplama için numuneler 50 gr L⁻¹ bakır siyanür (CuCN) ve 20 gr L⁻¹ sodyum siyanür içeren bakır kaplama banyosuna daldırılarak bakır kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Al7075 malzemesinden işlenen tabanca gövde yüzeyine uygulanan kumlama işlemi sonrası yüzey morfolojisini gösteren SEM resimleri; (a) Düşük büyütme ve (b) Yüksek büyütme



Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.805360

Şekil 2. Dekoratif krom kaplama için kullanılan numune daldırma aparatı (a) ve Al7075 alaşımından üretilen tabanca gövdesine uygulanan dekoratif kaplama aşamalarını gösteren akış diyagramı (b)

Bakır kaplama işleminden sonra numunelere; durulama + sülfirik asitli çözeltiye daldırma + durulama işlemleri uygulanmış ve bu durumda 60 gr/lt nikel klorür (NiCl_2), 300 gr L^{-1} nikel sülfat (NiSO_4) ve 40 gr L^{-1} borik asit (H_3BO_3) içeren nikel kaplama banyosuna daldırılarak nikel kaplama işlemi tamamlanmıştır. Nikel kaplama işlemi tamamlandıktan sonra durulama işlemi uygulanmış

ve numuneler 250 gr L^{-1} kromik asit (H_2CrO_4) ve 2 gr L^{-1} sülfirik asit (H_2SO_4) içeren krom kaplama banyosuna daldırılarak krom kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Dekoratif krom kaplama işleminde her bir kaplama işleminde kullanılan sıcaklık, akım yoğunluğu ve anot-katot arası mesafe değerleri Tablo 1’de verilmiştir.

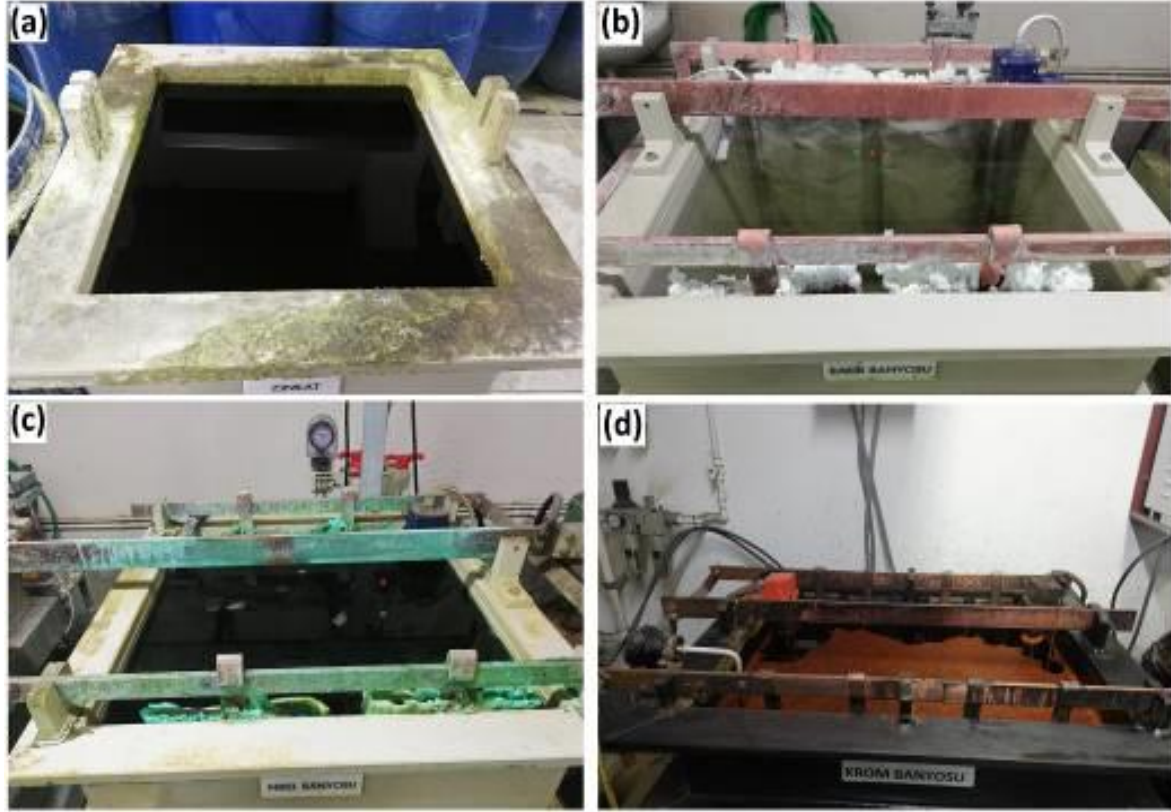
Tablo 1. Dekoratif krom kaplama işleminde her bir kaplama işleminde kullanılan işlem parametreleri

Kaplama Türü	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Akım Yoğunluğu (Amp dm^{-2})	Anot-Katot arası mesafe (mm)	pH	Süre (sn)
Çinko Kap.	25	-	-	13.2	30
Bakır Kap.	60	2	260	11	300
Nikel Kap.	60	4	280	4.3	300
Krom Kap.	40	10	260	0	300

Şekil 3 incelendiğinde dekoratif krom kaplama prosesine ait kaplama adımları olan çinko, bakır,

nikel ve krom kaplama işlemlerinin uygulandığı kaplama banyolarına ait resimler görülmektedir.

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.805360



Şekil 3. Dekoratif krom kaplama prosesinde kullanılan kaplama banyoları; (a) çinko, (b) bakır, (c) nikel ve (d) krom kaplama banyosu

Dekoratif krom kaplanmış Al7075 tabanca yüzeyinde oluşturulan her bir kaplama tabakasına ait içyapı incelemesi ve kaplama kalınlığının belirlenmesi ile ilgili incelemeler Zeiss Evo LS10 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Yoğunluk değerleri Arşimet deneyi ile ölçülmüştür. Arayüzey incelemeleri PANalytical marka ve X'Pert³ Pro model X ışını kırınım cihazında 20° - 100° aralığında adımı 0.01° olacak şekilde araştırılmıştır. Numunelerin mikrosertlik incelemeleri Vickers sertlik ölçüm yöntemleriyle 10 sn süre ve 10 gr yük koşullarında belirlenmiştir. Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri ise TT211, TIME Group, USA marka yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmüş olup sertlik ve yüzey pürüzlülüğü ölçümleri için üç değer ortalama dikkate alınmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

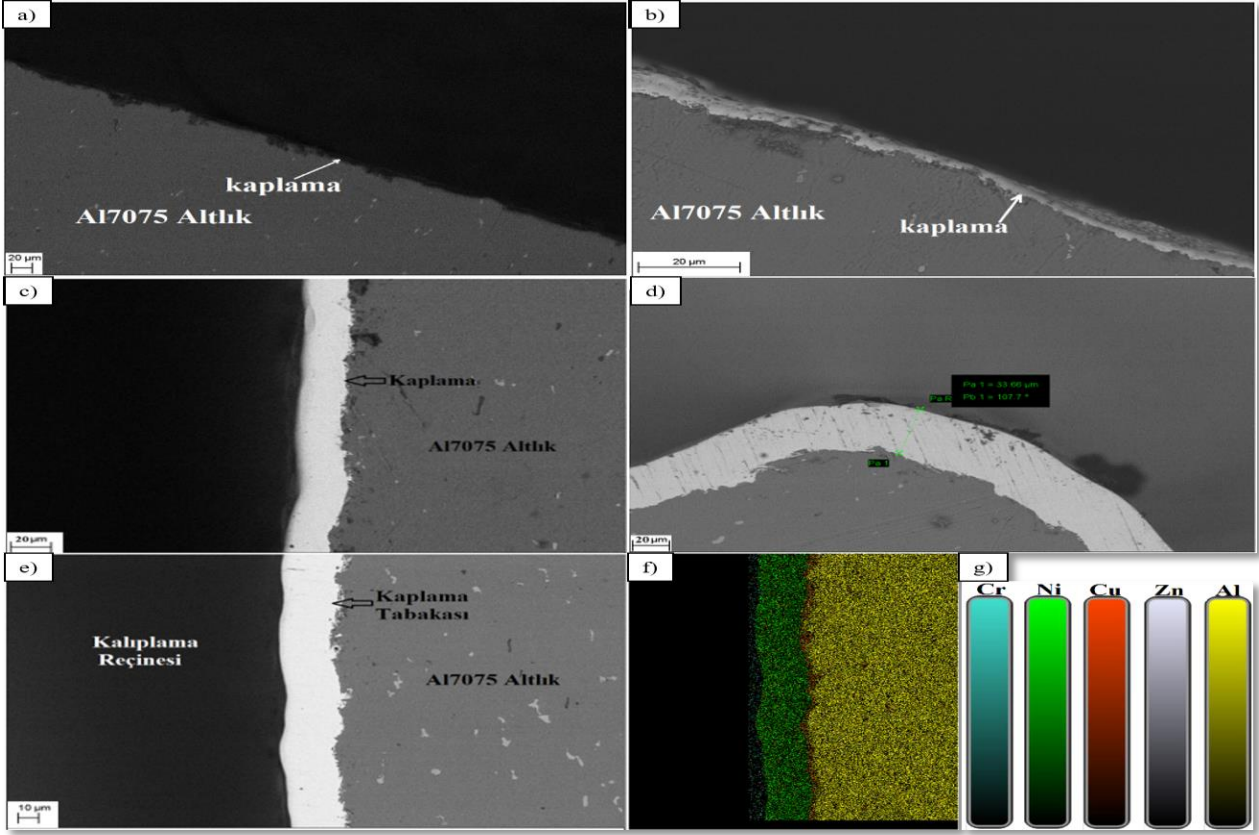
Mikroyapı ve Kaplama Kalınlığı

Şekil 4'de dekoratif krom kaplama aşamaları olan çinko, bakır, nikel ve krom kaplama tabakalarına ait mikroyapı resimlerini içermektedir (Şekil 4 a-d). Mikroyapı resimlerinden de anlaşıldığı üzere her bir kaplama aşaması sonucu elde edilen kaplama tabakasının Al7075 yüzeyi boyunca farklı kalınlıklarda ancak homojen bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.d'de görüldüğü gibi Al7075 altlık üzerindeki nihai kaplama kalınlığı 30 µm değerine kadar ulaşmaktadır. Her bir kaplama aşaması sonucunda elde edilen kaplama tabakası kalınlığı değerlerinin farklı olmasının sebebi, kaplama tabakası olarak elde edilen elementin kaplama işleminde farklı karakteristik özelliklere sahip olmasıdır.

Elementel Analiz

Al7075 altlık yüzeyinden başlayıp kaplama yüzeyini de içini alacak şekilde elementel analiz resimleri Şekil 4'de verilmiştir (Şekil 4 e-g).

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.805360



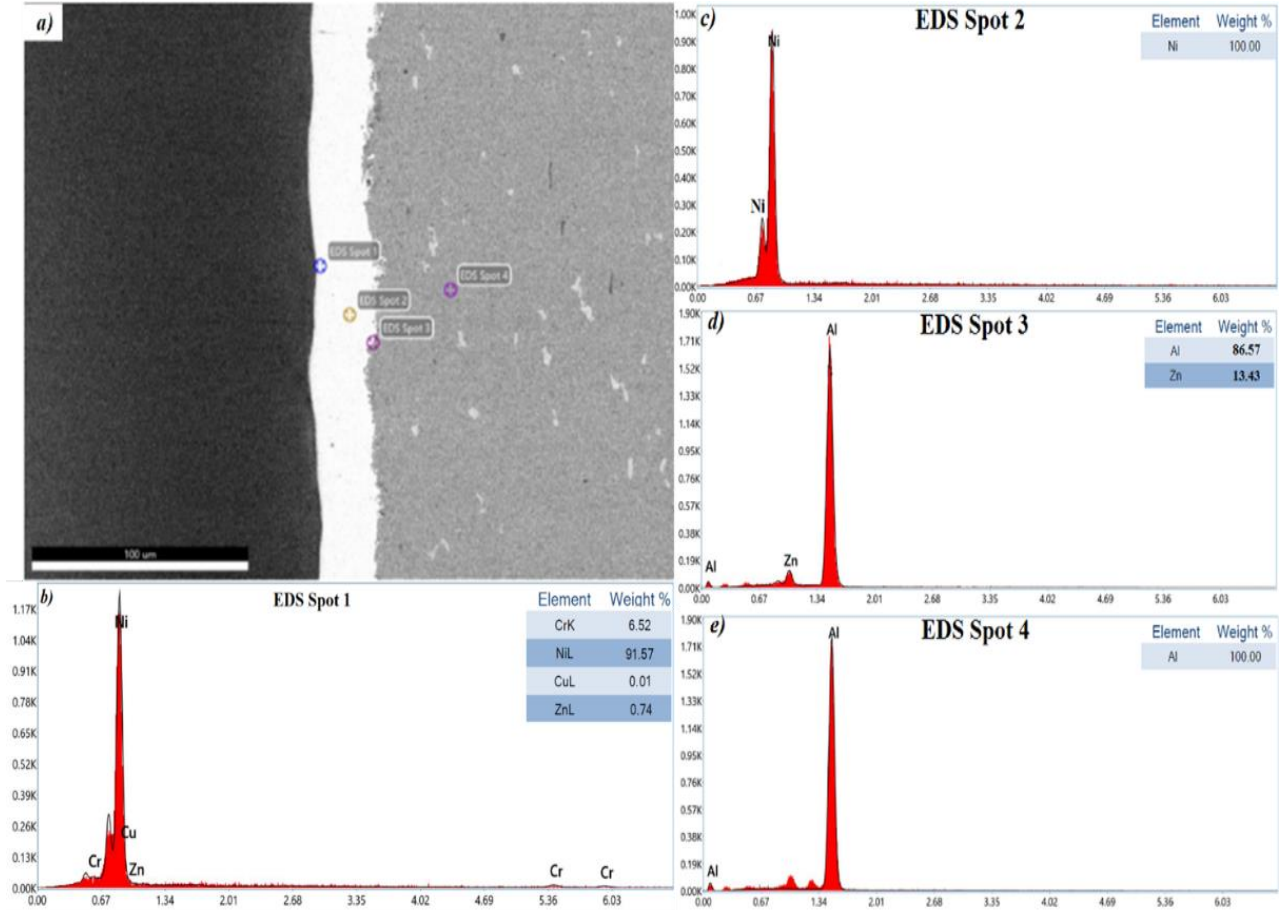
Şekil 4. Dekoratif krom kaplama işleminde her bir kaplama aşamasına ait kesit resimleri; (a) Çinko kaplama, (b) Bakır kaplama, (c) Nikel kaplama ve (d) Krom kaplama ve Dekoratif krom kaplama için elementel haritalama; (e) Kaplama tabakasına ait BSD görüntüsü ve (f) kaplama tabakası üzerinden yapılan elementel haritalama ve (g) elementlerin renk skalaları

Elementel analiz resmi dekoratif krom kaplama aşamaları olan çinko, bakır, nikel ve krom kaplama tabakalarını içermektedir. Kaplama tabakaları arasında en yüksek kaplama tabakası kalınlığı Nikel kaplama tabakasına aittir ve bunun nedeni kaplama hücresi içindeki akım yoğunluğu ve kaplama süresinin elektrolitik nikel kaplama işlemi için yüksek olmasıdır. Nikel kaplama tabakası, malzemeye kazandırmış olduğu yüksek korozyon direnci ve sertlik değerinde artış göstermesi nedeniyle kaplamanın özelliklerini önemli oranda etkilemektedir. Ayrıca son kaplama tabakası olan krom yüzeyi için de önemli bir ara yüzey oluşturmaktadır. Nihai kaplama tabakasını oluşturan krom yüzey ise Al7075 altlık yüzeyine mükemmel bir parlaklık ve yüksek oksidasyon direnci sağlayarak silah gövdesinin görsel cazibesini, aşınma ve

çizilmeye karşı direncini arttırmaktadır. Şekil 5'de Al7075 altlık yüzeyi ve kaplama tabakası üzerinden alınan noktasal elementel analiz sonuçları görülmektedir. Noktasal elementel analiz sonuçları haritalama ile elde edilen element dağılımını doğrular nitelikte olup Al7075 altlık yüzeyi üzerine dekoratif krom kaplama uygulamasının uygun Zn, Cu ve Ni kaplama tabakaları sayesinde başarılı bir şekilde kaplandığını göstermektedir. 1 nolu analiz bölgesi kaplama tabakasının en üst katman bölgesinden alınmış olup Şekil 5b'de görüldüğü gibi bütün kaplama bileşenlerini içermektedir. 2 nolu analiz bölgesi en büyük katman kalınlığına sahip Ni katmanı üzerinden alınmış olup %100 Ni varlığını işaret ederken 3 nolu analiz bölgesi altlık yüzeyine çok yakın bir bölgeden seçildiği için Al ve Zn elementlerinin varlığını ortaya koymuştur (Şekil 5c-

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.805360

d). Şekil 5d ise altlık malzemesi olan Al7075 yüzeyi üzerinden alınmış olup Al elementi varlığı görülmektedir.



Şekil 5. Dekoratif krom kaplama ve Al7075 altlık yüzeyi için noktasal elementel analiz sonuçları; (a) Noktasal elementel analiz bölgeleri, (b) EDS Spot 1, (c) EDS Spot 2, (d) EDS Spot 3 ve (e) EDS Spot 4

Mikrosertlik

Al7075 altlık ve kaplama tabakası üzerinden alınan sertlik değerlerine ait piramit iz alanını içeren SEM görüntüsü Şekil 6'da verilmiştir. Dekoratif krom kaplama içerdiği nikel ve krom kaplama tabakaları sayesinde Al7075 altlık yüzeyine kıyasla daha sert bir yüzey oluşturmakta ve sonuçta Al7075 yüzeyini aşınma ve çizilmeye karşı dirençli kılmaktadır. Yapılan sertlik ölçümleri sonucunda Al7075 altlık yüzeyine ait ortalama sertlik değerlerinin 75 HV olduğu, kaplama tabakasına ait ortalama sertlik değerlerinin ise 130 HV olduğu

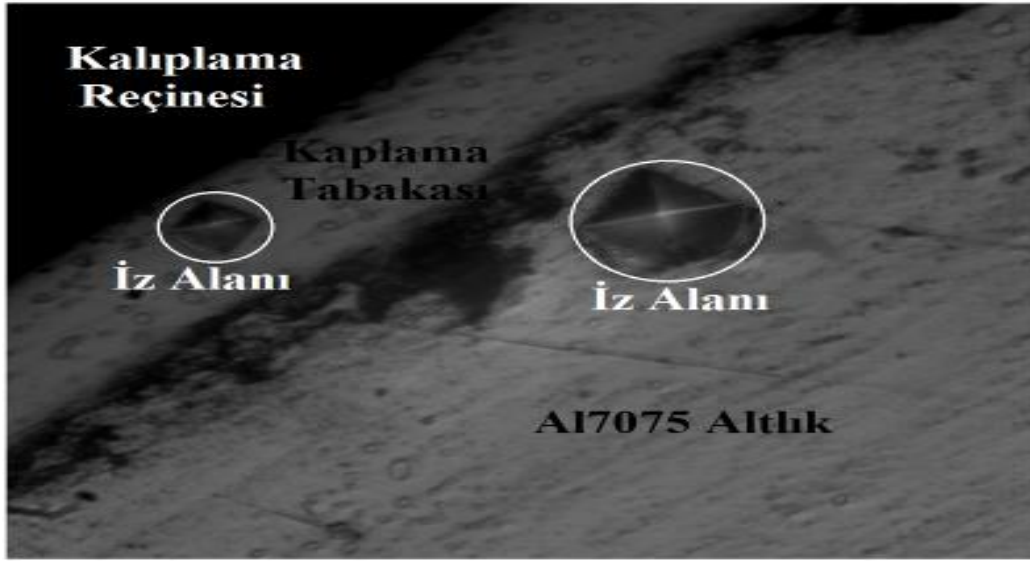
belirlenmiştir. Bu sonuç dekoratif krom kaplamanın Al7075 tabanca gövdesine iyi bir korozyon direnci ve parlaklık kazandırmasına ek olarak yüzey sertliğini de geliştirdiğini ortaya koymaktadır. Dekoratif krom kaplama işlemi sonucunda elde edilen krom tabakası sertlik değerinin sert krom kaplama ile kıyaslandığında daha düşük olmasının nedeni dekoratif krom kaplama işlemi sonucunda elde edilen kaplama tabakası kalınlığının daha az olması ve pürüzlülük ve gözenek içeriğinin daha fazla olmasıdır.

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.805360

Yüzey Pürüzlülüğü

Tablo 2’de sırasıyla kumlama, zinkat, bakır, nikel ve krom kaplama işlemleri sonucunda ölçülen ortalama pürüzlülük değerleri verilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre ortalama pürüzlülük değerleri 1 μm ’nin üzerindedir ve bu durum son işlem olarak

uygulanan dekoratif krom kaplama için yüksek bir değerdir. Bu sonuç kaplama tabakaları ile Al7075 altlık malzemesi arasında iyi bir arayüzey oluşturmak için uygulanan kumlama işlemi sonucunda yüzeyde oluşan pürüzlülüklerin (Ra: 1.5 μm) azaltılması gerektiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 6. Altlık ve kaplama tabakası üzerinde sertlik iz alanları (40X büyütme)

Tablo 2. Dekoratif krom kaplama aşamalarına ait ortalama pürüzlülük değerleri

	Kaplama Türü			
	Çinko	Bakır	Nikel	Krom
Ortalama Pürüzlülük (μm)	1.461	1.231	1.202	1.185

SONUÇLAR

Çalışma kapsamında Al7075 altlık yüzeyi üzerine elektrolitik kaplama yöntemi ile dekoratif kaplama uygulanmış ve kapsamlı olarak yapılan mikroyapı karakterizasyon çalışmaları ile kaplama tabakası karakterize edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen genel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- 1) Al7075 altlık yüzeyi üzerine elektrolitik kaplama yöntemi ile yüzey boyunca homojen dağılımlı bir kaplama tabakası elde edilmiştir.
- 2) Al 7075 altlık malzemesi üzerinde sentezlenen nihai kaplama kalınlığı 25-30 μm aralığındadır.
- 3) Elementel haritalama resimlerine göre kaplama tabakası içerisinde en fazla katman kalınlığına sahip tabaka nikel kaplama tabakasıdır.

Research article/Araştırma makalesi

DOI: 10.29132/ijpas.805360

4) Mikrosertlik değeri ölçüm sonuçlarına göre Al7075 altlık malzemesi üzerinde 75 HV olarak ölçülen sertlik değeri kaplama tabakası yüzeyinde 130 HV değerine yükselmiştir. Böylelikle dekoratif krom kaplama ile Al7075 altlık aşınma direnci geliştirilmiştir.

5) Yapılan kaplama sonucu 1µm civarında bir yüzey pürüzlülüğü (Ra) değeri elde edilmiştir. Bu değer hala yüksek olduğu ve bunun düşürülmesine dönük çalışmaların yapılması gerekmektedir. Bunun temel nedeninin kaplama öncesi uygulanan yüzey hazırlama işlemleri olduğu ve bu işlem parametrelerinin de optimize edilmesi gerektiği değerlendirilmiştir.

TEŞEKKÜR

Tabanca gövdesine uygulanan kaplama çalışmaları TİSAŞ Ar-Ge Merkezi bünyesinde bulunan elektrolitik kaplama ünitelerinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaya her türlü desteği veren TİSAŞ firmasına teşekkür ederiz.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazar/ Yazarlar bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması bildirmemektedir.

ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazar/Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

KAYNAKLAR

- Liang, Aimin & Li, Yuwen & Liang, Hongyu & Ni, Liwei & Zhang, Junyan. (2016). A Favorable Chromium Coating Electrodeposited from Cr(III) Electrolyte Reveals Anti-wear Performance Similar to Conventional Hard Chromium. *Materials Letters*. 189. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.022>.
- Gudla, Visweswara & Chandran, Maneesh & Bhattacharya, Subramshu & Rao, M S & Kamaraj, M.. (2012). A comparative study on wear behavior of TiN and diamond coated WC–Co substrates against hypereutectic Al–Si alloys. *Applied Surface Science*. 261. 520 - 527. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.08.049>.
- Fanyong Zhang, Mufu Yan, Jining He, Fuxing Yin. (2017). Microstructures and nano-mechanical properties of multilayer coatings prepared by plasma nitriding Cr-coated Al alloy, *Vacuum*, Volume 142, Pages 106-113, ISSN 0042-207X, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.05.013>.

- Kır, H , Apay, S . (2020). Elektrolitik Yöntemle Sert Krom Kaplanan Yapı Çeliğinde Kaplama Parametrelerinin Taguchi Metodu ile Optimizasyonu . *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* , 10 (1) , 7-14. <https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.540183>
- James Raj, J R Deepak & Raja, V. & Kaliaraj, Gobi. (2019). Mechanical and Corrosion Behavior of Cu, Cr, Ni and Zn Electroplating on Corten A588 Steel for Scope for Betterment in Ambient Construction Applications. *Results in Physics*. 14. 102437. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102437>.
- Jie, Jiang & Hu, Jianjun & Yang, Xian & Guo, Ning & Xu, Hongbin & Li, Hui & Jin, Yan & Yu, Hongbing. (2019). Microstructure and annealing behavior of Cr-coatings deposited by double glow plasma on AISI 5140 steel. *Results in Physics*. 15. 102674. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102674>.
- Wang, Jun-Hua & Du, Mao-Hua & Han, Fu-Zhu & Yang, Jing. (2014). Effects of the ratio of anodic and cathodic currents on the characteristics of micro-arc oxidation ceramic coatings on Al alloys. *Applied Surface Science*. 292. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.028>.
- Wang, Qin-Ying & Behnamian, Yashar & Luo, Hong & Wang, Xian-Zong & Leitch, Michael & Zeng, Hongbo & Luo, Jing-Li. (2017). Anticorrosion performance of chromized coating prepared by pack cementation in simulated solution with H₂S and CO₂. *Applied Surface Science*. 419. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.001>.
- Dursun, Tolga & Soutis, Constantinos. (2014). Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys. *Materials & Design*. 56. 862-871. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.002>.

Plastik Enjeksiyon Üretim Bandında Kullanılan Kalıp ve Malzemeden Kaynaklı Meydana Gelen Üretim Hataları ve Giderme Yollarının Araştırılması

Yahya Taşgın*, Ali Gökörük

Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Tunceli, Türkiye

*yahyatasgin@munzur.edu.tr^{ID}, ali.gokkoruk@gmail.com^{ID}

Makale gönderme tarihi: 17.04.2021, Makale kabul tarihi: 20.05.2021

Öz

Plastik enjeksiyon kalıplama, endüstrinin her alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun en önemli nedeni, enjeksiyon kalıpları ile istenilen şekil ve boyutlarda dikişsiz plastik ürünlerin kolayca üretilmesidir. Plastik ürünler kalıplama esnasında çok sayıda farklı parametreye maruz kalırlar. Bu yüzden, kalıplama parametrelerinin etkisini görebilerek doğru üretim yöntemleri oluşturmak amaçlanmaktadır. Bu çalışmada amaç; farklı özelliklerdeki malzemelerin, plastik enjeksiyon makineleri ile imalatı sırasında ortaya çıkabilecek imalat hatalarının daha önce tespit edilerek, hızlı ve doğru yöntemin belirlenmesi ve hataların minimuma indirilmesidir. Yapılan çalışma sonucunda kalıp içerisinde kalan havanın üretim aşamasında neden olduğu sorunlar, sıvı ham maddenin akışı sırasında oluşabilecek türbülanslardan kaynaklı sorunlar, akış yollarının çakıştığı bölgelerde meydana gelen sorunlar, özellikle ince kesitli parçalarda ürün eksilme nedenleri, parçanın dışı kalıba yapışması, çapaklı ürün, yüzeyde çöküntü olması, çarpılma ve boşluklar gibi problemler tespit edilerek çözüm yolları üretilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Kalıp, plastik enjeksiyon, üretim hataları, polipropilen

The Investigation of Production Errors and Remedies Arising from the Mold and Material Used in the Plastic Injection Production Line

Abstract

Plastic injection molding is widely used in all areas of the industry. The most important reason for this is that seamless plastic products in desired shapes and sizes can be easily produced with injection molds. Plastic products are exposed to many different parameters during molding. Therefore, it is aimed to create correct production methods by seeing the effect of molding parameters. The purpose of this study was to determine the fast and correct method and minimizing the errors by detecting the manufacturing defects that may occur during the production of materials with different properties with plastic injection machines beforehand. As a result of this study, the problems caused by the air remaining in the mold during the production phase, the problems caused by the turbulence that may occur during the flow of the liquid raw material, the problems that occur in the areas where the flow paths overlap, the reasons for product loss, especially in thin-section parts, the adhesion of the part to the female mold, the product with burr, as well as problems such as distortion and gaps were determined and solutions were provided.

Keywords: Mold, plastic injection, production defects, polypropylene

GİRİŞ

Plastik enjeksiyon kalıplarının tasarımı, maliyet hesabı ve imalatı seri üretim endüstrisinin en önemli alanlarından birini oluşturmaktadır. Plastik enjeksiyon kalıplarının tasarımı, hata yapma olasılığı fazla olduğu kadar pahalı ve yorucu bir çalışmayı gerektirmektedir. Tasarımın el ile yapıldığı yöntem, genelde uygun sonuçlar vermemekte veya tasarımcının bilgi ve tecrübesinin ağırlık kazandığı

sonuçlarla yetinilmesi gerekmektedir. Son yıllarda bilgisayar destekli sistemler, imalatın, özellikle tasarım aşamasında büyük zorluklarını azaltmak amacıyla kullanılmaktadır. Kalıp tasarımının ve imalatının uzun süreler alması, bu alanda birçok çalışma yapılmasına da neden olmuştur. Plastik enjeksiyon kalıplarının tasarımında, parça üzerinde bulunan unsurlar, kalıp maliyetini ve yapısını

etkilemektedir. Plastik enjeksiyon kalıplama (PIM) polimer işlemedeki en önemli parça üretme prosesi olup, düşük maliyetlerle karmaşık parçaların üretimi için uygun bir yöntemdir. Her gün bir çok ürün PIM endüstrisinin teknolojisiyle üretilerek güven vermektedir. PIM, altı aşamadan oluşan bir süreçtir: kilitleme, doldurma, paketleme, soğutma, açma ve çıkarma. Tüm aşamalar birbirinden bağımsız değildir; uygunsuz sıkıştırma ayarı, başarısız bir doldurma aşamasına neden olabilir ve böylece genel sürecin performansını etkiler. Genellikle, bir PIM sürecinin performansı, parçaların nitelikleri gibi sonuçlara göre ölçülür, yani görünüm özellikleri, fonksiyonel özellikler ve verimlilik göstergeleridir (Kitayama ve ark.,2017; kuo ve ark.,2015; Li ve ark., 2018; Tian ve ark.,2017; Tsai ve ark.,2017; Zhao ve ark.,2015).

Fu ve ark. (1999), plastik parçaların üzerindeki unsurları tanımlayarak parçaların kalıplana bilirliğini belirlemeye yönelik bir çalışmalar yapmışlardır. Hui (1997), parçaların kalıplana bilirliğini belirlemek için geometrik bir yaklaşım sistemi geliştirmiştir. Plastik enjeksiyon kalıplarında, plastik malzemenin kalıp içerisinde akışının modellenmesi ve simülasyonu için de bir çok çalışma yapılmıştır (Nardin ve ark., 2002; Aisa ve ark., 2006).

Enjeksiyonla üretimde temel prensip, sıcak plastiği kalıp içerisine basınçla gönderip eriyiğin kalıp boşluğunun şeklini alarak soğuyup sertleşmesini beklemektir. Kalıp sıcaklığı, baskı süresini belirleyeceğinden önemlidir. Sıcak kalıpta ergimiş plastik, kolayca akmasına rağmen, ürünün soğuyup kalıptan dışarı atılabileceği sıcaklığa düşmesi uzun zaman almaktadır. Bunun tersi olarak, soğuk kalıpta ergimiş plastiğin soğuması çabuk olur ve kalıbı doldurmadan soğuyup sertleşir. Ergimiş plastiğin kalıp içerisindeki akışına yönelik olarak yapılan çalışmalar bu iki durumun, en uygun baskı süresini elde etmede alt ve üst sınırları belirlemeye yardımcı olduğunu göstermektedir (Uluer ve ark., 2005).

Kalıp ısını belirlenen sıcaklıkta tutmak, genellikle kalıp içinde açılmış kanallarda su (veya başka sıvılar) dolaştırmakla sağlanır. Eriyik plastiğin ısı, soğutma süresince değişir. Soğutma sisteminin tasarımı, enjekte edilen plastik parçanın geometrik yapısına bağlıdır. Plastiklerin kalıplanmasında enjekte edilen eriyik çok sıcak olduğundan, hızlı ve

düzenli çekme sağlanmalıdır. Soğutma kanallarının konumu, ısıyı en iyi taşıyabilecek konumda tasarlanmalıdır (Tang ve ark, 1997).

Prasad ve ark. (1999), yaptıkları çalışmada, plastik enjeksiyon ile kalıplamada enjeksiyon süresine etki eden kalıp sıcaklığı, plastiğin erime sıcaklığı, plastiğin ağırlığı ve enjeksiyon basıncı gibi parametreleri MATLAB programında Levenberg Marquard algoritmasını kullanarak eğitmişlerdir. Eğitilen enjeksiyon süresinin gerçek uygulamadaki enjeksiyon süresi ile karşılaştırılması için MELTFLOW simülasyon programı kullanmışlardır. Levenberg Marquard algoritması kullanılarak eğitilen enjeksiyon süresi ile gerçek uygulamadaki enjeksiyon süresi arasındaki farkı görebilmek için farklı plastik malzemelerin kalıp boşluğuna dolma sürelerini hesaplamışlardır. Ağın ürettiği enjeksiyon sürelerinin gerçek uygulamadaki enjeksiyon sürelerine çok yakın sonuç verdiğini tespit etmişlerdir. Ergüney ve ark. (2005), akış uzunluğu ile kalıbın dolup dolmayacağı tahmin edildiğinden spiral kanallı bir kalıpta farklı enjeksiyon parametrelerinin (silindir sıcaklığı, enjeksiyon basıncı, enjeksiyon debisi ve kalıp sıcaklığı) etkilerini araştırmak için plastiklerin akış uzunluklarını incelemişlerdir. Enjeksiyon parametrelerinin değerleri arttıkça akış uzunluğunun arttığını, en uzun akışın sırasıyla polistren (450 mm), polipropilen (428 mm), yüksek yoğunluklu polietilen (341 mm) ve düşük yoğunluklu polietilen (324 mm) de meydana geldiğini belirtmişlerdir. Çakır ve ark. (2001), I20–3 polietilen plastik ürünlerdeki çekme miktarını, enjeksiyon parametrelerini ve kalıp özelliklerinin etkilerini deneysel olarak araştırmışlardır. Yaptıkları deneylerde enjeksiyon sıcaklığı, enjeksiyon basıncı, katkı maddesi miktarı ve kalıplama süresinin plastik ürünlerde meydana gelen çekme miktarı oranları üzerindeki etkilerini inceleyerek, enjeksiyon basıncı ve kalıplama süresinin artması ile çekmenin azaldığını, katkı maddesi ve enjeksiyon sıcaklığının artmasıyla çekmenin arttığını tespit etmişlerdir. Oktem ve ark. (2007), plastik ürünlerin üretimi esnasında, çekme payı değişimine bağlı olarak, hata problemlerini azaltmak için optimizasyon tekniklerini içeren bir çalışma yapmışlardır. Moldflow analizi ile L27 ve L9 Taguchi ortogonal tasarımın temel dağılımlarından yararlanarak çarpılmaya ve çekmeye etki eden parametrelerin değişimlerini analiz etmişlerdir. Analizler sonucunda, ütüleme

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.915589

basıncının %58.03, ütüleme süresinin %23.03, enjeksiyon süresinin %15.17 ve soğutma süresinin %3.68 oranında çarpılmaya yol açtığını; ütüleme süresinin %84.054, ütüleme basıncının %7.83, enjeksiyon süresinin %5.528 ve soğutma süresinin %2.588 oranında da çekmeye yol açtığını tespit etmişlerdir.

Sadeghi (2000), plastik enjeksiyon kalıpları için yapay sinir ağlarıyla ilgili bir çalışma yapmıştır. Ağ'a değişik plastik ürün malzemesi, enjeksiyon süresi, kalıp sıcaklığı ve erime sıcaklığı gibi değişkenler girilirken, bu değişkenlere bağlı olarak kalıp kalitesi, eriyik malzeme dolma süresi ve enjeksiyon basıncı gibi parametrelerin nasıl değiştiğini CAE yazılımını kullanarak hesaplamıştır. Ferreira ve ark. (2003), plastik enjeksiyon kalıpları için farklı soğutma sistemlerini geliştirmek ve kalıptaki problemleri azaltmak için algoritmik matris yöntemi geliştirmişlerdir. Bu yöntem ile plastik enjeksiyon kalıplarında oluşacak problemlerin önceden belirlenebildiğini ve gerekli değişiklikler yapılarak hatasız üretimin yapılabileceğini belirtmişlerdir. Shelesh-Nezhad ve ark. (1997), enjeksiyon kalıplarındaki kalıp parametrelerinin (Erime sıcaklığı, kalıp sıcaklığı, enjeksiyon süresi ve enjeksiyon basıncı) etkilerini tespit etmede akıllı sitemleri uygulamışlardır. Durum tabanlı çıkarsama (CBR) tekniğini ve hibrid uzman sistemi kullanarak optimum sınırlar içerisinde ergimiş plastiğin kalıp boşluğuna dolma uzunluğu ve bu uzunluktaki kalınlık değişimini incelemişlerdir. Buna bağlı olarak plastik enjeksiyon ile kalıplamada kalıp parametrelerine etki eden faktörler arasındaki ilişkiyi hesaplamışlardır.

MATERYAL VE METOT

Günümüzde kullanılan plastik parçaların üretimde kullanılan yöntemlerin başında plastik enjeksiyon yöntemi gelmektedir. Plastik enjeksiyon yöntemi ile hammaddesi Polipropilen(pp) olan granül halindeki plastik hammaddelerini ısı yardımıyla eriyik haline getirilerek, istenilen şekilde parçaların kalıplanması ve istenilen şekilde şekillendirilmesi işlemleridir.

Plastik enjeksiyon yöntemiyle, karışık yüksek hacimli parçaların hızlı bir yöntem ve seri bir üretim ile imal edilmesi, maliyet konusunda düşük, otomasyonlara uygun, istenilen renk seçeneği, imalat sırasında malzeme kaybı çok az olması, aynı makinelerde farklı kalıplar bağlanarak farklı ürünler

alınabilmesi özellikleri konusunda oldukça avantajlı bir yöntemdir. Elektikli (Zhafir VE4500 450 ton) ve hidrolik (Haitian Ma4800 480 ton) olmak üzere plastik enjeksiyon makinaları üzerinde yaptığımız bu çalışmada; üretim esnasında ve öncesinde tespit ettiğimiz problemleri ve çözüm yolları aşağıda sıralanmıştır.

Plastik Enjeksiyon Makinalarında Kontrol Ünitelerinin Çalışma Şartlarının Belirlenmesi

Sıvı malzemenin ısı kontrolü ve kalıp içerisine malzemenin alım miktarının ayarlanması

Plastik enjeksiyon prosesine başlamadan önce hammadde firmasından alınan değerler ile sıcaklıkları ayarlamamız gerekmektedir. Alınan hammadde özelliklerini firmanın verileri incelenerek, enjeksiyon prosesi sırasındaki ocak ısıları istenilen dereceye getirilmektedir.

Enjeksiyon makinelerinin ocak büyüklüklerine göre gerekli adetlerde seramik rezistanslar ile malzeme eriyik hale getirilir. Her bir ısıtıcının olduğu bölgeye isim verilmektedir. Şekil 1.a'da görüldüğü üzere 5 bölgeden oluşmaktadır. Bölge ısıtıcılarında istenilen değeri set bölümüne yazılmaktadır. Max (-) ve max (+) ise verilen tolerans değerleridir. Gerçek satırında ise termokopulun ölçtüğü anlık değer gösterilmektedir. Bölge adları kalıba yakın olan tarafa bölge - 1 adı verilerek enjeksiyon ünitesine doğru sıralama ile giderek adlar verilmektedir. Yük huni denilen bölgede ise set istenilen değer girilir. Hammadde huniden ocağa doğru hareket edeceği için orada ısıdan dolayı erimemesi için sürekli su ile soğutma kanalları ile soğutma işlemi sağlanmaktadır. Eğer burada eriyik malzeme oluşur ise malzemenin vidaya akışı sağlanmaz.

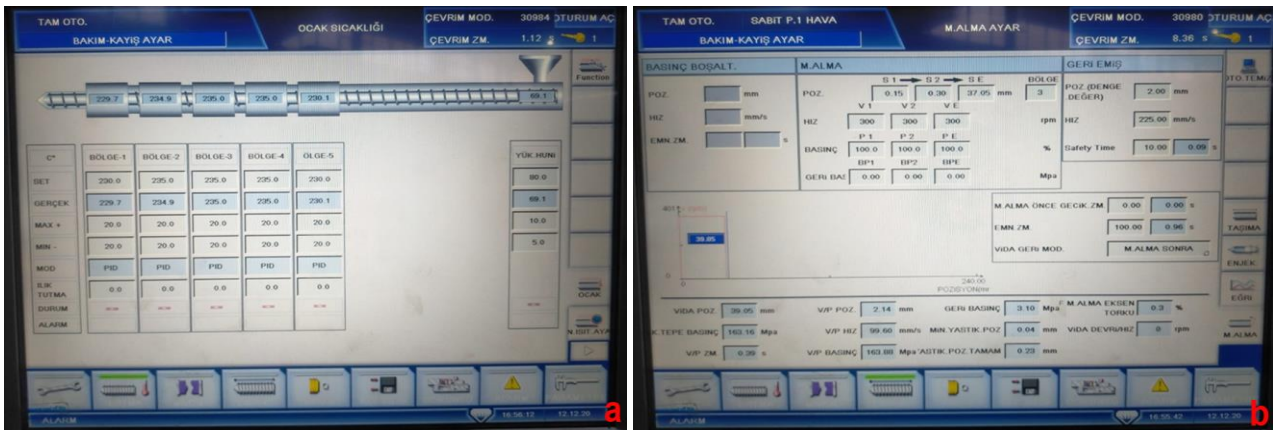
Enjeksiyon prosesinde malzeme alma sayfasında, ürün miktarı hesap edilen değerlerde girilerek prosese başlanır. Araştırmada hidrolik ve elektrikli makineler ile çalışmalar yaptık. Her makinenin ocak çapı ve mil boyutu farklı olduğundan dolayı mal alma sayısı değişiklik göstermektedir. Aynı ürünü farklı makinelerde çalıştırmızda; 450 tonluk elektrikli makinede ürün mal alma sayısı 199,4 iken 480 tonluk hidrolik makinede ise 153,2 ile çalışmaktayız. Eğer malzeme alma sayımız 153,2 olması gerekirken yüksek ise ürün çapaklı gelebilir ve dışı kalıpta kalması sık karşılaşılan bir sorun ortaya çıkmaktadır, mal alma

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.915589

sayımız 153,2 olması gerekirken sayımız düşük ise oluşan üründe eksikler mevcut olmaktadır.

Malzeme alma sayısı ayarlanırken, malzeme alma hızı ve basıncıda ayarlanmalıdır. Malzeme alma sayısı büyük ise daha düşük hız ve basınç ile ayarlanır. Üretilen malzemenin içine boya, kalsit vb. malzemeler katılıyorsa malzeme alma sayfasından geri basınç verilerek eritilmekte olan kovanın içinde malzeme karışımı istenilen oranda olmasını sağlamaktadır.

Malzeme alma sayfasında istenilen ürünün oluşması için gerekli mal değeri girilmektedir. Bölge kısmına yeterli adet girilir. Şekil 1 b'de görüldüğü üzere 3 girilmiştir. Bölgeler ise S1, S2 ve son değer SE olur. Küçük ürünlerde eşit şekilde mal alım sağlanırken büyük ürünlerde ise ocak ısıları yetişemediğinden ötürü mal alma daha yavaş yapılmaktadır. Malzeme alma yapılırken her bölgeye hız ve basınç verilmektedir. Geri basınç ise daha basınçlı ve daha iyi karışmasını sağlayarak ürünün homojen olmasına sebep olmaktadır.



Şekil 1. Plastik enjeksiyon makinesi a) Ocak ısı kontrol sayfası b) Malzeme alma kontrol sayfası

Kalıp açılma ve kapanma oran ve sürelerinin ayarlanması

Mengeneye bağlanan kalıp açılış pozisyonu gerektiği kadar açılmalıdır. Fazla açılma çevrim süresinin artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle minimum açılacak şekilde ayarlanmalıdır. Kapanış ve açılış hız ve basınçları ayarlamak önemlidir. İlk açılış hızı çok hızlı olmamalıdır. Yavaş açılarak yavaş kapanması istenir. Kapanırken ise basınç yüksek ve hız düşük olmalıdır. Eğer bu sistemde çalışılmaz kalıp hızlı açılır ise ürünün dışıde kaldığı görülmüştür. Hızlı kapanması durumunda ise dişi ve erkek kalıp yüzeylerinde çarpışmalar tespit edilmiştir. Kalıbın zarar görmemesi ve ürünün dışıde kalmaması için kapatma ve açılma hızları ve basınçları kademeli olarak ayarlanmalıdır.

Klp. Aç. Strok (kalıp açma değer alanına gelen) değeri dişi ve erkek kalıp arasında birbiri ile temas eden yüzeylerin arasındaki mesafenin kaç mm açılacağı değeri girilir. Mengene sayfası iki aşamada yapılır. Üst satırda gösterilen mengene kapatma

sayfası değerleri girilmektedir. Yüksek hız ve basınç ile harekete başlayan mengene kapanmaya yakın düşük basınç ve hız ile yavaşlar ve daha sonra yüksek basınç ve düşük hız ile kendini kitler. Elektrik ve hidrolik makinelerde işlem aynıdır. Mengene açma sayfasında ise bu işlem iki farklı şekilde oluşmaktadır. Şekil 2.a de hidrolik bir makine örnek verilmiştir. Mengene kapatma işlemi soldan sağa doğru olurken mengene açma işleme ise sağdan sola doğru olmaktadır. Mengene ilk 6-7 mm pozisyonda olarak yavaş hız ve basınç ile açılır, daha sonra kademeli olarak pozisyonlar verilir. Bu pozisyonlar mengene açılma pozisyonu 450 mm olur ve daha sonra son pozisyonlara doğru hız ve basınçlar yavaşlatılır. Mengene sona doğru frenlemede vuruşu olmaması için. Sonra hızlar ve basınçlar artarak devam eder. İstenilen açılma pozisyonuna gelirken hızlar ve basınçlar tekrardan yavaşlatılır. Sebebi ise kendini frenlememesidir. Ama elektrikli makinelerde ise servo motorlar ile mengene açılımı sağlandığı için mengene açılımında ilk hız yavaş olur daha sonra istenilen pozisyona

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.915589

kadar son hız ile açılır ve her daim sabit değerde açılır.

Kalıp tonajının belirlenmesi

Mengeneye bağlanan kalıp çalışmadan önce kalıp ayarı yapılması gerekmektedir. Kalıp ayarı minimum tonaj ile yapılarak kalıba zarar azaltılır. Tonaj hesabı ile yaklaşık tonaj girilir. Eğer ürün çapağa kaçıyor ise kalıp tonajı düşük olabilir. Eğer üründe gaz var ise gaz kanalları gazı atamaz ve gazlı ürün gelebilir. Bazı makinelerde tonaj sayfası olup tonaj değeri girilirken, bazı makinelerde ise kalıp kapama sayfasında en son değerdeki basınç değerine girilen değer olarak almaktadır.

Şekil 2.b'de verilen kalıp kalınlığı ise kalıbın iki mengene arasında uzunluk değerine 5-10 mm daha fazla girilerek kalıp ayarı yapılmaktadır. Bu işlemlerin hepsi güvenlik tedbiridir.

Plastik enjeksiyon hızları ve basınçları kontrolü

Plastik enjeksiyon prosesinde eriyik malzeme kalıp içine doldurulurken enjeksiyon hızları ve basınçları önemli etkindir. Küçük parçalar üretilirken genelde yüksek hız ve basınç ile enjeksiyon yapılır. Büyük ve kalın parçalarda ise hızlar ve basınçlar düşük şekilde enjeksiyon yapılmaktadır. Enjeksiyon hız ve basınçlarının yanı sıra ütüleme işlemi bu aşamada yapılmaktadır. Ütüleme basınç ve hız verilerek belli aralıklarla yapılmaktadır. Kalın ve büyük parçalarda ütüleme çok önemli bir etkindir.

Şekil 3.a'da ilk satır eriyik malzemeyi kalıp içerisine kovanda bulunan eriyik malzeme millin hareketi ile kalıba hareket eder. Bu işlem yapılırken belli pozisyon aralıklarında belli basınç ve hızlar ile kalıba enjeksiyon yapılır. Kalıp içerisinde ilk madde geçişi kalın cidar ise malzemenin ilk bölümü dolana kadar hızlar ve basınçlar yavaş daha sonraki pozisyonda ise hız basınç yüksek verilir.

Ürünün kalıptan çıkışını sağlayan hava kontrol sistemi

Plastik enjeksiyon prosesi sırasında oluşan malzeme (ürün) kalıptan çıkarılması için itici ve hava pimleri kullanılmaktadır. Kalıbın dışıde kalmaması için dışı hava pimi mevcuttur. Erkek kalıpta ürün ise hava, sıyrıcı, maça ve hava pimleri ile düşürülmektedir. Üretim bandında bulunan ürünlerin kalıptan çıkarılmasında büyük kolaylık sağlar.

Şekil 3.b'de görülen her airblow havayı ifade eder. Kalıpta oluşan ürününün düşürülmesi için belli havalar vuruşları gereklidir. Sisteme ve kalıba uygun hava vuruş metodu seçilerek, belli pozisyonlarda belli saniyeler bekleyerek istenilen sürelerde hava vuruşu sağlanmalıdır.

Çevrim sisteminin kontrolü

Plastik enjeksiyon prosesi sırasında tüm hareketlerin hesabı yapılarak çevrim hesabı çıkarılmaktadır. Şekil 4'te bir parçanın üretim sırasında hangi hareketinde kaç saniyede işlem yaptığını belirtir. İşlem basamağının sonunda ise toplam net çevrimi verir.

Soğutma sistemleri

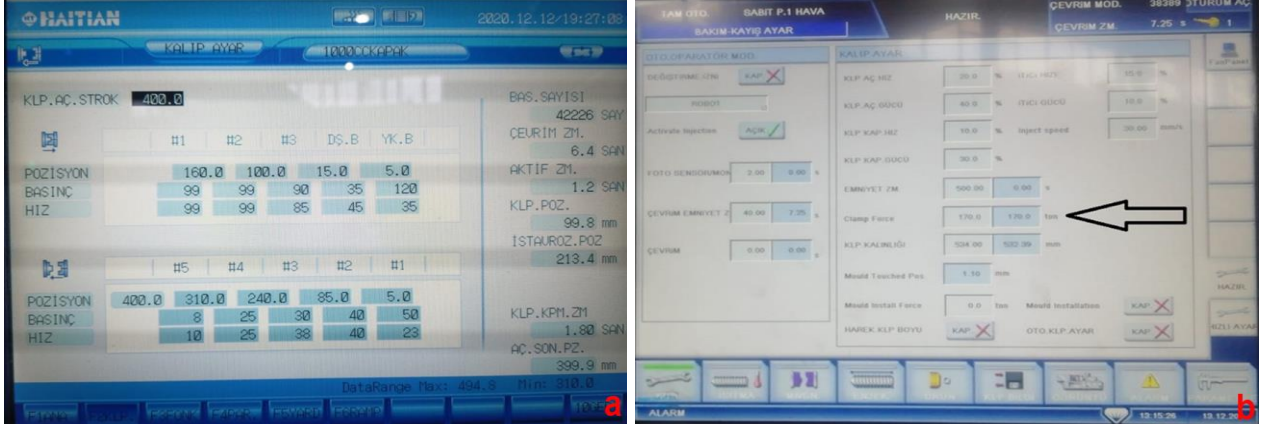
Plastik enjeksiyon imalatı yapan işletmeler genellikle iki farklı soğutma sistemi kullanmaktadırlar. Bu sistemler su soğutma kulesi ve chiller'dir. Kalıp içerisindeki eriyik malzemenin katılaşması için düşük derecede su soğutma sistemi chiller ile yapılırken, plastik enjeksiyon makilerin yağ soğutmaları için su soğutma kuleleri tercih edilmektedir. Şekil 5.a'da soğutma kulesine ait soğutma suyunun eksen başlıklarındaki sıcaklık değerleri verilmiştir.

Soğutma kuleleri, farklı amaç için işleyen endüstriyel tesislere, cihazları veya ürünü soğutmak için soğutma suyunu sağlayan yapılardır. Sistemde dolaşan soğutma sıvısının sistemden veya üründen aldığı ısıyı uzaklaştırmak için tercih edilir. İki ana başlıkta sınıflandırılır. Bunlardan ilki ıslak soğutma kulesi diğeri ise kuru soğutma kulesidir.

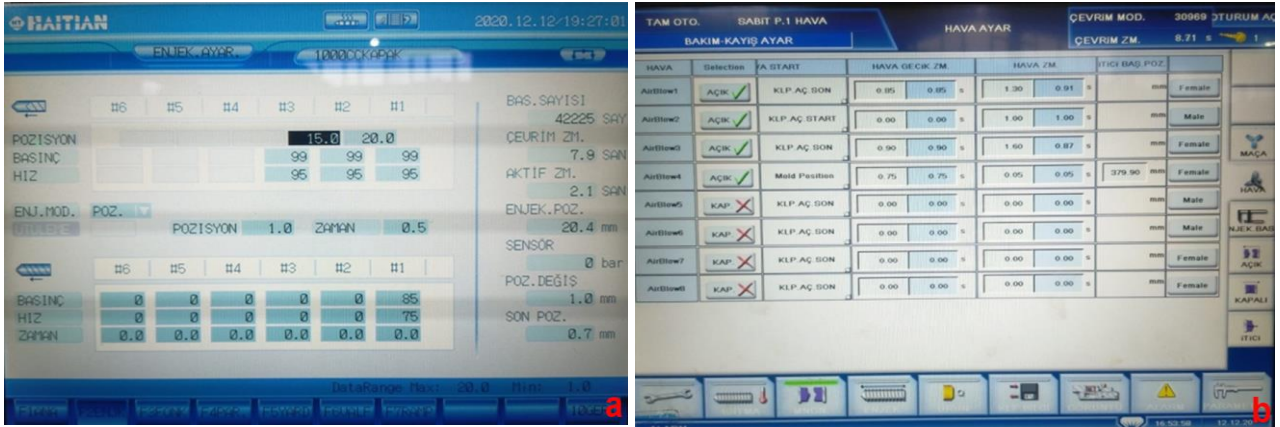
Islak soğutma kulesi buharlaşma mantığı ile çalışır. Kuru soğutma kulesi ise çevreyle etkileşime geçerek sıvının soğumasını hava yardımıyla yapmaktadır.

Kompresör, genleşme vanası, evaporatörden ve kondanser oluşan chiller soğutma sistemleri, kompresörde sıkıştırılan ve ısınan gazın kondanserde soğutulması ile çalışır. Ardından genleşme vanasından geçen gazın basıncı sayesinde ısı transferi gerçekleşir ve sıcaklık düşer. Evaporatörden geçerken soğutulması amaçlanan sıvıdaki ısıyı alır alçak basınçla kompresöre gaz halinde ulaşır ve yeniden sıkıştırılır. Chiller soğutma sistemine ait eksen başlıklarındaki su giriş çıkış sıcaklıkları Şekil 5.b'de verilmiştir.

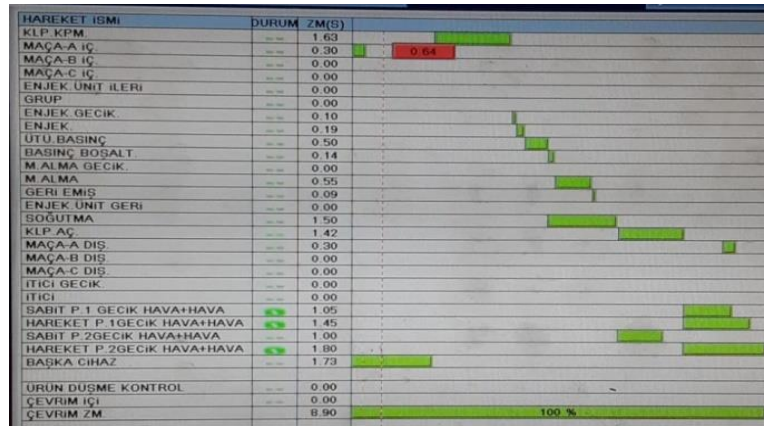
Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.915589



Şekil 2. Plastik enjeksiyon makinesi a) Mengene kontrol sayfası b) Kalıp tonaj kontrol sayfası

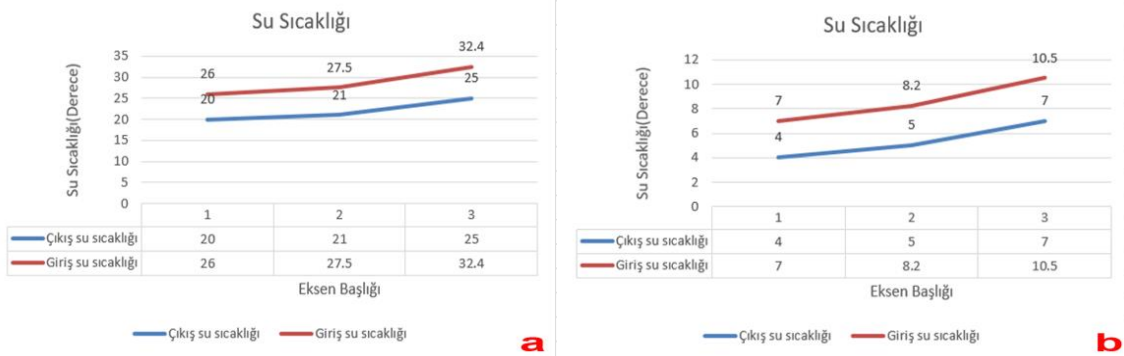


Şekil 3. Plastik enjeksiyon a) Hız ve basınç kontrol sayfası b) Hava kontrol sayfası



Şekil 4. Plastik enjeksiyon makinesi çevrim kontrol sayfası

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.915589



Şekil 5. a) Soğutma kulesi su giriş-çıkış sıcaklık grafiği b) Chiller soğutma sistemi su giriş-çıkış sıcaklık grafiği

BULGULAR VE TARTIŞMA

Plastik Enjeksiyon Prosesinde Tespit Edilen İmalat Hataları ve Çözüm yolları

Endüstride bir çok sistemin imalatında ve işletilmesinde hatalar olduğu gibi enjeksiyon sisteminde de imalat hataları bulunmaktadır (Kahraman ve Taşgın, 2019). Enjeksiyon sistemi kullanılarak oluşturulan parça imalatında oluşan hatalar işlem öncesi hammadde depolanmasının yanlış olmasından, işlem süresi boyunca oluşan hatalardan ve paketlenmeden kaynaklı olduğu tespit edilmiştir.

Üretim işlemi sırasında oluşan hatalar öncesi veya sonrasında oluşan hatalara göre daha karmaşık ve zor çözümlere sahip olabilir. İşlem sırasında muhtemel karşılaşılabılır hatalar; makine, kalıp, çalışma ortamının şartları, hammadde ve parça tasarımdan kaynaklı olduğu.

Enjeksiyon sisteminin düzgün ve optimum çalışması 3 ana şarta bağlıdır. Bunlar; basınç, sıcaklık ve zaman sabitleridir. Oluşan problemlerin birçoğunun ise bu sabitlerin kaymasından veya hatalı işlemlerden kaynaklandığı gözlenmiştir.

Malzemede yanık oluşumu

Kalıp içindeki boşluğu dolduran erimiş haldeki plastik malzeme yüzünden sıkışan hava kalıptan dışarı doğru tahliye edilmelidir. Eğer tahliye işlemi gerçekleşmez ise ve kalıp içinde hava kalırsa, kalıp içinin ulaştığı yüksek sıcaklıkları nedeniyle plastik malzeme ile arasında kimyasal reaksiyon oluşarak gazın yanmasına, bunun sonucunda da Şekil 6.a'da görüldüğü gibi yanık izine neden olduğu gözlenmiştir. Eğer gaz yanarsa yani dizel etkisi oluşursa oluşan parçada siyah veya hafif sarı izler oluşabilir. Normal şartlarda kalıp içinde sıkışan hava

itici pimler yardımıyla tahliye edilebilir. Yanık oluşmaması için sistemin elemanları düzenli periyotlar ile kontrol edilmelidir. Ayrıca yanık izini önlemek adına erimiş plastik malzeme sıcaklığı azaltılabilir ve parçanın keskin köşeleri yuvarlatılabilir. İşlemden oluşacak değişiklikler ürünün temiz ve kaliteli oluşmasına yardımcı olacaktır.

Akış izi hataları

Kalıp içindeki boşluğa doğru akan erimiş malzeme gittiği yolun kesit alanına göre hızında değişiklik yaşanır. Erimiş malzemenin yoluna parçanın şeklini değiştirecek farklı bir cisim çıktığında türbülans oluşur. Bu nedenle akış bölünür. Bir veya birden çok türbülans oluşturması oluşan parça üzerinde Şekil 6.b'de görüldüğü gibi akış izlerine neden olduğu gözlenmiştir. Erimiş malzeme sıcaklığı arttırmak veya enjeksiyon hızını yükseltmek akış izlerinin oluşmamasını sağlayabilir. Konik besleme yerine yolluk girişini yandan yapmak ya da tünel girişini kullanmak oluşacak akış izlerini azaltmanın farklı bir yoludur.

Birleşme noktalarındaki hatalar

Akış yollarının çakıştığı bölgelerde birleşme izleri gözlemlenmiş olup. Kalıpta eğer birden çok yolluk girişi bulunuyorsa, erimiş malzeme yollukların birleşmesi boyunca donduğu nokta varsa, Şekil 6.c'de görüldüğü gibi parçanın yüzeyinde uzun birleşme izleri tespit edilmiştir. Birleşme izleri görüntü bozukluğunun yanı sıra parçanın mekanik olarak bozulmasını sağlar. Parçanın mukavemetini azaltır.

Soğuk birleşme nedeniyle oluşan izleri azaltmak için enjeksiyon ve kalıp içi sıcaklığını

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.915589

arttırma ve enjeksiyon hızını arttırmak gereklidir. Enjeksiyon hızını belirli oranda artırılmalıdır,

Eksik üründen kaynaklı hatalar

Kalıp içine tam olarak dolması gereken malzemenin eksik kalması nedeniyle Şekil 6.d'de görüldüğü üzere üründe hatalar oluşmuştur. Kalıp içinde sıkışan hava basınç oluşturur. Bu oluşan basınç enjeksiyon sisteminde oluşan basınçtan büyük olursa erimiş haldeki plastik malzeme kalıp içine dolamaz ve oluşan üründe eksiklikler meydana geldiği gözlemlenmiştir. Özellikle ince kesitli veya uzun boylu parçalarda gözlemlenen bir hatadır. Enjeksiyon basıncının artırılması çözüm olabilir ama yolluk girişi bölgesinde durmadan gerilme yaşatacağı için farklı hatalarla karşılaşma ihtimali yüksektir. Eksik ürün hatasından kurtulmak için enjeksiyon hızının artırılması en doğru yöntemdir. Kalıp sıcaklığının artırılması kullanılan yöntemlerden birisidir fakat maliyet artışı sağlar.

Parçanın dışı kalıptan ayrılmamasından kaynaklı hatalar

Üretilen parçanın, erkek ve dişi kalıp birbirinden ayrıldıktan sonra dişi kalıptan ayrılması gerekmektedir. Eğer kalıp ürün çıkış açıları yetersizse veya çıkıntı kenarlarında parlatma eksik yapılmış ise ürünün kalıptan ayrılmasında Şekil 6.e'de görülen sorunlar gözlemlenmiştir. Parçaların iyi parlatılması ve açılarının uygun oluşturması hatanın önüne geçmiştir.

Çapaklı ürün oluşum hataları

Kalıp nedeniyle üründe çapak oluşur (Şekil 6.f). Kalıp birleşmesi uygun olmalı ve aşınma olmamalıdır. Enjeksiyon sisteminde oluşan yüksek basınç sistemin kalıp kapanma kuvvetinden büyük olmamalıdır. Eğer bu şartlara sağlanmazsa oluşan üründe çapaklar gözlenmiştir. İş gücü artırılması ile çapaklar elle temizlenebilir fakat bu maliyet ve zaman açısından zarar uğratmaktadır.

Yüzeyde çöküntü oluşması hataları

Üretilen parça, tam anlamıyla soğutulmadan kalıptan erken ayrıldığında Şekil 6.g'de görüldüğü gibi çöküntüler gözlemlenmiştir. Soğuması zor olduğu için daha çok kalın etli parçalarda

gözlemlenir. Oluşan çökme hatası enjeksiyon veya malzemeden kaynaklı değildir. Tutma basıncının yetersizliği ve süresinin az olmasından dolayı çökmelerde basınç ve süre artırılırsa çökmelerin önüne geçilebilir fakat bu durumun parçada kalıp içi basıncın artmasına neden olduğu gözlemlenmiştir.

Çarpılma hataları

Kalıbın yeterince soğumaması halinde üretilen malzeme kalıptan çıkartılırken çarpılmaya uğrayabilir. Yetersiz ve az süreli soğutma üretilen parçada çarpılma neden olmuştur. Üretilen plastik parçanın hammaddesinin çarpılma değerlerine göre soğutma derecesi ayarlanmalıdır.

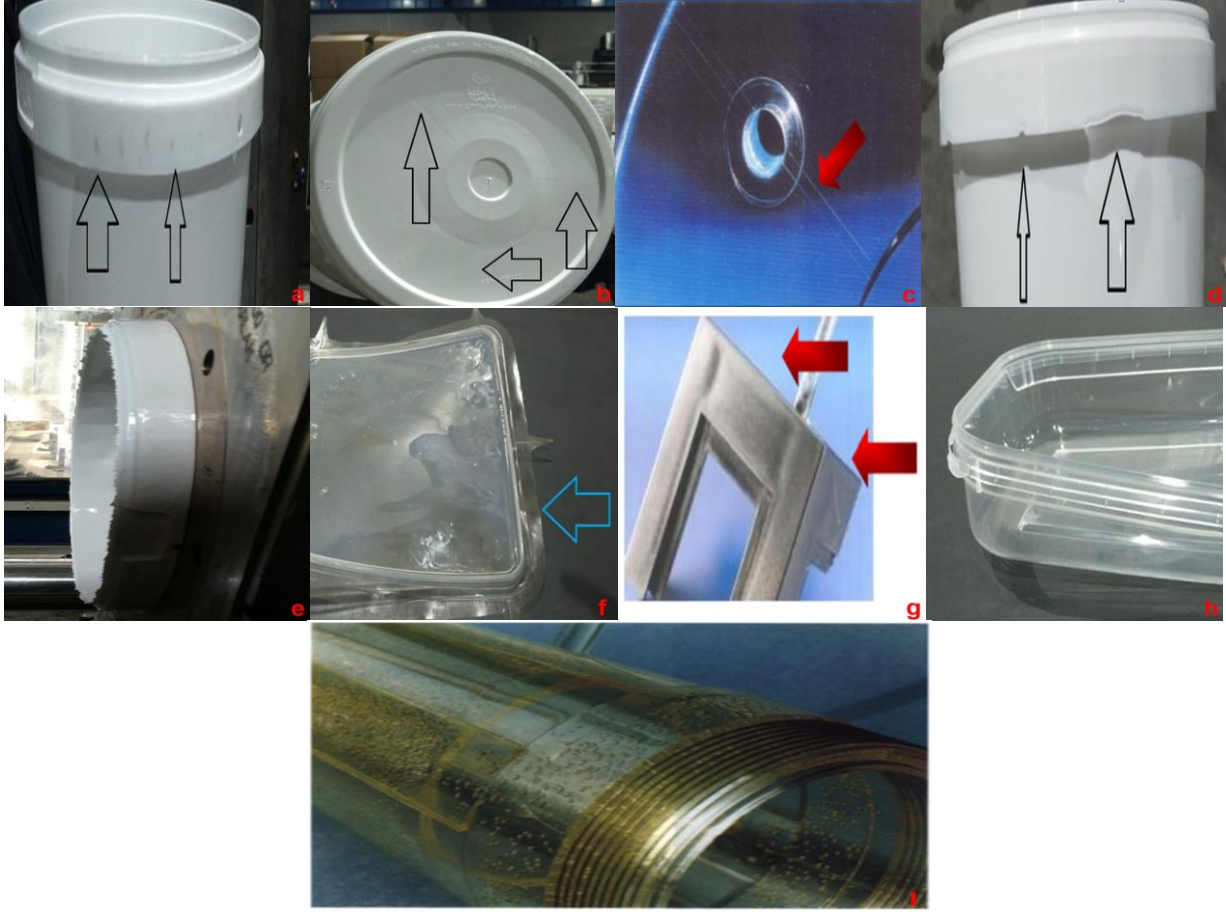
Ürünü tasarlarken farklı derinlik ve et kalınlıkları olursa, ince taraf kalın tarafa nazaran daha çabuk soğumaya başlar. Bu nedenle parça içinde iç gerilmelere neden olmaktadır. İç gerilmeler Şekil 6.h'de görüldüğü gibi çarpılmaya yol açmıştır. Çarpılma olmaması için ince bölümler desteklenir. Ayrıca yüksek enjeksiyon basıncının engellenmesi ve kalıp içi sıcaklığın artırılması çarpılmayı azaltmıştır.

Hızlı akış izi hataları

Enjeksiyondan çıkan erimiş plastik malzemenin akış hızının, olması gerekenden fazla olması durumunda kalıp içine yolluk girişinden fışkırdığı görülmüştür. Malzeme kalıp içinde düzensiz bir şekilde yayılır. Kendisinden sonra kalıbın içine gelen plastik erimiş malzeme ile heterojen bir yapı oluşturur. Bu hatanın oluşmaması için yolluk giriş konumlarının uygun tasarıma sahip olması gereklidir. Fan yolluk girişi kullanılması çözüm olacaktır.

Hava boşluğu oluşum hataları

Viskozitesi fazla olan erimiş plastik malzemenin kullanıldığı parçalarda kalıp içindeki boşluğa sıkışan gaz hacim kaplar ve boşluk oluşturur (Şekil 6.I). Kesit alanı kalın olan yerdeki çekme hareketi, tutma basıncından büyük olduğu için oluşan parçada hava boşlukları oluşmuştur. Boşluk oluşmasını engellemek için tutma basıncını artırabiliriz veya proses süresi uzun tutulmalıdır.



Şekil 6. a) Yanık izi oluşan parça b) Akış izi oluşan parça c) Soğuk birleşme izleri d) Eksik ürün e) Dişi kalıpta kalan ürün f) Çapaklı ürün g) Parça yüzeyindeki çöküntü h) Çarpılmış ürün I) Vakum boşluklu parça

SONUÇ

Yaptığımız çalışmalar sonucu plastik parça imalatında karşılaşılan sorunlar ve hatalar genellikle hammadde, parça tasarımı, makine ayarları, kalıp imalatı ve çalışma prosesi sonucunda meydana çıktığı gözlemlenmiştir. Bazı hataları fark etmek çözümleri hemen ulaşılabilmesinin aksine bazı hataların hangi nedenle meydana geldiğinin tespiti zaman alabilmektedir. En önemli unsur plastik enjeksiyon prosesi sırasında hatanın doğru tespit edilmesidir. Doğru tespit edilen hatalarda zamandan ve işçilikten kazanç elde edilmektedir. İmalat sırasında hangi hataların hangi parametreler ile çözülebileceği tespit edilerek belirlenmelidir. Eğer oluşan hatalar kalıptan kaynaklı ise, bu sorunların çözülmesi için zaman maliyeti verecektir. Kalıp tekrardan onarılarak yeni hal alarak deneme sürecinde geçirecektir. Bu nedenle parça tasarımı önemli etkidir. Parça tasarımı sırasında plastik

enjeksiyon analizi programı kullanarak oluşacak hatalar azaltılabilmektedir.

Plastik enjeksiyon prosesi parça tasarımı ile başlar. Tasarlanan parçaya kalıp tasarım yapılarak kalıp üretilir. Üretilen kalıp enjeksiyon makinesine bağlanır. Kalıp bağlandıktan sonra ise enjeksiyon makinesi kontrol ekranında makine ayarları yapılmaktadır. Enjeksiyon ayarlarından sonra proses devam ederek eriyik malzemeye meme yoluyla kalıba yön alarak istenilen parça elde edilmektedir. Plastik enjeksiyon prosesi ile seri ve hızlı üretim mümkündür. Genellikle enjeksiyon makineleri robotlar ile ortak çalışma sağlayarak güvenilir bir ürün elde ederek kalıp ve makinenin güvenliğini sağlamaktadır.

- Malzemede yanık oluşumu, kalıp içerisinde hava kalarak yüksek basınç etkisiyle reaksiyona girmesinden kaynaklı olup, itici pimlerle havayı çıkartmak gerekir.

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.915589

- Akış izi ve birleşme noktalarındaki hataları enjeksiyon hızını yükselterek gidere biliriz.
- Parça kalıpta kalıyorsa kalıbın çıkış açıları yada yüzey parlaklığı yeterli değil demektir.
- Kalıpların birleşme yerlerinde aşınma olması yada ürünün tam katılaşmadan kalıptan çıkarılması ürünün çapaklı, çarpılmış ve yüzeyinde çöküntülü çıkmasına neden olmaktadır.

Üretim esnasında oluşan sorunların geç fark etme durumunda ise büyük masraf ve zararlar mevcut olmaktadır. Proses ilk başladığı zaman hata olmayan makineler belli süre çalıştıktan sonra hatalar meydana gelebildiği görülmüştür. Bu nedenle proses işlemine başlamadan önce ayarlar yapılırken karşılaşılabileceğimiz hataları önlemek için dikkatli olunması ve prosesin takip edilmesi gerekmektedir.

Plastik enjeksiyon prosesi sırasında en verimli sonuç ile parça üretiminde en iyi kalitenin yakalanması için günümüzde mevcut olan plastik enjeksiyon analizi programlarının parça tasarımıyla başlayıp istenilen ürünün imalatına kadar geçen zamanda mantıklı bir şekilde kullanılarak güvenilir ve istenilen özellikte üretim sağlanabileceği görülmüştür.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması bildirmemektedir.

ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

KAYNAKLAR

- Aisa, J. C., Javierre, J.A., Serna, D. (2006). An example of simulation tools use for large injection moulds design: The CONTENURTM 2400l solid waste container. *Journal of Materials Processing Technology*, 1759, 15–19.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.04.006>
- Çakır, Y., Özdemir, A. ve Gültaş, A. (2001). Plastik ürünlerde çekme miktarına etki eden enjeksiyon parametrelerinin incelenmesi, *Teknoloji Dergisi*, Sayı 1–2, 19–29.
- Ergüney, S., Karataş, Ç. ve Sarıtaş, S. (2005). Ticari plastiklerin kalıpta akış boylarının incelenmesi, *Gazi*

- Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Dergisi, Cilt 20, No 3, 297–303.
- Ferreira, J.C, Mateus, A. (2003). Studies of rapid soft tooling with conformal cooling channels for plastic injection moulding. *Journal of Material Processing Technology*, 142, 508–516.
[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00650-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00650-2)
- Fu, M.W., Fuh, J.Y.H., Nee, A.Y.C. (1999). Undercut feature recognition in an injection mould design system. *Computer-Aided Design*, 31, 777-790.
[https://doi.org/10.1016/S0010-4485\(99\)00070-6](https://doi.org/10.1016/S0010-4485(99)00070-6)
- Hui, K.C. (1997). Geometric aspects of the mouldability of parts. *Computer-Aided Design*, 29, 197-208.
[https://doi.org/10.1016/S0010-4485\(96\)00064-4](https://doi.org/10.1016/S0010-4485(96)00064-4)
- Kahraman, G., Taşgın, Y. (2019). Hidroelektrik santrallerde generatör stator sargı arızaları ve çözüm yöntemleri. *DÜMF Mühendislik Dergisi*. (10), 641-646. 10.24012/dumf.451184
- Kitayama S, Miyakawa H, Takano M, Aiba S (2017) Multiobjective optimization of injection molding process parameters for short cycle time and warpage reduction using conformal cooling channel. *Int J Adv Manuf Technol* 88:1735–1744.
<https://doi.org/10.1007/s00170-016-8904-x>
- Kuo C, Dewantoro G, Huang C (2015) Optimization of injectionmolded light guide plate with microstructures by using reciprocal comparisons. *J Intell Manuf* 26:677–690. <https://doi.org/10.1007/s10845-013-0826-y>
- Li J, Laghari RA (2018) A review on machining and optimization of particle-reinforced metal matrix composites. *Int J Adv Manuf Technol*.
<https://doi.org/10.1007/s00170-018-2837-5>
- Nardin, B., Kuzman, K., Kampus, Z. (2002). Injection moulding simulation results as an input to the injection moulding process. *Journal of Materials Processing Technology*, 130-131, 310-314.
[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00734-3](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00734-3)
- Oktem, H., Erzurumlu, T., Uzman, I. (2007). Application of Taguchi optimization technique in determining plastic injection molding process parameters for a thin-shell part. *Materials and Design*, 28, 1271–1278.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2005.12.013>
- Prasad, K.D.V, Y., Eric.C.W, C. (1999). A neural network system for prediction of process parameters in pressure die casting. *Journal of Material Processing Technology*, 89–90 (1999) 583–590.
[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(99\)00071-0](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(99)00071-0)
- Sadeghi, B.H.M. (2000). A BP- neural network predictor model for plastic injection molding process. *Journal of Materials Processing Technology*, 103, 411–416.
[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(00\)00498-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(00)00498-2)
- Shelesh-Nezhad, K., Siores, E. (1997). An intelligent system for plastic injection molding process design.

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.915589

- Journal of Materials Processing Technology, 63, 458–462.
[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(96\)02664-7](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(96)02664-7)
- Tang, L.Q., Chassapis, C., Manoochehri, S. (1997). Optimal cooling system design for multicavity injection molding. Finite Element in Analysis and Design, 26, 229-251.
[https://doi.org/10.1016/S0168-874X\(96\)00083-2](https://doi.org/10.1016/S0168-874X(96)00083-2)
- Tian M, Gong X, Yin L, Li H, Ming W, Zhang Z, Chen J (2017) Multi-objective optimization of injection molding process parameters in two stages for multiple quality characteristics and energy efficiency using Taguchi method and NSGA-II. Int J Adv Manuf Technol 89:241–254. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-9065-7>
- Tsai K, Luo H (2017) An inverse model for injection molding of optical lens using artificial neural network coupled with genetic algorithm. J Intell Manuf 28:473–487. <https://doi.org/10.1007/s10845-014-0999-z>
- Uluer, O., Gültaş, A., Özdemir, A. (2005). Ergimiş plastiğin kalıp boşluğundaki gerçek akış davranışının gözlenmesi için kalıp tasarımı ve imalatı. Teknoloji, 8, 181-189.
- Zhao J, Cheng G, Ruan S, Li Z (2015) Multi-objective optimization design of injection molding process parameters based on the improved efficient global optimization algorithm and non-dominated sorting-based genetic algorithm. Int J Adv Manuf Technol 78:1813–1826. <https://doi.org/10.1007/s00170-014-6770-y>

Adaptive Large Neighborhood Search Heuristic for Mixed Blocking Flowshop Scheduling Problem

Damla Kizilay, Zeynel Abidin Çil*

Izmir Democracy University, Department of Industrial Engineering, Izmir, Turkey

damla.kizilay@idu.edu.tr^{ID}, *zabidin.cil@idu.edu.tr^{ID}

Received date: 07.04.2021, Accepted date: 06.05.2021

Abstract

Traditional permutation flowshop scheduling problem (PFSP), which has unlimited buffer space, has been interested over the fifty years by several authors to account for many industrial applications. However, some industries, such as the aerospace industry and other sectors processing industrial waste, have different blocking conditions due to the limited or lack of buffer area between their machines. In this study, a mixture of different blocking types is considered to solve PFSP with the total flow time criterion regarding several blocking types. A constraint programming model is proposed to solve the PFSP with mixed blocking constraints (MBFSP). Due to the problem's NP-hard nature of the problem, an adaptive large neighborhood search heuristic is proposed to solve the large size instances. The results of the proposed algorithm are very competitive.

Keywords: Adaptive large neighborhood search, constraint programming, flowshop scheduling

Karışık Blokalmalı Akış Tipi Çizelgeleme Problemi İçin Uyarlanabilir Büyük Komşuluk Arama Sezgiseli

Öz

Sınırsız tampon alanına sahip geleneksel permütasyon akış tipi çizelgeleme problemi (PFSP), pek çok endüstriyel uygulaması olduğundan dolayı yaklaşık elli yıldır yazarlar tarafından araştırılan bir konudur. Bununla birlikte, havacılık endüstrisi ve endüstriyel atıkları işleyen bazı endüstriler, makineleri arasında sınırlı veya eksik tampon alanı olması nedeniyle farklı bloklama koşullarına sahiptir. Bu çalışmada, farklı bloklama türlerine sahip olan bir PFSP'yi toplam akış süresini dikkate alarak çözecektir. PFSP'yi karışık bloklama kısıtları (MBFSP) ile çözmek için bir kısıt programlama modeli önerilmiştir. Problemin NP-zor doğası nedeniyle, büyük boyutlu problemleri çözmek için uyarlanabilir bir büyük komşuluk arama sezgisel yöntemi önerilmektedir. Önerilen algoritmanın sonuçları çok rekabetçidir.

Anahtar Kelimeler: Akış tipi çizelgeleme, kısıt programlama, uyarlanabilir büyük komşuluk araması

INTRODUCTION

Traditional permutation flowshop scheduling problem (PFSP) was first proposed by Johnson (1954) and then has been interested in several authors (Blazewicz et al., 2007; Pan & Ruiz, 2012; Ruiz-Torres et al., 2011; Vallada & Ruiz, 2010). In PFSP, a set of jobs is processed through a set of machines following the same order and have unlimited buffer space. Then, a classical blocking constraint was added to PFSP by T. Sawik (1995) and T. J. Sawik (1993). Then, the problem turns to be a blocking permutation flowshop scheduling problem (BFSP) (Jozef Grabowski & Pempera, 2000; N. G. Hall &

Sriskandarajah, 1996; Kizilay et al., 2018; Tasgetiren et al., 2015). In BFSP, a buffer area between the machines does not exist; therefore, a job must stay on the machine until the upstream machines become available to process it. Thus, the currently used machine is blocked by the awaiting task and cannot process the next job until the current job leaves the machine. This classical blocking variant is denoted as RSb (release when start blocking). BFSP is proven to be NP-Hard if the number of machines is greater than two (N. G. Hall & Sriskandarajah, 1996). Therefore, several heuristics and metaheuristic algorithms are

employed to solve BFSP, such as a genetic algorithm (GA) (Caraffa et al., 2001), tabu search (TS) algorithm (Józef Grabowski & Pempera, 2007), iterated greedy (IG) algorithm (Tasgetiren et al., 2017), discrete differential evolution (DDE) algorithm (Zhang et al., 2018) hybrid DDE algorithm (HDDE) (Qian et al., 2009), particle swarm optimization (PSO). Besides those heuristic algorithms, many constructive heuristics and local search procedures are also proposed for BFSP. Those algorithms include profile fitting (PF) heuristic (McCormick et al., 1989), improvement heuristic (N. Hall & Sriskandarajah, 2000), and Nawaz, Ensore, Ham (NEH) (Nawaz et al., 1983) -based heuristics (Nawaz et al., 1983; Newton et al., 2019; Riahi et al., 2019; D P Ronconi & Armentano, 2001).

A new blocking constraint denoted as RCb, which means release when completing blocking, was introduced by Martinez et al. (2006). This type of blocking constraint states that a job blocks a machine until its operation on the next machine completes and the job leaves the next machine. In other words, a job occupies two consecutive machines at the same time. This kind of blocking constraint occurs while manufacturing the metallic parts for the aerospace industry and processing the industrial waste. Another new blocking constraint, RCb* (release when complete blocking), which is a variant of RCb, was proposed by Wajdi Trabelsi et al. (2010). It is similar to the RCb constraint, but this time a job blocks a machine until its operation on the next machine completes, regardless of releasing the next machine.

In this study, regarding the aforementioned blocking types, a mixture of them is considered to solve PFSP with the total flowtime criterion. The considered problem is denoted as $F_m/mixed\ blocking/\sum F$ according to Graham et al. (1979). The PFSP with mixed blocking constraints (MBFSP) was first considered by W Trabelsi et al. (2011), and its linear mathematical model with complexity analysis is provided. The model is tested on instances that have up to 12 jobs and 100 machines, and the authors conclude that heuristics or metaheuristics should be developed for larger-size problems. Then, the same authors employed the NEH heuristic and proposed Trabelsi, Sauvey, and Sauer (TSS) heuristic as well as GA metaheuristic to solve MBFSP with up to 12 jobs and 100 machines (Wajdi Trabelsi et al., 2012). A constructive heuristic to minimize the makespan in MBFSP was proposed by

Khorrarnizadeh & Riahi (2015), and the algorithm was tested on the well-known instances of Taillard's (Taillard, 1993) that includes large-size problems up to 200 jobs and 20 machines. In both studies, the authors used the same repetitive sequence of mixed blocking types, which is (RCb, RSb, RCb*, Wb), for the successive machines. However, in 2017, the authors in Riahi et al. (2017) stated the following drawback of this blocking sequence: The RSb constraint applied to a machine, which is placed immediately after another machine running under the RCb constraint, cannot make any difference in the makespan. Therefore, the authors used a new blocking sequence generated with equal probability for each machine. In the generation procedure, they paid attention not to have RSb type of machine immediately after RCb type of machine, and they stated that the last machine always has Wb type. The authors applied a scatter search for MBFSP to minimize the makespan. Besides Taillard's instances, they used VRF large benchmark instances proposed by Vallada et al. (2015). A local search based on the characteristics of different types of blockings was proposed to solve MBFSP with the makespan criterion (Riahi et al., 2019). Most recently, a multi-temperature simulated annealing algorithm is proposed to solve the MBFSP with the makespan criterion (Lin et al., 2021). For the total completion time criterion, MBFSP is considered by Cheng et al. (2020). The authors provide results for Taillard's instances.

Several heuristic algorithms were applied to solve the MBFSP, such as GA, SA, NEH-based heuristics, and constructive heuristics. However, adaptive neighborhood-based search procedures have not been applied to MBFSP before. Neighborhood search-based methods have great potential as competitive approaches for real-life scale problems. Therefore, motivated by the challenge of computational time and the problem size, an adaptive large neighborhood search (ALNS) heuristic is proposed to solve the MBFSP by minimizing the total flowtime criterion.

The main contributions in this paper are listed as follows.

- A constraint programming (CP) model to solve the MBFSP problem, to the best of the authors' knowledge, for the first time in literature.
- ALNS heuristic with four different remove and two different insert strategies as well as two different

swap operations are employed. Based on an adaptive structure, the best strategy for each instance is determined by the algorithm to find the best solution.

- To the best of the authors' knowledge, solutions for the small-size VRF benchmark instance sets (Vallada et al., 2015) are proposed for the first time in literature.

The remainder of the paper is organized as follows. The problem definition and the formulation of the CP model for the MBFSP are presented in Section 2. The proposed adaptive large neighborhood search heuristic is described in Section 3. Section 4 presents the results of the computational experiments for all presented models and algorithms. Finally, Section 5 provides conclusions and future work.

PROBLEM DEFINITION AND FORMULATION

Formulation of MBFSP has a set of jobs that are processed through a set of machines following the same order. Both machines and jobs are available at time zero, and each machine can handle one job at a time. Similarly, each job can be processed by at most one machine at a time. In MBFSP, there are several blocking types, and each machine can have different blocking constraints. Those types can be classified under four definitions: Without blocking (Wb), release when starting blocking (RSb), and two types of release when completing blocking (RCb, RCb*).

In the formulation of MBFSP, different types of blocking constraints of the machines are regarded to minimize the total flow time of the jobs. In the light of this objective, a constraint programming (CP) model is developed. The sets and the parameters used by the model are presented in Table 1.

The model has a set of jobs and machines, as well as processing times of each job on each machine. Those sets and parameters are standard in all flowshop problems. Different than the other problems, MBFSP has a blocking type for each machine represented by b_{lk} parameter. In b_{lk} , the index l takes values like 0, 1, 2, and 3, and those integer numbers represent Wb, RSb, RCb*, and RCb constraints, respectively. For example, $b_{2,1} = 1$ means that machine 1 applies a blocking type of RCb*. The following sub-section explains the CP model.

Constraint Programming Model

The CP, which is a declarative method, depends on the constraints. It uses constraints to infer new constraints in order to solve a problem. Rather than the solution methodology, the problem to be solved is more important. It has several advantages, such as having a compact model compared to MILP and adaptable to meet new requirements compared to typical procedural programs. Also, using the logical rules and the constraints, it becomes easier to prove the correctness of the models. The expanded search space and the advanced relaxation techniques of the CP approaches make it promising, but the applications of the CP are limited. Although, recent works about scheduling in real scenarios are still

Table 1 Problem Notation

Sets	
M	Set of machines $\{1, 2, \dots, m\}$
N	Set of jobs $\{1, 2, \dots, n\}$
Parameters	
p_{ik}	Processing time of job i on machine k
b_{lk}	$\begin{cases} 1, & \text{if blocking type } l \text{ is applied at machine } k \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}$

Table 2 CP Decision Variables

x_{ik}^{CP}	Interval variable for job i , processed by machine k with duration p_{ik}
z_i	Interval variable for job i
seq_k	Sequence variable for machine k , which is defined over a set of interval variables x_{ik}^{CP}

concentrating on MILP as a tool of choice (Fuchigami & Rangel, 2018), even if CP seems better suited for scheduling problems, especially for large-scale instances (Ku & Beck, 2016).

CP model is developed for MBFSP for the first time in literature. The decision variables include interval and sequence variables and are defined in Table 2. The CP model has two sets of interval variables, and both have a start, a duration, and an end. To define the domain of each job and to represent the process of each job on each machine, two different interval variables are introduced. Since each machine processes all the jobs, an interval variable of a job on any machine is not an optional variable. In other words, the interval variable always presents in the solution. Also, sequence variables are defined for each machine to represent the set of interval variables.

Therefore, the jobs are assigned to the machines respecting their processing times in the definition

step. The objective function and the constraints of the CP model are given and explained as follows.

Objective Function

$$\text{Minimize } \sum_{i \in N} \text{end}(x_{im}^{CP}) \tag{1}$$

Constraints

$$\text{endBeforeStart}(x_{i,k-1}^{CP}, x_{ik}^{CP}) \tag{2}$$

$$\forall i \in N, k \in M | k > 1$$

$$\begin{aligned} &(\text{endOfPre}(seq_k, x_{i,k}^{CP})b_{1k}) + \\ &(\text{startOfPre}(seq_{k+1}, x_{i,k+1}^{CP})b_{2k}) + \\ &(\text{endOfPre}(seq_{k+1}, x_{i,k+1}^{CP})b_{3k}) + \\ &(\text{startOfPre}(seq_{k+2}, x_{i,k+2}^{CP})b_{4k}) \leq \\ &\text{startOf}(x_{i,k}^{CP}) \quad \forall i \in N, k \in M | k < m - 1 \end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned} &(\text{endOfPre}(seq_{m-1}, x_{i,m-1}^{CP})b_{1,m-1}) + \\ &(\text{startOfPre}(seq_m, x_{i,m}^{CP})b_{2,m-1}) + \\ &(\text{endOfPre}(seq_m, x_{i,m}^{CP})b_{3,m-1}) \leq \\ &\text{startOf}(x_{i,m-1}^{CP}) \quad \forall i \in N \end{aligned} \tag{4}$$

$$\text{noOverlap}(s_k) \quad \forall k \in M \tag{5}$$

$$\text{SameSequence}(s_1, s_k) \quad \forall k \in M | k > 1 \tag{6}$$

In the objective function (1), the CP model minimizes total completion time by calculating the total end time of the jobs on the last machine m . Constraint set (2) ensures that each job is processed through the machines respectively. First, their process should be completed on the first machine, and then the job can proceed to the next machine. Constraint sets (3) indicate the RSb, RCb*, and RCb type of blocking constraints on the corresponding machines. The first part of the constraint set is employed when the machine does not have any blocking constraints. Therefore, when the operation of the previous job is completed, the next job can start its operation. If the machine works as RSb, then the second part of Constraint set (3) ensures that a job cannot start its process unless the preceding job starts its operation on the successive machine. The third part of the same constraint provides that a job can start its operation on the machine after its preceding job completes its operation on the succeeding machine. This situation is valid for the machines that work with RCb* type. The last part of the constraint set is similar to the previous part, but it ensures that the preceding job leaves the succeeding machine. Therefore, in order to provide RCb type of constraint, the start of a job interval on machine k is related to the start of the preceding job interval on machine $k + 2$. Constraint set (4) is warren for the last machine to ensure the different blocking constraints on the last machine. Constraint set (5) states that the job interval variables

on each machine should not be overlapped. In other words, each machine can process one job at a time. Finally, Constraint set (6) provides that the processing order of the jobs on each machine must be the same.

ADAPTIVE HEURISTIC APPROACH

The ALNS heuristic is proposed as an extension of the Large Neighborhood Search (LNS) heuristic, which is first suggested in Shaw (1998). The ALNS heuristic uses the same logic with LNS but employs the remove and insertion methods adaptively. The removal and insertion methods are chosen according to the algorithm's performance during the same search. This study employs the ALNS heuristic, developed by Pisinger & Ropke (2007) for the vehicle routing problem. The ALNS heuristic is modified and applied to the scheduling problem in the thesis of Kizilay (2018).

Initialization

ALNS heuristic is a population-based algorithm and includes several neighboring strategies in an adaptive manner. In this study, the initial sequence of the jobs is generated randomly for each individual in the population, except the four of them. Those four sequences are generated according to the following rules. For all the jobs:

- R1: Increasing order of total process times on all the machines.
- R2: Decreasing order of total process times on all the machines.
- R3: Increasing order of total process times on the machines with RCb or RCb* blocking types plus the process times on the succeeding machine.
- R4: Decreasing order of total process times on the machines with RCb or RCb* blocking types plus the process times on the succeeding machine.

The first rule is based on the shortest processing time (SPT), while the second rule is based on the longest processing time (LPT). The problem-related properties inspire the remaining rules. Once the initial sequence is generated, the NEH heuristic is applied to the individual as a constructive heuristic to start with a good solution, then ALNS is applied to this individual. In our problem, NEH is applied to an individual after generating the initial sequence.

During ALNS, several removals, insertion, and swap methods are employed in the same search. ALNS is applied many times to an individual to determine the weights of the removal, insert and swap

move types and thus provides an adaptive search scheme. If the new solution obtained by ALNS is better than the current solution, it replaces the current solution, and the weights of the remove-insert-swap methods are updated accordingly. Otherwise, an SA-based acceptance criterion is employed to accept the new solution to escape local minima. The following procedure presents the general solution scheme.

General Solution Procedure

for $i=1$ to NP (number of population)
 π_i : Sequence created respecting $R_i|i=\{1,2,3,4\}$
 π_i : Random sequence of population $i|i>4$
 $\pi_i = NEH(\pi_i)$
while not Termination Criterion
 $\pi_i = ALNS(\pi_i)$
 if $(f(\pi_i) < f(\pi_{best}))$ update π_{best}
end while
end for

Neighborhood Strategies

The neighborhood strategies include three different removal, four different insertions, and two different swap strategies. ALNS chooses these strategies in an iteration respecting their weights.

First, the algorithm selects a swap or removal method applying a roulette wheel selection. If ALNS chooses one of the swap moves concerning their weights, applies it to the current individual, and obtains the new solution. On the other hand, if ALNS selects a removal strategy, it disrupts the current solution by removing some jobs. Hence, ALNS has to choose one of the four insertion strategies to construct a new solution. The insertion strategy selection depends on the applied removal method and a roulette wheel selection considering insertion weights.

Random removal

The random removal algorithm randomly selects q jobs from the current sequence π and removes these jobs. The predetermined removal size of the ALNS specifies the number of selected jobs (q).

Random block removal

Random block removal selects q consecutive jobs (a block of jobs) randomly and removes the chosen block from the current sequence π . This procedure is inspired by the block insertion heuristic (BIH) in Tasgetiren et al. (2016).

Blocking-idle time removal

The blocking-idle time removal algorithm chooses q jobs that cause the most considerable

blocking or idle time on the machines and removes them from the current sequence π .

One of the removal strategies is applied, and the removed jobs are collected in a sequence $\pi_{removed}$, and the remaining partial sequence is represented by $\pi_{partial}$. After removing jobs from the current sequence, The ALNS applies one of the insertion strategies to insert the jobs included in $\pi_{removed}$ into the partial sequence $\pi_{partial}$. If ALNS uses a random block removal, then it should apply random block insertion or best block insertion regarding the weights. If ALNS employs other removals, then it should apply random or best insertion.

Random insertion

Random insertion algorithm randomly selects q positions in partial sequence $\pi_{partial}$ and inserts the removed jobs collected in $\pi_{removed}$ to the selected positions, one by one.

Best insertion

Best insertion chooses the jobs one by one from the set of $\pi_{removed}$. It searches all possible positions of partial sequence $\pi_{partial}$ to insert the chosen job into the best position in terms of the objective function. The algorithm applies the same procedure until all the jobs are selected from the removed sequence and inserted into the partial sequence.

Random block insertion

Random block insertion randomly chooses a location in partial sequence $\pi_{partial}$ and inserts removed a block of jobs to the chosen location.

Best Block Insertion

The best block insertion takes all removed jobs from $\pi_{removed}$ as a block and searches all possible positions at partial sequence $\pi_{partial}$ to insert the block.

Swap move

In swap move, two jobs are selected randomly from sequence π , and their positions are exchanged.

Iterative Swap Move

Iterative swap move randomly chooses and exchanges two jobs in the sequence π , q times, which is equal to the remove size.

Acceptance Criterion and the Adaptive Weight Adjustment Procedure

In the acceptance criterion step, if a new sequence has a smaller objective function value than the current sequence, the new is accepted as the current sequence. If the new sequence is worse than the current sequence, then a simple SA type of acceptance criterion is used with constant

temperature (Osman & Potts, 1989) to determine if the new worse sequence is accepted or not. The following algorithm shows the general procedure of the ALNS heuristic with the SA acceptance criterion.

ALNS Procedure

θ_j : how many times the strategy j is selected: $j=\{r,s,i\}$

w_j : weight of the strategy j in the roulette wheel.

while not Termination Criterion

Choose a removal r or swap s strategy by roulette wheel selection

If removal strategy r

π_{partial} = Apply chosen removal strategy r to current sequence π

$\theta_r = \theta_r + 1$

Choose an insertion strategy i by roulette wheel selection w.r.t. applied removal (block or not)

π_{new} = Apply the insertion strategy i to partial sequence π_{partial}

$\theta_i = \theta_i + 1$

Else if swap strategy s

π_{new} = Apply chosen swap strategy s to current sequence π

$\theta_s = \theta_s + 1$

end if

If ($f(\pi_{\text{new}}) < f(\pi)$)

$\pi = \pi_{\text{new}}$

If ($f(\pi_{\text{new}}) < f(\pi_{\text{best}})$)

$\pi_{\text{best}} = \pi_{\text{new}}$

$\varepsilon_j = \varepsilon_j + \sigma_1$

Else

$\varepsilon_j = \varepsilon_j + \sigma_2$

end if

end if

$\rho = e^{-(f(\pi_{\text{new}})-f(\pi))/T}$

Generate a random number $a \in [0,1]$

If ($a < \rho$)

$\pi = \pi_{\text{new}}$

$\varepsilon_j = \varepsilon_j + \sigma_3$

end if

Update Procedure

$w_j = w_j(1 - \text{rate}) + (\text{rate})\varepsilon_j/\theta_j$

end while

In the procedure, π , π_{new} , and π_{best} represent the current, new, and the best schedule at each iteration, where $f(\pi)$, $f(\pi_{\text{new}})$, and $f(\pi_{\text{best}})$ denotes their total flow time values, respectively. The algorithm always accepts the new solution as the incumbent if $f(\pi_{\text{new}}) < f(\pi)$, and always accepts the new solution as the

global best if $f(\pi_{\text{new}}) < f(\pi_{\text{best}})$. It also accepts the new solution as the incumbent solution with probability $e^{-(f(\pi_{\text{new}})-f(\pi))/T}$ to provide diversification by giving a chance to the worse schedules.

The ALNS heuristic updates the weights of the removal, insertion, and swap methods in each iteration by considering the weights of the previous iteration and the current score information, as shown in the following equation: $w_j = w_j(1 - \text{rate}) + \varepsilon_j/\theta_j(\text{rate})$. In this equation, w_j represents the weight of applied strategy j at each iteration, and rate represents the roulette wheel rate of using the previous weight and the current score information, where $0 \leq \text{rate} \leq 1$. The parameter ε_j represents the score of strategy j . The score is increased by σ_1 if the used strategy finds the new global best solution, by σ_2 if it finds the new current best solution, or by σ_3 if the solution is worse than the current but accepted. The parameter θ_j represents the number of times that strategy j is used. Parameter θ_j gives a chance to the other algorithms which are not used before.

RESULTS AND DISCUSSION

The performance of the ALNS algorithm is compared with the mixed-integer linear programming (MILP) and CP models. The MILP model for MBFSP is presented in Riahi et al. (2019). We used a similar model but eliminated a decision variable representing the start time of the jobs on the machines to simplify the model. Therefore, our proposed MILP model employs the same calculations by only considering the completion time of the jobs on the machines.

The MILP and CP models for the MBFSP were coded in OPL and run on the IBM ILOG CPLEX 12.10 software suite, while the ALNS algorithm was coded in C++ and run on the Eclipse IDE 4.15.0. All results were obtained on an Intel Core i7 with 8 GB RAM. The benchmark suite of the VRF data set (Vallada et al., 2015) is used to measure the performance of the MILP, CP models, and ALNS heuristic. Blocking sequences of the machines are generated by Riahi et al. (2017) for only the VRF large instance sets. The authors give each blocking type an equal probability for each machine but avoid scenarios where one machine running under RSb follows another machine running under RCb. According to the authors, this avoided scenario cannot make any difference in the makespan (Riahi et

al., 2017). When RCb is applied to a machine k , the RSb condition is always satisfied by machine $k + 1$, automatically. Therefore, this scenario also does not make any difference for the total flowtime criterion. Moreover, because the last machine does not have any following machine, the last machine always operates under Wb constraint. Respecting all those rules, we generated the blocking types of each machine for the VRF-small instances.s

The VRF instances have 240 small instances with variable $n \times m$ combinations. There are $n \in \{20,30,40,50,60\}$ jobs each with $m \in \{5,10,15,20\}$ machines. Each $n \times m$ combination has ten different instances. MILP and CP models are employed for only small-sized instances due to the computational complexity of the problem. They were given 3600 seconds time limit.

The VRF large instances also have 240 test cases with variable $n \times m$ combinations. There are $n \in \{100,200,300,400,500,600,700,800\}$ jobs each with $m \in \{20,40,60\}$ machines. Each $n \times m$ combination has ten different instances. In order to obtain the solutions for the large data sets, the developed ALNS heuristic is employed, and its run time is limited to $\tau \times n \times m$ milliseconds for each instance. In order to see the effects of the time limit (τ) and the remove size (q), we obtained all the results for four different variants of ALNS:

- ALNS₁: ALNS with constant remove size, where $q = 3$, and $\tau = 30$
- ALNS₂: ALNS with variable remove size, where $q = n * 0.10$, and $\tau = 30$
- ALNS₃: ALNS with constant remove size, where $q = 3$, and $\tau = 60$
- ALNS₄: ALNS with variable remove size, where $q = n * 0.10$, and $\tau = 60$

All the ALNS algorithms applied five replications for each instance. The rest of the parameters for the algorithm is given in Table 3.

This study presents all the results of the models and the algorithms by calculating their relative percentage deviations (RPD): $RPD = 100 * (F_{some} - F_{best}) / F_{best}$, where F_{some} is the obtained objective value of the models or the algorithms and F_{best} is the minimum objective among all the models and the algorithms.

The computational results section is divided into two parts. In the first part, the proposed two versions of

the ALNS algorithms: ALNS₁ and ALNS₂, the CP approach, and the MILP, are compared for the small-size problems. Second, the results of four versions of the ALNS method are discussed in terms of solution quality for large-size problems.

Table 4 demonstrates the summary result of all the obtained solutions of the CP, MILP models, and ALNS algorithms. MILP can reach an optimal solution faster than the CP model for small-size problems. The MILP model provides 82 optimal solutions, while the CP, ALNS₁, and ALNS₂ ensure 14, 72, and 71 optimal solutions, respectively, out of 240 solutions. However, the ALNS algorithms outperform the CP and MILP models in terms of the number of best solutions, average relative percentage deviation (ARPD), average objective value, and computational time. The heuristic algorithms find nearly twice the number of best results than the MILP and the CP model for the small-size problems.

Furthermore, the ARPDs of the heuristic algorithms are approximately 0.1% for the problem. The detail of the RPD result of each technique is given in Figure 1. The RPD values of the CP and MILP model become higher when the problem size increases, but the proposed heuristic algorithms are not affected. In other words, it is clearly seen that the heuristic algorithms show respectable performance for small-size problems.

Table 5 summarizes the results of ALNS algorithms for the large-size problems. The four versions of the ALNS algorithms are reported in this table. According to Table 5, ALNS-4 dominates other versions in terms of # of best, ARPD, Max RPD, and average objective values for all problems. Furthermore, it is clearly seen that constant removal size ($q = 3$) indicates better performance. Also, increasing the time limit helps to find a better solution.

Table 3 Parameters of the ALNS algorithms

$P_{size}=20$	The population size of the algorithms
$rate=0.2$	Roulette wheel rate
$\sigma_1=10$	Global best solution score
$\sigma_2=7$	Current best solution score
$\sigma_3=3$	SA type of acceptance score
$T=100$	Temperature value of SA

Table 4. Comparisons of the algorithms for the small-size problem

Methods	# of Optimal	# of Best	ARPD	Avg. Obj.	Avg. CPU (s)	Max. CPU (s)
CP	14	48	1.4	92979.4	3515	3600
MILP	82	95	0.7	92290.6	2516	3600
ALNS ₁	71	162	0.1	91244.1	<u>30nm</u> 1000	<u>30nm</u> 1000
ALNS ₂	70	153	0.1	91240.5	<u>30nm</u> 1000	<u>30nm</u> 1000

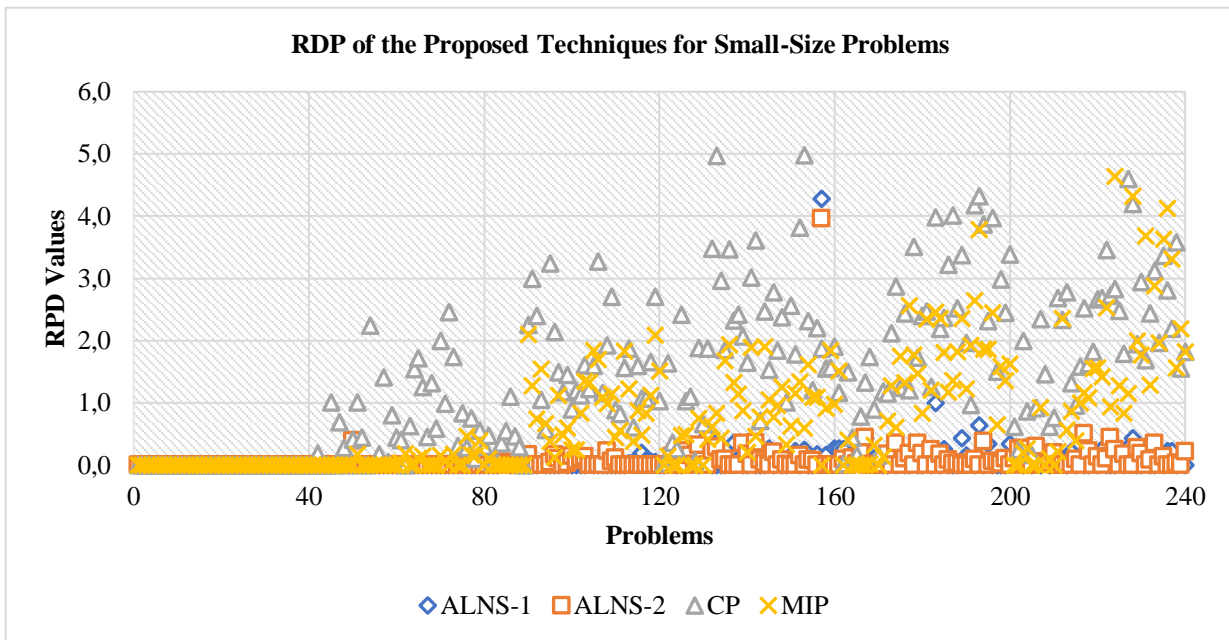


Figure 1 RPD values of each technique for the small-size problems

The detailed RPD values of each version are shown in Figure 2. It is illustrated that ALNS₄ provides an obviously small RPD value for each problem. Significantly, the difference of RPD value

between the ALNS₄ and others is larger when the problem sizes are relatively small. Overall, the proposed ALNS algorithm can provide an effective solution for the considered problem.

Table 5 Comparisons of the algorithms for the large-size problems

	# of Best	ARPD	Max RPD	Avg. Obj.
ALNS ₁	29	0.24	1.14	15777993.2
ALNS ₂	47	0.15	0.75	15775594.1
ALNS ₃	36	0.19	0.94	15776272.3
ALNS ₄	128	0.05	0.37	15768970.5

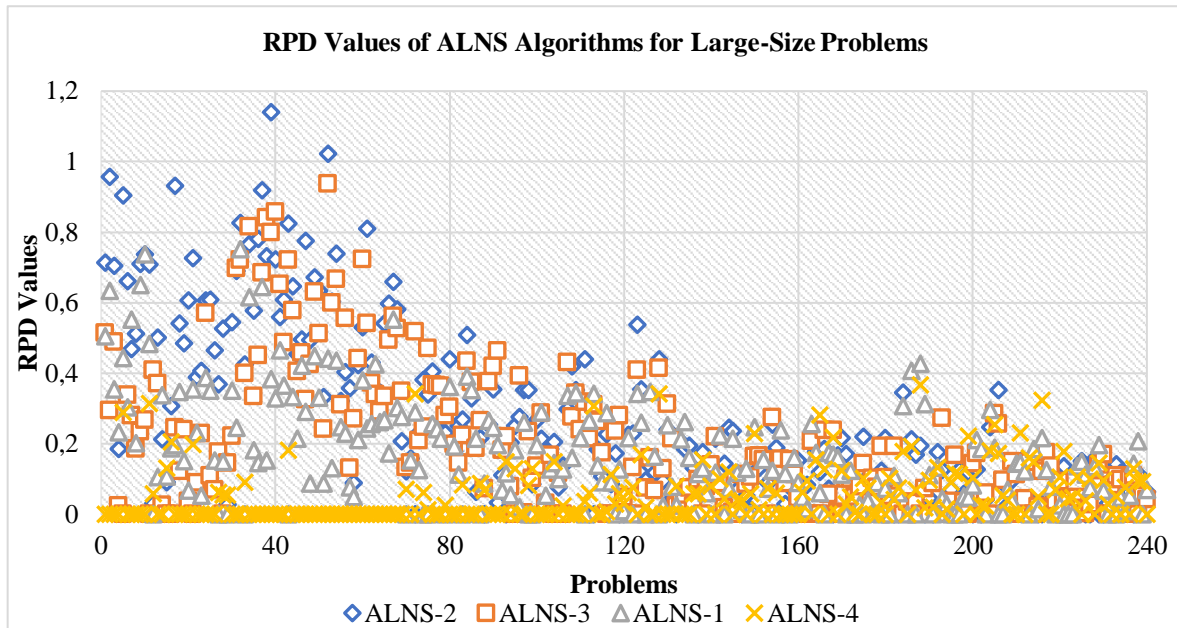


Figure 2 RPD values of each technique for the large-size problems

CONCLUSION

Contrary to traditional permutation flowshop scheduling problems, different buffer spaces and blocking conditions may be available in a real industrial case like the aerospace industry and other sectors processing industrial waste. This situation emerges a new problem type called mixed-blocking permutation flowshop. Four different blocking types, which are the classical blocking variant (RSb), two types of releasing when completing blocking on the next machine (RCb*, RCb), and no blocking (Wb), are considered in this study. A novel CP model and ALNS algorithms are proposed to solve the small and large-size problems. The performance of the models and the algorithms are tested on the well-known VRF data sets. Blocking constraints of the machines are produced for the small VRF instances respecting the same generation procedure with the literature. According to computational results, the proposed techniques ensure an effective solution to the problem.

As far as the managerial impacts of this study are concerned, MBPF problem is relatively new problem in the literature. However, many applications of this problem are available in the real industry. The study provides managers an efficient total completion time value to ensure customer satisfaction and machine utilization. For companies, better solutions to the

scheduling problems mean shorter completion times for their customers and high utilization for the machines or a combination thereof. Both effects can save a lot of money, which is ultimately the driving motivation of any company. Because of that, companies invest a substantial part of their budget in modern software systems to find such solutions.

Two limitations of the study are listed below. (i) The proposed heuristic algorithm is not compared with different algorithm because the aim of the study is to show effective strategies to solve the problem. Therefore, it may be a limitation because of the lacking in innovation. (ii) The proposed model and algorithm cannot work under uncertainty.

Future research should be extended with sequence-dependent setup time and integrated with supply chain methodology.

CONFLICT OF INTEREST

The Author report no conflict of interest relevant to this article

RESEARCH AND PUBLICATION ETHICS STATEMENT

The author declares that this study complies with research and publication ethics.

REFERENCES

Blazewicz, J., H. Ecker, K., Pesch, E., Schmidt, G., &

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.911146


- Węglarz, J. (2007). Handbook on scheduling. From theory to applications. *International Handbook on Information Systems*. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-32220-7>
- Caraffa, V., Ianes, S., P. Bagchi, T., & Sriskandarajah, C. (2001). Minimizing makespan in a blocking flowshop using genetic algorithms. *International Journal of Production Economics*, 70(2), 101–115. [https://doi.org/10.1016/S0925-5273\(99\)00104-8](https://doi.org/10.1016/S0925-5273(99)00104-8)
- Cheng, C.-Y., Lin, S.-W., Pourhejazy, P., Ying, K.-C., & Zheng, J.-W. (2020). Minimizing Total Completion Time in Mixed-Blocking Permutation Flowshops. *IEEE Access*, 8, 142065–142075. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.3014106>
- Fuchigami, H., & Rangel, S. (2018). A survey of case studies in production scheduling: Analysis and perspectives. *Journal of Computational Science*, 25. <https://doi.org/10.1016/j.jocs.2017.06.004>
- Grabowski, Jozef, & Pempera, J. (2000). Sequencing of jobs in some production system. *European Journal of Operational Research*, 125(3), 535–550. [https://doi.org/10.1016/S0377-2217\(99\)00224-6](https://doi.org/10.1016/S0377-2217(99)00224-6)
- Grabowski, Józef, & Pempera, J. (2007). The permutation flow shop problem with blocking. A tabu search approach. *Omega*, 35(3), 302–311. <https://doi.org/10.1016/J.OMEGA.2005.07.004>
- Graham, R. L., Lawler, E. L., Lenstra, J. K., & Kan, A. H. G. R. (1979). Optimization and Approximation in Deterministic Sequencing and Scheduling: a Survey. *Annals of Discrete Mathematics*, 5, 287–326. [https://doi.org/10.1016/S0167-5060\(08\)70356-X](https://doi.org/10.1016/S0167-5060(08)70356-X)
- Hall, N. G., & Sriskandarajah, C. (1996). A Survey of Machine Scheduling Problems with Blocking and No-Wait in Process. *Oper. Res.*, 44(3), 510–525. <https://doi.org/10.1287/opre.44.3.510>
- Hall, N., & Sriskandarajah, C. (2000). Minimizing Cycle Time in a Blocking Flowshop. *Operations Research*, 48, 177–180. <https://doi.org/10.1287/opre.48.1.177.12451>
- Johnson, S. M. (1954). Optimal Two and Three Stage Production Schedules With Set-Up Time Included. *Naval Research Logistics Quarterly*, 1, 61–68. <https://doi.org/10.1002/nav.3800010110>
- Khorramzadeh, M., & Riahi, V. (2015). A Bee Colony Optimization Approach for Mixed Blocking Constraints Flow Shop Scheduling Problems. *Mathematical Problems in Engineering*, 2015, 612604. <https://doi.org/10.1155/2015/612604>
- Kizilay, D. (2018). *Integrating the Optimization of Quay and Yard Operations in Container Terminals*. Yasar University.
- Kizilay, D., Eliyi, D. T., & Van Hentenryck, P. (2018). Constraint and Mathematical Programming Models for Integrated Port Container Terminal Operations. In W.-J. van Hoeve (Ed.), *Integration of Constraint Programming, Artificial Intelligence, and Operations Research* (pp. 344–360). Springer International Publishing.
- Ku, W.-Y., & Beck, J. C. (2016). Mixed Integer Programming models for job shop scheduling: A computational analysis. *Computers & Operations Research*, 73, 165–173. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cor.2016.04.006>
- Lin, S. W., Cheng, C. Y., Pourhejazy, P., & Ying, K. C. (2021). Multi-temperature simulated annealing for optimizing mixed-blocking permutation flowshop scheduling problems. *Expert Systems with Applications*, 165, 113837. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2020.113837>
- Martinez, S., Dauzère-Pérès, S., Guéret, C., Mati, Y., & Sauer, N. (2006). Complexity of flowshop scheduling problems with a new blocking constraint. *European Journal of Operational Research*, 169(3), 855–864. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ejor.2004.08.046>
- Mccormick, S., Pinedo, M., J. Shenker, S., & Wolf, B. (1989). Sequencing in an Assembly Line With Blocking to Minimize Cycle Time. *Operations Research*, 37, 925–935. <https://doi.org/10.1287/opre.37.6.925>
- Nawaz, M., Ensore, E. E., & Ham, I. (1983). A heuristic algorithm for the m-machine, n-job flow-shop sequencing problem. *Omega*, 11(1), 91–95. [https://doi.org/10.1016/0305-0483\(83\)90088-9](https://doi.org/10.1016/0305-0483(83)90088-9)
- Newton, M. A. H., Riahi, V., Su, K., & Sattar, A. (2019). Scheduling blocking flowshops with setup times via constraint guided and accelerated local search. *Computers & Operations Research*, 109, 64–76. <https://doi.org/10.1016/J.COR.2019.04.024>
- Osman, I., & Potts, C. (1989). Simulated annealing for permutation flow-shop scheduling. *Omega*, 17(6), 551–557. [https://doi.org/10.1016/0305-0483\(89\)90059-5](https://doi.org/10.1016/0305-0483(89)90059-5)
- Pan, Q.-K., & Ruiz, R. (2012). An estimation of distribution algorithm for lot-streaming flow shop problems with setup times. *Omega*, 40(2), 166–180. <https://doi.org/10.1016/J.OMEGA.2011.05.002>
- Pisinger, D., & Ropke, S. (2007). A general heuristic for vehicle routing problems. *Computers & Operations Research*, 34(8), 2403–2435. <https://doi.org/10.1016/J.COR.2005.09.012>
- Qian, B., Wang, L., Huang, D., Wang, W., & Wang, X. (2009). An effective hybrid DE-based algorithm for multi-objective flow shop scheduling with limited buffers. *Computers & Operations Research*, 36(1), 209–233. <https://doi.org/10.1016/J.COR.2007.08.007>
- Riahi, V., Khorramzadeh, M., Hakim Newton, M. A., & Sattar, A. (2017). Scatter search for mixed blocking flowshop scheduling. *Expert Systems with*

- Applications, 79, 20–32.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eswa.2017.02.027>
- Riahi, V., Newton, M. A. H., Su, K., & Sattar, A. (2019). Constraint guided accelerated search for mixed blocking permutation flowshop scheduling. *Computers & Operations Research*, 102, 102–120.
<https://doi.org/10.1016/J.COR.2018.10.003>
- Ronconi, D P, & Armentano, V. A. (2001). Lower bounding schemes for flowshops with blocking in-process. *Journal of the Operational Research Society*, 52(11), 1289–1297.
<https://doi.org/10.1057/palgrave.jors.2601220>
- Ronconi, Débora P. (2004). A note on constructive heuristics for the flowshop problem with blocking. *International Journal of Production Economics*, 87(1), 39–48. [https://doi.org/10.1016/S0925-5273\(03\)00065-3](https://doi.org/10.1016/S0925-5273(03)00065-3)
- Ruiz-Torres, A. J., Ho, J. C., & Ablanedo-Rosas, J. H. (2011). Makespan and workstation utilization minimization in a flowshop with operations flexibility. *Omega*, 39(3), 273–282.
<https://doi.org/10.1016/J.OMEGA.2010.07.004>
- Sawik, T. (1995). Scheduling flexible flow lines with no in-process buffers. *International Journal of Production Research - INT J PROD RES*, 33, 1357–1367. <https://doi.org/10.1080/00207549508930214>
- Sawik, T. J. (1993). A scheduling algorithm for flexible flow lines with limited intermediate buffers. *Applied Stochastic Models and Data Analysis*, 9, 127–138.
- Shaw, P. (1998). Using Constraint Programming and Local Search Methods to Solve Vehicle Routing Problems. In M. Maher & J.-F. Puget (Eds.), *Principles and Practice of Constraint Programming --- CP98* (pp. 417–431). Springer Berlin Heidelberg.
- Taillard, E. (1993). Benchmarks for basic scheduling problems. *European Journal of Operational Research*, 64(2), 278–285.
[https://doi.org/10.1016/0377-2217\(93\)90182-M](https://doi.org/10.1016/0377-2217(93)90182-M)
- Tasgetiren, M. F., Kizilay, D., Pan, Q.-K., & Suganthan, P. N. (2017). Iterated greedy algorithms for the blocking flowshop scheduling problem with makespan criterion. *Computers and Operations Research*, 77.
<https://doi.org/10.1016/j.cor.2016.07.002>
- Tasgetiren, M. F., Pan, Q.-K., Kizilay, D., & Gao, K. (2016). A Variable Block Insertion Heuristic for the Blocking Flowshop Scheduling Problem with Total Flowtime Criterion. *Algorithms*, 9(4).
<https://doi.org/10.3390/a9040071>
- Tasgetiren, M. F., Pan, Q.-K., Kizilay, D., & Suer, G. (2015). A populated local search with differential evolution for blocking flowshop scheduling problem. *2015 IEEE Congress on Evolutionary Computation, CEC 2015 - Proceedings*.
<https://doi.org/10.1109/CEC.2015.7257235>
- Trabelsi, W, Sauvey, C., & Sauer, N. (2011). Complexity and Mathematical Model for Flowshop Problem Subject to Different Types of Blocking Constraint. *IFAC Proceedings Volumes*, 44(1), 8183–8188.
<https://doi.org/https://doi.org/10.3182/20110828-6-IT-1002.01887>
- Trabelsi, Wajdi, Sauvey, C., & Sauer, N. (2010). *Heuristic methods for problems with blocking constraints solving jobshop scheduling*.
- Trabelsi, Wajdi, Sauvey, C., & Sauer, N. (2012). Heuristics and metaheuristics for mixed blocking constraints flowshop scheduling problems. *Computers & Operations Research*, 39(11), 2520–2527.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cor.2011.12.022>
- Vallada, E., & Ruiz, R. (2010). Genetic algorithms with path relinking for the minimum tardiness permutation flowshop problem. *Omega*, 38(1–2), 57–67.
<https://doi.org/10.1016/J.OMEGA.2009.04.002>
- Vallada, E., Ruiz, R., & Framinan, J. M. (2015). New hard benchmark for flowshop scheduling problems minimising makespan. *European Journal of Operational Research*, 240(3), 666–677.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ejor.2014.07.033>
- Zhang, G., Xing, K., & Cao, F. (2018). Discrete differential evolution algorithm for distributed blocking flowshop scheduling with makespan criterion. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 76, 96–107.
<https://doi.org/10.1016/J.ENGAPPAL.2018.09.005>

A Quantitative Occupational Risk Assessment Methodology Based on TOPSIS-Sort with its Application in Aluminum Extrusion Industry

Muhammet Gül

Munzur University, Faculty of Health Sciences, Department of Emergency Aid and Disaster Management, Tunceli, Turkey

muhammetgul@munzur.edu.tr 

Received date: 27.05.2021, Accepted date: 06.06.2021

Abstract

The metal products industry, including the aluminum extrusion industry, is one of the sectors with high risk in terms of occupational health and safety (OHS). Considering this fact and the increasing trend of occupational accidents in the sector, the need to enhance occupational safety becomes clear. Therefore, this study proposes a quantitative occupational risk assessment by a sorting-based technique for order performance by similarity to ideal solution (TOPSIS-Sort) methodology to manage risks in the aluminum extrusion industry. A sorting-based methodology is proposed since the necessity of making a risk classification according to the obtained risk value, which is an important process in risk assessment. The methodology has been demonstrated by evaluating 28 potential hazards under three risk parameters (probability, severity and frequency). The assessed hazards are divided into five risk clusters (Very high risk, High risk, Substantial risk, Possible risk, and Risk) and control measures that will initiate the reduction of risks have been determined. Results of the study show that while one hazard has been placed in the *Very high risk* cluster, 3 in the *High risk* cluster, 23 in the *Substantial risk* cluster and one in the *Possible risk* cluster.

Keywords: aluminum extrusion, quantitative occupational risk assessment, TOPSIS-Sort

TOPSIS-Sort Temelli Nicel Bir Mesleki Risk Değerlendirme Metodolojisi ve Alüminyum Ekstrüzyon Endüstrisinde Uygulanması

Öz

Alüminyum ekstrüzyon üretimini de kapsayan metal ürünleri sektörü, iş sağlığı ve güvenliği (İSG) açısından yüksek risk taşıyan sektörlerden biridir. Bu durum ve sektördeki iş kazalarının artış eğilimi göz önüne alındığında, iş güvenliğinin artırılması ihtiyacı ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, bu çalışma, alüminyum ekstrüzyon endüstrisindeki riskleri yönetmek için kümeleme temelli bir TOPSIS yaklaşımı (TOPSIS-Sort) ile nicel bir mesleki risk değerlendirmesi önermektedir. Risk değerlendirmesinde önemli bir süreç olan elde edilen risk değerine göre risk sınıflandırmasının gerekliliği nedeniyle sıralamaya dayalı bir metodoloji önerilmiştir. Metodolojinin uygulanabilirliği, 28 potansiyel tehlikenin üç risk parametresi (olasılık, ciddiyet ve sıklık) altında değerlendirilmesiyle gösterilmiştir. Değerlendirilen tehlikeler beş risk kümesine (Çok yüksek risk, Yüksek risk, Önemli risk, Olası risk ve Risk) bölünmüş ve risklerin azaltılmasını sağlayacak kontrol önlemleri belirlenmiştir. Çalışmanın sonuçları, Çok yüksek risk kümesine bir tehlikenin, Yüksek risk kümesine 3, Önemli risk kümesine 23 ve Olası risk kümesine bir tehlike atandığını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Alüminyum ekstrüzyon, nicel iş sağlığı risk değerlendirmesi, TOPSIS-Sort

INTRODUCTION

The demand for aluminum worldwide has increased significantly in the last decade (Demirci, 2013). As a result of the increase in production on demand and the increased competition on the market, the strategies of global and local players have been the most important factor determining the market, from extraction as raw materials to their

transformation into final products. Aluminum extrusion has been used as an important production method for many years. This method can be defined as obtaining a product (pipe, bar, profile) that is quite long in its cross-section by pressing aluminum through a mold (Saha, 2000). In this method, a metal wedge is placed in a receiver sleeve, and a metal

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.943612

wedge is pressed by means of a stamp. Metal wedge is forced through a mold called matrix. Thus, production is realized by the extrusion method. There are two types of extrusion that are named as direct extrusion and indirect extrusion. To understand the trend in the aluminum production market more easily, it is necessary to look and evaluate each link of the value chain from a different perspective. The aluminum value chain includes two important links, primary and secondary. The first is bauxite which is the ore. Secondary aluminum is obtained from scrap products. According to the production methods, aluminum products are grouped as raw materials (ingots, billets) and semi-products (intermediate goods), extrusion products (aluminum profiles, bars, sheets, wire rods), flat products (plate, strip, foil), cast products and conductors. Turkey is a country whose production rate is increasing, especially in extrusion and flat products (Demirci, 2013). Along with the sector's growth, a number of occupational hazards have emerged that need to be taken into account. In order to protect employees in Turkey from hazards and associated risks, risk assessment has been made mandatory by law. According to OHS Law No. 6331, the employer is responsible for determining the OHS measures to be taken as a result of the risk assessment and providing the required personal protective equipment. In addition, it should be ensured that the necessary controls and measurements are carried out to determine the risks that employees are exposed to in the worksite environment in terms of OHS. OHS measures to be applied in the workplace, working methods and production methods should increase the level of protection of employees in terms of health and safety and be applicable at all levels of the administrative structure of the workplace. In this context, it becomes necessary to carry out a full-fledged risk assessment study to reverse the trend in occupational accidents and protect employees from the destructive consequences of the workplace, process, environment, and human-based hazards.

Many scholars have handled the OHS risk assessment issues in the aluminum industry via MCDM-based methods (Marhavilas and Koulouriotis, 2008; Aneziris et al. 2010; Gul and Guneri, 2016; Gul and Guneri, 2018). Marhavilas and Koulouriotis (2008) proposed a quantitative risk assessment technique, including the proportional and the decision matrix technique, and applied them to an aluminum extrusion industry's worksite in Greece.

Aneziris et al. (2010) studied occupational risk assessment in an aluminum plant in Northern Greece by a new risk model. Their model hierarchically evaluates occupational risks (e.g., at hazard level, activity level, job level and overall company risk level). Then, in more recent literature, Gul and Guneri (2016) benefitted from multi-criteria decision-making models in occupational risk assessment of the aluminum industry. Their first study jointly used fuzzy Analytic Hierarchy Process (FAHP) and fuzzy TOPSIS under the decision matrix risk-assessment technique, a two-dimensional risk model. They assigned weights of the risk parameters "likelihood and severity" by fuzzy AHP. Then they determined orders of priority of 23 various hazard groups by using fuzzy TOPSIS. In their second study, similar to their first study, they jointly used fuzzy AHP, and fuzzy TOPSIS under a classical risk analysis concept called proportional risk assessment. They performed a case study in the facility of a leading aluminum extrusion manufacture in Turkey. Unlike MCDM, some scholars propose models for a specific aluminum industry processes such as (Bi et al. 2021; Sanjari et al. 2021). While Bi et al. (2021) handle risk assessment of aluminum dust explosion for polishing process based on laboratory tests, Sanjari et al. (2021) evaluate the health risks resulting from occupational exposure to chemicals in an aluminum rolling mill to propose effective control measures.

When each of the abovementioned limited numbers of OHS risk assessment studies conducted in the aluminum industry are examined, it is seen that the suggested methods offer a solution in terms of expressing the risk with a numerical value. However, another important process in risk assessment is the necessity of classifying the obtained risk value (risk score) depending on the risk values of each risk in the list. This will help in responding to the questions of what kind of precautions the decision-makers should take against the quantified risk and what kind of priority should be assigned to each one. Therefore, to remedy the gap and contribute to the literature in this regard, a sorting-based TOPSIS methodology is applied to manage risks in the aluminum extrusion industry. Since the TOPSIS and its variants are frequently applied to the OHS risk assessment problems due to its ease to use and having a structure focused on proximity to the ideal solution (Gul, 2018), we used its extended version in an OHS risk assessment problem in this paper. Moreover, the use

of MCDM methods in an OHS risk assessment problem for sorting purposes also seems to contribute to the literature on its own.

MATERIAL AND METHODS

TOPSIS multi-criteria decision-making method has been initially proposed by Hwang and Yoon (1981). It is used to select the best alternative from a number of homogeneous alternatives under a certain number of decision criteria. TOPSIS, takes into account the shortest distance of the best alternative to the positive-ideal solution as well as the farthest distance to the negative ideal solution. Due to the variety and prevalence of the application area, many extensions have been proposed on the first proposed TOPSIS version and successfully hybridized with other MCDM methods (Behzadian et al. 2012).

There are three main goals in an MCDM problem (Roy, 1990; Vanderpooten, 1990; Vincke, 1992; Yoon & Hwang, 1995): (1) Choice, (2) Classification/Sorting, and (3) Ranking. Sorting problems fall under a group of methods known as classification problems. This problem is concerned with assigning a number of alternatives to a homogeneous class. Various MCDM methods have been proposed to address sorting problems (AHP-Sort, VIKOR-Sort, DEA-Sort, etc.) (Ishizaka et al. 2012; Ishizaka et al. 2018; Krejčí and Ishizaka, 2018; Demir et al. 2018; Ishizaka and López, 2019; Xu et al. 2019; Labella et al. 2021; Qin et al. 2021). Apart from the above-mentioned MCDM sorting methods, TOPSIS-Sort is initially proposed by Sabokbar et al. (2016). Then it is used by some scholars and applied to various problems (de Lima Silva and de Almeida Filho, 2020; Yamagishi and Ocampo, 2021). This study demonstrates the use of the TOPSIS-Sort approach for occupational health and safety risk assessment.

The components of the decision problem and procedural steps are as follows: h refers to alternatives (“hazards” in our problem) and ($i = 1, 2, \dots, h$). r refers to the decision criteria (“risk parameters” in our problem) and ($j = 1, 2, \dots, r$). c refers to the clusters and ($k = 1, 2, \dots, c$).

Step 1: Determine the risk parameters for the assessment of hazards in risk assessment. In many classical risk assessment concepts, these parameters are either two (for example, the matrix method has two parameters called severity and probability) or

three (for example, in Fine-Kinney there are three parameters: severity, probability and frequency; in FMEA there are three parameters: severity, probability and detectability.). A detailed explanation of the risk parameters considered in this study will be given in the “results and discussion” section.

Step 2: Provide the hazard list of the workplace.

This list includes the names of the hazards likely to occur in all indoor and outdoor areas of the workplace, the definition of the risks that will arise as a result of these hazards, and who will be affected by the emergence of hazards (employees, environment, etc.).

Step 3: Determine the weights of risk parameters.

Priority weight (w_j) indicates the level of importance determined for each risk parameter. It is a value ranging from 0-1. There are a number of subjective and objective methods in the literature to calculate this. Expert judgment, survey and analytical methods including MCDM are examples. In determining the priority weights of risk parameters, MCDM methods such as Analytical Hierarchy Process (Saaty, 1980), Analytical Network Process (Saaty, 1984), Entropy (Shannon, 1948; Zou et al., 2006), Best-Worst Method (Rezaei, 2015) can be used.

Step 4: Construct a decision matrix.

The decision matrix $X^e = (x_{ij}^e)_{h \times r}$ represents the performance score (evaluation score) of the i th hazard ($i = 1, 2, \dots, h$) on the j th risk parameter ($j = 1, 2, \dots, r$) rated by the expert (decision-maker) $e = 1, 2, \dots, E$. Here, the selection of the scale to be used while constructing the decision matrix is also an important issue. Details about the scale to be used in this study will be given in the case study section.

Step 5: Define the set of limit profiles.

It is denoted as $P = \{(p_l^1, p_u^1), (p_l^2, p_u^2), \dots, (p_l^k, p_u^k)\}$ where (p_l^1, p_u^1) , (p_l^2, p_u^2) and (p_l^k, p_u^k) are the limit profiles of clusters c_1, c_2 and c_k respectively. The upper and lower limits of cluster $k = 1, 2, \dots, c$ are denoted as p_u^k and p_l^k . It should be noted that $p_l^k = p_u^{k-1}$. Experts or decision-maker group provide these limit profiles in the context of the evaluation scale.

Step 6: Construct aggregated decision matrix. By using a weighted mean aggregation operator, the

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.943612

decision matrix $X^e = (x_{ij}^e)_{hxr}$ is transformed into $(x_{ij})_{hxr}$. Here $x_{ij} = \frac{1}{E} \sum_{e=1}^E x_{ij}^e$. When the profile values are added to the aggregated decision matrix, it is denoted as $\Lambda = (X, P) = (\lambda_{ij})_{h'xr}$. Here, $h' = h + c$.

Step 7: Normalize Λ . Using the Eq. (1) below, the Λ is normalized as $N = (\varepsilon_{ij})_{h'xr}$.

$$\varepsilon_{ij} = \left(\left(\frac{\lambda_{ij}}{\max_j \lambda_{ij}} \middle| j \in R_{benefit} \right), \left(1 - \frac{\lambda_{ij}}{\max_j \lambda_{ij}} \middle| j \in R_{cost} \right) \right) \quad (1)$$

Here, while $R_{benefit}$ refers to the set of 'maximizing' risk parameters and R_{cost} means the set of 'minimizing' risk parameters, respectively.

Step 8: Compute the normalized decision matrix. $S = (s_{ij})_{h'xr}$ refers to the normalized decision matrix and is calculated via Eq. (2).

$$s_{ij} = \frac{\varepsilon_{ij}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{h'} \varepsilon_{ij}^2}} \quad \forall i, j \quad (2)$$

Step 9: Compute the weighted normalized decision matrix. $V = (v_{ij})_{h'xr}$ refers to the normalized decision matrix and is calculated via Eq. (3).

$$v_{ij} = s_{ij} \times w_j \quad (3)$$

Step 10: Determine positive ideal and negative ideal solutions. A^+ and A^- denote the positive ideal and negative ideal solutions and are calculated as in Eqs. (4-5).

$$A^+ = \left\{ \left(\max_j v_{ij} \middle| j \in R_{benefit} \right), \left(\min_j v_{ij} \middle| j \in R_{cost} \right) \right\} = \{v_j^+ \mid j = 1, 2, \dots, r\} \quad (4)$$

$$A^- = \left\{ \left(\min_j v_{ij} \middle| j \in R_{benefit} \right), \left(\max_j v_{ij} \middle| j \in R_{cost} \right) \right\} = \{v_j^- \mid j = 1, 2, \dots, r\} \quad (5)$$

Step 11: Compute distance from positive & negative ideal solution. By using an m-dimensional Euclidean distance measure, the distances of each hazard from the positive-ideal solution ($Dist_i^+$) and the negative-ideal solution ($Dist_i^-$) are computed as in Eqs. (6-7).

$$Dist_i^+ = \sqrt{\sum_{j=1}^{h'} (v_{ij} - v_j^+)^2} \quad \forall i \quad (6)$$

$$Dist_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^{h'} (v_{ij} - v_j^-)^2} \quad \forall i \quad (7)$$

Step 12: Obtain closeness coefficient (CC) value of TOPSIS for each hazard. Using Eq. (8), CC_i of each hazard is calculated.

$$CC_i = \frac{Dist_i^-}{Dist_i^+ + Dist_i^-} \quad \forall i \quad (8)$$

Step 13: Obtain the deviation of the upper and lower limit profiles of the cluster k from the ideal solution. The values of $CC_j^{p_u^k}$ and $CC_j^{p_l^k}$ denote the deviation of the upper limit profile of the cluster k from the ideal solution and the deviation of the lower limit profile of the cluster k from the ideal solution, respectively. We compare CC_i with $CC_j^{p_u^k}$ and $CC_j^{p_l^k}$ using the Eq. (9).

The hazards with $CC_i > CC_j^{p_u^k}$ and $CC_i < CC_j^{p_l^k}$ are assigned to cluster k . In this step, all hazards are assigned to their suitable clusters.

$$CC_j^{p_l^k} < CC_i < CC_j^{p_u^k} \quad \forall i, k \quad (9)$$

The hazards with $CC_i > CC_j^{p_u^k}$ and $CC_i < CC_j^{p_l^k}$ are assigned to cluster k . In this step, all hazards are assigned to their suitable clusters.

RESULTS AND DISCUSSION

In this section, a step-by-step presentation of the application of the methodology detailed above in a facility operating in the aluminum extrusion industry has been carried out.

Step 1: Three risk parameters are considered as probability, severity, and frequency. A risk value (risk score) is calculated as a combination of these three parameters in a traditional risk analysis context. Marhavilas and Koulouriotis (2008) calculated the risk by giving a value between 1 and 10 to each parameter. Probability is defined as the likelihood of an accident or damage when the hazard occurs. Severity means the most probable result of a potential undesirable accident event, including injuries and property damages. Frequency corresponds for the exposure. It refers to the frequency of occurrence of the hazard event (Gul et al. 2021).

Step 2: Within the scope of this study, 28 hazards are evaluated. The activity areas where the hazards are emerged in the factory and their detailed descriptions are presented in Table 1.

Table 1. Hazard list

ID	Specific activity area	Hazard description
H1	Overhead cranes	Fall of material
H2	Electric board, fuse	Lack of annual periodic measurement of grounding, re-checking of internal electrical installation, panels
H3	Movable machines & machines with rotating parts	The moving and rotating parts of the machines are without protection
H4	Movable machines & machines with rotating parts	The inappropriateness of the moving and rotating parts of the machines
H5	Messy stacking	Possibility of messy stacking of materials, falling from a height
H6	Press	Possible negativities in the extrusion process
H7	Working with the compressor	Deficiencies regarding written instructions on compressor usage and periodic maintenance
H8	Tubes	Tipping of the tubes, lack of usage and storage conditions
H9	Cutting of aluminum billets	Negativities to be experienced in profile cutting
H10	Annealing and entering the billets into the mold	Negativities to be experienced in the molding process
H11	Electric panels	Be open of electric panel covers
H12	Electric panels	Hazards due to safety signs and residual current relay causes
H13	Surface coating processes	Problems to be encountered during the chemical surface coating process
H14	Chemicals	The compatibility of the chemicals used
H15	Painting	Using appropriate personal protective equipment (PPE) in the painting process
H16	Drying	Falling of hanged profiles
H17	Storage of oxygen cylinders	Storage of oil barrels near oxygen cylinders
H18	Powder	Failure to take adequate security measures against dust
H19	Training of employees	Employees' failure to receive appropriate vocational training for their job
H20	Training of employees	Employees not receiving basic OHS training
H21	Profile wrapping, packaging	Fall of material
H22	Risk analysis	Continue to work in cases where the risk analysis needs to be renewed and updated
H23	Electrical installation	Inability to reach the panels as a result of placing materials in front of the electrical panels
H24	Workplace disorder	Possibility of uneven stacking of materials, leaving them untidy and falling from height
H25	Changing cabinets	Discomfort that may occur due to the lack of hygiene conditions in the changing areas
H26	Messy stacking	Poor stacking, untidiness, Mess
H27	Use of personal protective equipment	Not using personal protective equipment
H28	Aluminum shavings	The sinking of aluminum shavings, respiratory illness

Step 3: Priority weight (w_j) vector for the three risk parameters are determined by Best-Worst Method (BWM). This is a recently suggested pair wise comparison-based MCDM method (Rezaei, 2015). It requires a lower number of comparisons compared to AHP. Also, it provides a more consistent evaluation on the judgments of experts. For this reason, we used BWM to determine the importance weights of probability, severity and frequency parameters. By using Saaty's 1-9 scale, best-to-others and other-to-worst vectors of the evaluators (OHS experts from the facility make this evaluation in a group consensus), weights of parameters are obtained as shown in Figure 1.

Step 4: The OHS experts in the observed aluminum extrusion production facility rated the hazards with respect to three risk parameters using the scales of each parameter given in Figure 2 and obtained a decision matrix. The scales for each parameter can be reached in the reference of Marhvilas and Koulouriotis (2008). While the

highest value (the grade of 10) of probability parameter refers to "Unavoidable" for the probability of an undesirable event, the lowest value (the grade of 1) indicates a meaning of "Impossible" linguistically. On the other hand, the highest and lowest values of severity parameter express "Death" and "No one human injury", respectively. The full descriptions of the scales for each parameter is also provided in Figure 2.

Step 5: In our case study, we have determined five clusters as "Risk, Possible risk, Substantial risk, High risk, Very high risk". Therefore, $P = \{(0,2), (2,3), (3,5), (5,7), (7,10)\}$. $c_1 \triangleq (0,2), c_2 \triangleq (2,3), c_3 \triangleq (3,5), c_4 \triangleq (5,7), c_5 \triangleq (7,10)$ are the limit profiles of clusters. These are determined by the OHS expert team as stated in Step 3.

Step 6: The aggregated decision matrix with limit profiles is structured in this step. It is demonstrated in Table 2. These are the average of OHS experts' ratings on each hazard with respect to three risk parameters.

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.943612

Criteria Number = 3	Criterion 1	Criterion 2	Criterion 3
Names of Criteria	Probability	Severity	Frequency
Select the Best	Severity		
Select the Worst	Frequency		
Best to Others	Probability	Severity	Frequency
Severity	2	1	3
Others to the Worst	Frequency		
Probability	2		
Severity	2		
Frequency	1		
Weights	Probability	Severity	Frequency
	0.3	0.5	0.2
Ksi*	0.1		

Figure 1. Determining weights of risk parameters via BWM

Probability	Description	Severity	Description
10	Unavoidable	10	Death
9	Almost assured	9	Permanent total inefficiency
8	Frequent	8	Permanent serious inefficiency
7	Probable	7	Permanent slight inefficiency
6	Probability slightly higher than 0.5	6	Absence from the work >3 weeks, return with health problems
5	Probability 0.5	5	Absence from the work >3 weeks, return after full recovery
4	Probability slightly lower than 0.5	4	Absence from the work >3 days & <3 weeks, return after full recovery
3	Almost improbable	3	Absence from the work <3 days, return after full recovery
2	Improbable	2	Slight injuring without absence from the work, with full recovery
1	Impossible	1	No one human injury

Frequency	Description
10	Permanent presence of damage
9	Presence of damage every 30 s
8	Presence of damage every 1 min
7	Presence of damage every 30 mins
6	Presence of damage every 1 h
5	Presence of damage every 8 h
4	Presence of damage every 1 week
3	Presence of damage every 1 month
2	Presence of damage every 1 year
1	Presence of damage every 5 years

Figure 2. Scales of each risk parameter

Table 2. The aggregated decision matrix (matrix A) with added limit profiles

Risk parameter/ Hazard	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	H13	H14	H15	H16
Probability	7	8	9	6	8	8	4	4	7	7	7	7	7	7	9	9
Severity	10	10	6	4	4	9	10	10	6	6	10	10	5	5	8	8
Frequency	2	10	3	3	3	5	1	1	3	2	1	2	3	3	1	1
Risk parameter/ Hazard	H17	H18	H19	H20	H21	H22	H23	H24	H25	H26	H27	H28	l ₁	l ₂	l ₃	l ₄
Probability	5	8	5	5	5	5	7	9	6	9	6	6	2	3	5	7
Severity	10	8	6	6	5	5	10	2	3	2	8	8	2	3	5	7
Frequency	1	1	4	4	1	2	1	3	2	3	1	1	2	3	5	7

Table 3. The normalized decision matrix (matrix *S*) with added limit profiles

Risk parameter/ Hazard	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	H13	H14	H15	H16
Probability	0.209	0.224	0.237	0.194	0.224	0.224	0.158	0.158	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.237	0.237
Severity	0.249	0.249	0.193	0.157	0.157	0.236	0.249	0.249	0.193	0.193	0.249	0.249	0.176	0.176	0.222	0.222
Frequency	0.240	0.537	0.294	0.294	0.294	0.380	0.170	0.170	0.294	0.240	0.170	0.240	0.294	0.294	0.170	0.170
Risk parameter/ Hazard	H17	H18	H19	H20	H21	H22	H23	H24	H25	H26	H27	H28	<i>l</i> ₁	<i>l</i> ₂	<i>l</i> ₃	<i>l</i> ₄
Probability	0.177	0.224	0.177	0.177	0.177	0.177	0.209	0.237	0.194	0.237	0.194	0.194	0.112	0.137	0.177	0.209
Severity	0.249	0.222	0.193	0.193	0.176	0.176	0.249	0.111	0.136	0.111	0.222	0.222	0.111	0.136	0.176	0.208
Frequency	0.170	0.170	0.340	0.340	0.170	0.240	0.170	0.294	0.240	0.294	0.170	0.170	0.240	0.294	0.380	0.449

Table 4. The weighted normalized decision matrix (matrix *V*) with added limit profiles

Risk parameter/ Hazard	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	H13	H14	H15	H16
Probability	0.063	0.067	0.071	0.058	0.067	0.067	0.047	0.047	0.063	0.063	0.063	0.063	0.063	0.063	0.071	0.071
Severity	0.124	0.124	0.096	0.079	0.079	0.118	0.124	0.124	0.096	0.096	0.124	0.124	0.088	0.088	0.111	0.111
Frequency	0.048	0.107	0.059	0.059	0.059	0.076	0.034	0.034	0.059	0.048	0.034	0.048	0.059	0.059	0.034	0.034
Risk parameter/ Hazard	H17	H18	H19	H20	H21	H22	H23	H24	H25	H26	H27	H28	<i>l</i> ₁	<i>l</i> ₂	<i>l</i> ₃	<i>l</i> ₄
Probability	0.053	0.067	0.053	0.053	0.053	0.053	0.063	0.071	0.058	0.071	0.058	0.058	0.034	0.041	0.053	0.063
Severity	0.124	0.111	0.096	0.096	0.088	0.088	0.124	0.056	0.068	0.056	0.111	0.111	0.056	0.068	0.088	0.104
Frequency	0.034	0.034	0.068	0.068	0.034	0.048	0.034	0.059	0.048	0.059	0.034	0.034	0.048	0.059	0.076	0.090

Step 7: Matrix Λ (the aggregated decision matrix with profile values) is normalized using Eq. (1).

Step 8: Matrix *S*, which is the normalized decision matrix, is computed using Eq. (2). Table 3 provides the matrix *S*.

Step 9: Matrix *V* which is the weighted normalized decision matrix is computed using Eq. (3). Table 4 provides the matrix *V*.

Step 10: In this case study, the positive ideal solution A^+ and negative ideal solution A^- are calculated using Eqs. (4-5). The results are as follows: $A^+ = \{0.071, 0.124, 0.107\}$; $A^- = \{0.034, 0.056, 0.034\}$.

Step 11 & Step 12: In these steps, the distance of each hazard from the positive-ideal solution and the negative-ideal solution is computed using Eqs. (6-7) and closeness coefficient (CC) value of each hazard is determined by Eq. (8). Results of these equations are given in Table 5.

Step 13: Finally, we have compared CC_i with $CC_j^{p_u^k}$ and $CC_j^{p_t^k}$ using the Eq. (9). The hazards with $CC_i > CC_j^{p_u^k}$ and $CC_i < CC_j^{p_t^k}$ are assigned to cluster *k*. In this step, all hazards are assigned to their suitable clusters. The assignments are given in Figure 3. The clustering results will help decision makers in mitigation of the risks. They will prioritize their control measures considering the clusters (from the cluster with the highest priority to the lowest).

Assignment results show that no hazards are assigned to the "Risk" cluster, which is the lowest cluster, and only one hazard (H25) is assigned to the "Possible Risk" cluster. The vast majority of the whole hazards are assigned to the "Substantial Risk" cluster which is the middle-level cluster. There are 23 assigned hazards in this middle-level cluster. Following, H1, H6 and H12 are assigned to the "High Risk" cluster. Finally, H2 which refers to the risk regarding lack of annual periodic measurement of grounding, re-checking of electrical internal installation and panels is assigned to the most severe risk cluster "Very High Risk". For hazards and associated risks assigned to the "Very High Risk" cluster, an emergency action decision should be taken immediately. Since there is no annual periodic measurement of the grounding of the main electrical panel and fuses, it should be checked again and urgently renewed. For the hazards assigned to the "High Risk" cluster, immediate actions must be taken less than a day earlier. In the section of the facility where the extrusion process is placed, there is no machine protection equipment in case of a part ejection due to mold jamming or breakage during pressing. The surrounding area of the press should be enclosed with an unbreakable panel that protects both the press operator and other workers. The facility has not been designed according to the relevant special regulation conditions.

Table 5. Obtained values of $Dist_i^+$, $Dist_i^-$ and CC_i

Hazard	$Dist_i^+$	$Dist_i^-$	CC_i	Hazard	$Dist_i^+$	$Dist_i^-$	CC_i
H1	0.060	0.076	0.559	H17	0.076	0.071	0.486
H2	0.004	0.106	0.963	H18	0.075	0.065	0.465
H3	0.056	0.061	0.520	H19	0.052	0.056	0.522
H4	0.068	0.042	0.381	H20	0.052	0.056	0.522
H5	0.067	0.048	0.416	H21	0.084	0.038	0.310
H6	0.032	0.082	0.718	H22	0.072	0.040	0.359
H7	0.077	0.070	0.476	H23	0.074	0.075	0.503
H8	0.077	0.070	0.476	H24	0.084	0.045	0.349
H9	0.057	0.056	0.497	H25	0.083	0.031	0.272
H10	0.066	0.052	0.440	H26	0.084	0.045	0.349
H11	0.074	0.075	0.503	H27	0.076	0.061	0.445
H12	0.060	0.076	0.559	H28	0.076	0.061	0.445
H13	0.061	0.050	0.450	l_1	0.098	0.014	0.125
H14	0.061	0.050	0.450	l_2	0.080	0.029	0.264
H15	0.075	0.067	0.474	l_3	0.051	0.056	0.523
H16	0.075	0.067	0.474	l_4	0.028	0.079	0.739

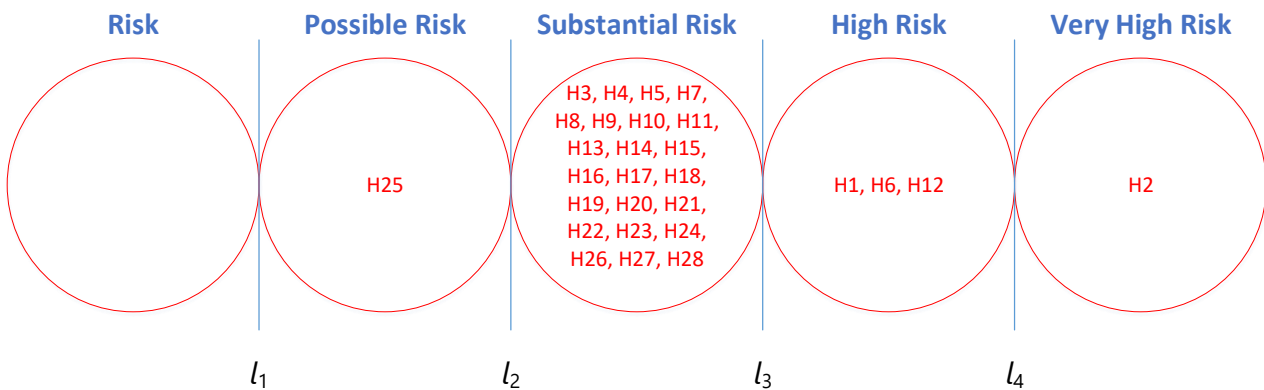


Figure 3. The assignment of hazards to the corresponding five cluster

Before the machine operator approaches the material outlet of the press and during the process of profiling by the press, it must be able to see the jamming or sticking of the profile. Since the ambient lighting is insufficient, this area should be provided with extra illumination. Besides, the press is a machine working with high noise, engineering precautions should be taken to prevent hearing loss, and the press section should be separated to reduce the intensity of the noise distributed to other parts. Similarly, it is necessary to take action in less than one month for the hazards assigned to the "Substantial Risk" cluster and earlier than one year for the hazards assigned to the "Possible Risk" cluster. No immediate action is required for hazards assigned to the "Risk" cluster, but observation must be made.

CONCLUSION

This paper presents a quantitative occupational risk assessment in the aluminum extrusion industry by a TOPSIS-Sort methodology. The main goal is to manage OHS-based risks by quantifying hazards mathematically and then clustering them in terms of CC values. A case study has demonstrated at a Turkish aluminum extrusion manufacturing facility. By evaluating 28 potential hazards under the risk parameters of probability, severity and frequency, they are divided into five risk clusters named *Very High Risk*, *High risk*, *Substantial risk*, *Possible risk*, and *Risk*. A discussion of some control measures that allow the risks to be reduced to an acceptable level has also been carried out. Numerical results demonstrate that the most severe hazards are stemmed from the main electrical panel and fuses,

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.943612

possible negativities in the press operations of extrusion process area, the fall of material in the overhead cranes, and electrical panel hazards due to safety signs and residual current relay causes. While one hazard has been placed in the *Very high risk* cluster, 3 has been placed in the *High risk* cluster, 23 of them has been placed in the *Substantial risk* cluster and one has been placed in the *Possible risk* cluster.

The current study has some limitations from both methodology and application aspects although it presents an application of TOPSIS-Sort methodology to the OHS risk assessment domain. A limited number of OHS experts have participated in the evaluations and no priority coefficient has been used for these experts. Another limitation of the study is the sensitivity study that can be performed on how the clustering results change in case the weights of the risk parameters change.

This sorting-based methodology can be applied to OHS risk assessment problems in different industries. By injecting additional risk parameters to the methodology discussed here, or by considering a risk parameter hierarchy, the dynamic nature of risk parameters can be handled with a Bayesian network approach. For future studies, it is planned to include both the development and implementation of such a probabilistic risk assessment approach and the development and implementation of fuzzy logic-based approaches in order to better reflect the subjective judgments of the decision-making OHS expert team.

CONFLICT OF INTEREST

The Author report no conflict of interest relevant to this article

RESEARCH AND PUBLICATION ETHICS STATEMENT

The author declares that this study complies with research and publication ethics.

REFERENCES

- Aneziris, O. N., Papazoglou, I. A., & Doudakmani, O. (2010). Assessment of occupational risks in an aluminium processing industry. *International journal of industrial ergonomics*, 40(3), 321-329.
- Behzadian, M., Otaghsara, S. K., Yazdani, M., & Ignatius, J. (2012). A state-of the-art survey of TOPSIS applications. *Expert Systems with applications*, 39(17), 13051-13069.
- Bi, H., Xie, X., Wang, K., Cao, Y., & Shao, H. (2021). A risk assessment methodology of aluminum dust

- explosion for polishing process based on laboratory tests. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part O: Journal of Risk and Reliability*, 1748006X20987377.
- de Lima Silva, D. F., & de Almeida Filho, A. T. (2020). Sorting with TOPSIS through boundary and characteristic profiles. *Computers & Industrial Engineering*, 141, 106328.
- Demir, L., Akpınar, M. E., Araz, C., & İlgin, M. A. (2018). A green supplier evaluation system based on a new multi-criteria sorting method: VIKORSORT. *Expert Systems with Applications*, 114, 479-487.
- Demirci, K.M. (2013). Dünya alüminyum ticaretinde Türkiye'nin yeri. *Metallurji Dergisi*, 161.sayı.
- Sabokbar, H.F., Hosseini, A., Banaitis, A., & Banaitiene, N. (2016). A novel sorting method TOPSIS-SORT: an applicaiton for Tehran environmental quality evaluation.
- Gul, M. (2018). A review of occupational health and safety risk assessment approaches based on multi-criteria decision-making methods and their fuzzy versions. *Human and ecological risk assessment: an international journal*, 24(7), 1723-1760.
- Gul, M., & Guneri, A. F. (2016). A fuzzy multi criteria risk assessment based on decision matrix technique: A case study for aluminum industry. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 40, 89-100.
- Gul, M., & Guneri, A. F. (2018). Use of FAHP for occupational safety risk assessment: an application in the aluminum extrusion industry. *Fuzzy analytic hierarchy process*, 249-271.
- Gul, M., Mete, S., Serin, F., & Celik, E. (2020). *Fine-Kinney-Based Fuzzy Multi-criteria Occupational Risk Assessment: Approaches, Case Studies and Python Applications* (Vol. 398). Springer Nature.
- Hwang, C. L., & Yoon, K. (1981). Methods for multiple attribute decision making. In *Multiple attribute decision making* (pp. 58-191). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Ishizaka, A., & López, C. (2019). Cost-benefit AHPSort for performance analysis of offshore providers. *International Journal of Production Research*, 57(13), 4261-4277.
- Ishizaka, A., Lolli, F., Balugani, E., Cavallieri, R., & Gamberini, R. (2018). DEASort: Assigning items with data envelopment analysis in ABC classes. *International Journal of Production Economics*, 199, 7-15.
- Ishizaka, A., Pearman, C., & Nemery, P. (2012). AHPSort: an AHP-based method for sorting problems. *International Journal of Production Research*, 50(17), 4767-4784.
- Krejčí, J., & Ishizaka, A. (2018). FAHPSort: A fuzzy extension of the AHPSort method. *International Journal of Information Technology & Decision Making*, 17(04), 1119-1145.

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.943612

- Labella, Á., Ishizaka, A., & Martínez, L. (2021). Consensual Group-AHPSort: Applying consensus to GAHPSort in sustainable development and industrial engineering. *Computers & Industrial Engineering*, 152, 107013.
- Marhavilas, P. K., & Koulouriotis, D. E. (2008). A risk-estimation methodological framework using quantitative assessment techniques and real accidents' data: Application in an aluminum extrusion industry. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 21(6), 596-603.
- Qin, J., Zeng, Y., & Zhou, Y. (2021). Context-Dependent DEASort: A Multiple Criteria Sorting Method for Ecological Risk Assessment Problems. *Information Sciences*.
- Rezaei, J. (2015). Best-worst multi-criteria decision-making method. *Omega*, 53, 49-57.
- Roy, B. (1990). The outranking approach and the foundations of ELECTRE methods. In *Readings in multiple criteria decision aid* (pp. 155-183). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Saaty, T. L., & Vargas, L. G. (1984). The analytic network process. In *Decision making with the analytic network process* (pp. 1-40). Springer, Boston, MA.
- Saaty, T. L. (1980). The analytical hierarchy process: planning, priority setting, resourceallocation. RWS Publication.
- Saha, P. K. (2000). Aluminum extrusion technology. ASM International.
- Sanjari, A., Saeedi, R., & Khaloo, S. S. (2021). Semi-quantitative health risk assessment of exposure to chemicals in an aluminum rolling mill. *International Journal of Occupational Safety and Ergonomics*, 27(2), 597-604.
- Shannon, C. E. (1948). A mathematical theory of communication. *The Bell system technical journal*, 27(3), 379-423.
- Vanderpooten, D. (1990). The construction of prescriptions in outranking methods. In *Readings in multiple criteria decision aid* (pp. 184-215). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Vincke, P. (1992). Exploitation of a crisp relation in a ranking problem. *Theory and Decision*, 32(3), 221-240.
- Xu, Z., Qin, J., Liu, J., & Martinez, L. (2019). Sustainable supplier selection based on AHPSort II in interval type-2 fuzzy environment. *Information Sciences*, 483, 273-293.
- Yamagishi, K., & Ocampo, L. (2021). Utilizing TOPSIS-Sort for sorting tourist sites for perceived COVID-19 exposure. *Current Issues in Tourism*, 1-11.
- Yoon, K. P., & Hwang, C. L. (1995). *Multiple attribute decision making: an introduction*. Sage publications.
- Zou, Z. H., Yi, Y., & Sun, J. N. (2006). Entropy method for determination of weight of evaluating indicators in fuzzy synthetic evaluation for water quality assessment. *Journal of Environmental sciences*, 18(5), 1020-1023.

PLC ve SCADA Kullanılarak Bir Orcik Üretim Sisteminin Otomasyonu

Aybike Üstündağ^{1*}, Çetin Gencer²

¹Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektirik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Tunceli, Türkiye

²Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Elektirik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye

*aybikeustundag@munzur.edu.tr^{ID}, cetingencer@gmail.com^{ID}

Makale gönderme tarihi: 21.09.2020, Makale kabul tarihi: 24.12.2020

Öz

Orcik, Elazığ yöresinde üzümünden ya da duttan elde edilen şıranın un ve özel bir toprakla bulamaç haline getirilip ceviz dizili ipin bu bulamaca istenilen kalınlığa göre bir veya daha fazla kez batırılıp güneşte kurutulmasıyla elde edilen yöresel bir üründür. Bu çalışmada, Türkiye'de tüketiminin yanısıra Avrupa ülkelerine de ihraç edilen orciğin fabrika otomasyon sistemi ile üretimine yönelik bir benzetimi yapılmıştır. Doğal klasik yöntemlerle üretilen orciğin her bir üretim aşaması ele alınarak Programlanabilir Mantıksal Denetleyici (PLC) otomasyon sistemi ile tasarımı yapılmış ve SCADA üzerinde benzetimi gerçekleştirilmiştir. Elektrikli makineler, hızla büyüyen otomasyon hızının bir sonucu olarak sektörün bir parçası haline gelmiştir. Geleneksel endüstriyel işlemler makinelerin manuel çalıştırılmasıyla olur ve bu işlemler manuel müdahaleye bağlıdır. Bu süreç zaman alıcı ve pahalıdır. Endüstrilerdeki yönlendirme görevlerinin otomatikleştirilmesi verimliliği artırır. Minimal insan müdahalesiyle PLC gibi otomasyon araçları kullanılarak tekrarlayan sürecin otomasyonu, geliştirilmiş verim, azaltılmış işletme maliyetleri, geliştirilmiş üretim hacimleri, daha iyi kalite kontrol ve endüstriyel güvenlik sağlanır. Tasarlanan sistemle, orcik üretiminin klasik yöntem yerine PLC tabanlı otomasyon sistemine geçişi amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: PLC, SCADA, orcik üretimi

Automation of an Orcik Production System Using PLC and SCADA

Abstract

Orcik is a local product obtained from grape or berry in Elazığ region by making the syrup with flour and special soil into a slurry and dipping the string of walnuts into this slurry one or more times according to the desired thickness and drying it in the sun. In this study, a simulation of the production of orcik, which is exported to European countries as well as its consumption in Turkey, was made with factory automation system. The orcik produced by natural classical methods has been designed with programmable logical controller (PLC) automation system taking into consideration each production stage and simulated on SCADA. Electrical machines have become part of the industry as a result of the rapidly growing pace of automation. Conventional industrial operations happen by manual operation of machines and these operations depend on manual intervention. This process is time-consuming and expensive. Automating routing tasks in industries increases productivity. By using PLC automation tools such as automation of repetitive processes with minimal human intervention, improved efficiency, reduced operating costs, improved production volumes, include better quality control and industrial safety. With the system designed, the transition of orcik production to PLC based automation system instead of classical method is aimed.

Keywords: PLC, SCADA, orcik production

GİRİŞ

Otomasyon sürecinde esneklik ve kolaylık sağlayan PLC sistemin ana parçasıdır. PLC yazılımı ile, kullanıcının basamak mantığı veya başka bir programlama dili kullanarak PLC programının programlanması ve işlemlerin kolay bir şekilde

kontrol edilmesi sağlanır (Üstündağ ve Genç, 2020).

Sistemlerin planlanan sırayla kontrol edilmesini ve gerçek zamanlı gözlemlenmesini sağlayan süreç otomasyon olarak adlandırılabilir. Otomasyon, kontrol sistemlerinin, akıllı elektronik cihazların,

Review article/Derleme makale
DOI: 10.29132/ijpas.813927

yeni iletişim teknolojilerinin iş kalitesini artırmak, sistemin daha iyi izlenmesi ve kontrol edilmesini sağlamak için kullanılmaktadır (Bayındır ve ark., 2011).

Literatür incelendiğinde özellikle imalat sektöründe PLC ve SCADA kullanımına yönelik birçok çalışmaya rastlamak mümkündür.

Sohaib ve diğerleri endüstriyel süreç kontrolü için PLC üzerinde model tahmine dayalı kontrol tekniğinin gerçek zamanlı uygulamasını gerçekleştirmişlerdir (Sohaib ve ark., 2017).

Zhang ve Sun, WinCC kullanarak gerçek zamanlı bir otomasyon gerçekleştirmişlerdir. Bir tanktaki üretim verilerini gerçek zamanlı olarak izleyip, miktar değişim denetimi yaparak, bilgileri otomatik olarak veritabanında saklamışlardır (Zhang ve Sun, 2018).

Shivaji ve diğerleri istenilen kalitede meyve suyu veya milkshake yapımına olanak sağlayan otomatik bir makine tasarımı yapmışlardır (Shivaji ve ark., 2018).

Fernández ve diğerleri yüksek konsantrasyonlu bir ürün elde etmek için sekiz bölümlü bir sütunda etanol düzeltmesi için orantılı-integral-türev (PID) kontrolörü tasarlamışlardır. Bir düzeltme sütununun ilk plakasının sıcaklığını kontrol etmek için en uygun modeli bulmak üzere farklı matematiksel modeller arasında karşılaştırmalı bir analiz gerçekleştirmişlerdir (Fernández ve ark., 2018).

Ünlü ve diğerleri ısı pompalı nem kontrollü kapalı çevrim infrared enerjisi destekli bir kurutucuyu test etmişlerdir (Ünlü ve ark., 2018).

Norjali ve diğerleri farklı yükseklikteki şişelere otomatik bir sıvı dolumu için PLC kontrollü bir sistem geliştirmişlerdir (Norjali ve ark., 2019)

Kırca ve diğerleri lojistik faaliyetler içerisinde yer alan ürünlerin depolanması, ürünün müşteriye sevkiyatının yapılması, gelen ürünlerin ürün ve beden temelli ayrıştırılması gibi operasyonlar yapılan bir depolama tesisinde, depolama hattının hızını ve etkinliği arttırmaya yönelik iyileştirme çalışması yapmışlardır (Kırca ve ark., 2019).

Şengül ve diğerleri görüntü işleme ile nesnelerin renklerine göre ayrılması işlemi için PLC kontrollü konveyör bant sistemi prototipini tasarlamışlardır (Şengül ve ark., 2020).

Orcik, Elazığ yöresinde üzümünden ya da duttan elde edilen şıranın un ve özel bir toprakla bulamaç haline getirilip ceviz dizili ipin bu bulamaca istenilen kalınlığa göre bir veya daha fazla kez

batırılıp güneşte kurutulmasıyla elde edilen yöresel bir üründür. Geleneksel orcik şu şekilde yapılmaktadır; toplanan üzümler teknede ezilerek suyu çıkarıldıktan sonra bir gün dinlenmeye bırakılır ve üzüm suyu kazana boşaltılıp odun ateşinde kaynatılır. Kaynayan üzüm suyuna pekmez toprağı katılır. Üzüm şırası ile karıştırılan un süzgeçten geçirilip kazana ilave edilir. Bu süreçte topaklanma olmaması için bulamaç sürekli olarak karıştırılır. Cevizler kırılıp suda bekletildikten sonra ikiye ayrılıp iğne ile iplere dizilir. İpe dizili cevizler istenilen kalınlığı elde edene kadar bulamaca batırılıp çıkarıldıktan sonra asılarak güneşte kurumaya bırakılır. Bu çalışmada yapımı oldukça zahmetli olan orcik yapımı için bir fabrika otomasyon sistemi tasarlanmış ve Denetleyici Kontrol ve veri toplama (SCADA) üzerinde benzetimi gerçekleştirilmiştir.

SCADA sistemi, üretim ve iletim sistemlerini denetler, kontrol eder, optimize eder ve yönetir. Bu sistemlerin ana bileşeni, verileri otomatik olarak toplayan ve doğrudan sensörlere, sayaçlara, kaydedicilere veya süreç ekipmanlarına bağlanan uzak terminal üniteleridir.

Denetim, bir sürece komuta etmek ve çalışmasını denetlemekten oluşur. Bu amaca ulaşmak için, bir sürecin denetim sistemi, süreçle bağlantılı önemli veri kaynaklarını toplamalı, denetlemeli ve kaydetmeli, olası işlev kaybını tespit etmeli ve uyarı vermelidir. Denetim sisteminin temel amacı, sistemi son derece otomatik bir süreci kontrol etme ve yönetme fırsatı vermektir. Bu nedenle, endüstriyel süreçlerin denetimi, bir süreci kontrol etmeyi ve çalışmasını denetlemeyi amaçlayan bir dizi görevi içerir (Kaur ve ark., 2015).

Bu çalışmada, orcik yapımının PLC-SCADA tabanlı bir otomasyonu sunulmuştur. Doğal klasik yöntemlerle üretilen orcığın her bir üretim aşaması ele alınarak PLC otomasyon sistemi ile tasarımı yapılmış ve gerçek bir PLC olmadan PLCSIM programı kullanılarak SCADA üzerinde benzetimi gerçekleştirilmiştir.

Otomasyon Sistemlerinde PLC Kullanımı

PLC'ler çok çeşitli otomatik sistemler ve süreçler için kontrol merkezleridir. Ekipmanı kontrol etmek için anahtarları ve röleleri simüle etmek için transistörler ve diğer devre elemanlarını kullanan çoklu girişler ve çıkışlar içerirler. Standart bilgisayar

arabirimleri ve özel diller ve ağ seçenekleri ile arabirimlenen yazılımlarla programlanabilirler.

PLC'ler için mevcut girişler arasında DC, AC, analog, termokupl, RTD, frekans veya darbe, transistör ve kesme girişleri bulunur. PLC'lerin çıkışları arasında DC, AC, röle, analog, frekans veya darbe, transistör ve triyak bulunur. PLC'ler için programlama seçenekleri arasında ön panel, el tipi ve bilgisayar bulunur (Archana ve Yadav, 2012).

Temel olarak, PLC'ler dahili bir belleğe, giriş/çıkış arayüzlerine, merkezi işlem ünitesine (CPU) ve bir programlama cihazına sahip endüstriyel bir bilgisayara çok benzer. Bir PLC'nin merkezi işlem birimi (CPU), iletişim ve izleme için mikroişlemci, bellek yongası ve kontrol mantığı devresinden oluşur. CPU programı çalıştırmak ve süreci başlatmak için çalışma modunda cihazdan çalışma mantığının yüklenmesi için programlama modunda çalıştırılabilir. PLC programlamayı kolaylaştırmak için birçok uygulama yapılmıştır. Yazılımın kullanımı sadece programın tasarımını tamamlamakla kalmaz, aynı zamanda benzetim ve emülasyon da yapılabilir (Üstündağ ve Gençler,2020).

SCADA Sistemi

Genellikle, SCADA sistemleri sanayide insan kontrolünün pratik olmadığı karmaşık sistemlerin kontrolünü otomatikleştirmek için kullanılır. SCADA, tesislerde sistem kritiğini kontrol eder ve izler. Tipik bir SCADA sistemi, kontrolörler, yazılım, ağlar, iletişim ve donanım giriş/çıkış sinyallerinden oluşur. SCADA sistemi ayrıca tanımlı ayarların denetimi için bir temel kontrol fonksiyonu sağlar. SCADA sistemi genellikle etiket veya nokta adı verilen veri öğelerini içeren bir etiket veritabanı olarak adlandırılan dağıtılmış bir veritabanı uygular. Bir nokta, sistem tarafından izlenen veya kontrol edilen tek bir giriş veya çıkış değerini temsil eder. SCADA sistemi endüstrilerde sistemi kolay bir şekilde kontrol etme imkanı sağlar (Chauhan ve ark., 2010).

SCADA sistemleri, tüm endüstri süreçlerini ve tesislerini izlemek ve kontrol etmek için endüstride kullanılan merkezi bilgisayar kontrollü sistemlerdir (Babunski ve ark., 2018).

SCADA sistemi telemetri ve veri toplama kombinasyonunu ifade eder. Verilerin uygulama alanındaki belirli cihazlar tarafından ölçülmesiyle başlar ve akıllı elektronik cihazlar yoluyla toplanır, daha sonra gerekli işleme ve kontrol algoritmalarını

uygulamak için bu verileri bir ana istasyona aktarır. SCADA sistemi dört bileşenden oluşur: enstrümantasyon, uzak istasyonlar, iletişim ağları ve ana terminal ünitesi (MTU) (Sallam ve Malik, 2019).

Orciğin Klasik Yöntemle Yapımı

Orcik yapımı için cevizler kırıldıktan sonra yumuşaması için suda bekletilir. Yumuşayan cevizler ikiye ya da dörde bölünerek iğne ile ipe dizilir. Üzümler teknede ezilip suyu çıkarılarak bulamaç yapımı için hazır hale getirilir. Üzüm suyu kazana boşaltılıp odun ateşinde kaynatılır. Kaynayan üzüm suyuna pekmez toprağı katılır. Üzüm şırası ile karıştırılan un süzgeçten geçirilip kazana ilave edilir. Bulamaç kıvamını alana kadar sürekli olarak karıştırılır. Hazırlanan bulamaca ipe dizilen cevizler istenilen kalınlı elde edene kadar bulamaca batırılıp çıkarıldıktan sonra asılarak güneşte kurumaya bırakılır.

Orcik Yapımının Otomasyon Süreci

Orcik makinesi otomasyon sistemi için TIA PORTAL üzerinde ladder diyagramı PLC programlama dili kullanılmıştır. Sistemin akış şeması Şekil 1'de görülmektedir.

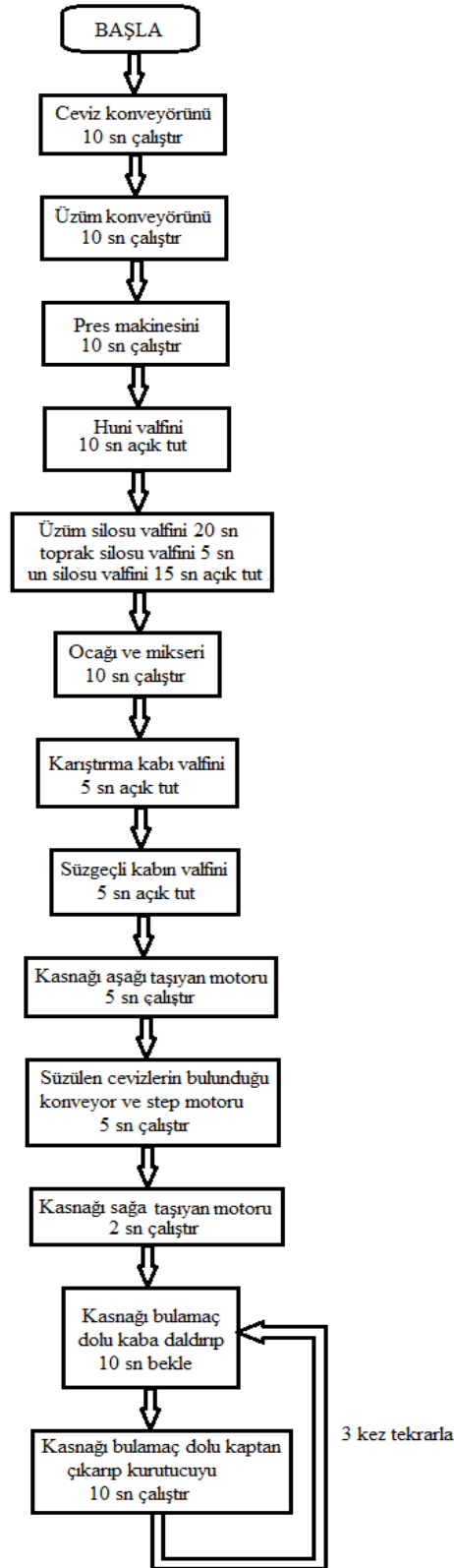
Otomasyon sürecinin çalışması şu şekildedir; Sistemde Start butonuna basıldığında ceviz konveyörü çalışır ve cevizler su dolu süzgeçli kaba boşaltılır. Daha sonra üzüm konveyörü çalışarak üzümler pres makinesine aktarılır ve pres makinesi çalıştırılır ve elde edilen üzüm suyu bir hunide birikir. Huninin selenoid valfi açılarak üzüm suyunun siloya aktarımı sağlanır. Karıştırma kazanına istenilen miktarlarda üzüm suyu, pekmez toprağı ve un aktarılması için üzüm suyu, pekmez toprağı ve un silolarının selenoid valfleri belirlenen süreler boyunca açık bırakılır. Ocak yakılır ve bulamacın pişirilme süresi boyunca karıştırma makinesi çalıştırılır. Bulamaç piştikten sonra batırma kabına aktarılır. Süzgeçli su kabında süzülen cevizler kasnağa dizim işlemi yapılacak konveyörün deposuna aktarıldıktan sonra konveyör çalıştırılıp kasnak aşağı indirilir. Kasnağın aşağı yukarı hareketi için step motoru çalıştırılır. Ceviz dizili kasnak bulamaç dolu batırma kabına 3 kez batırılıp çıkarılır ve her defasında kurutma işlemi yapılır. Stop butonuna basıldığında ya da sistemde herhangi bir arıza olması durumunda sistem durur.

Orcik Yapımının SCADA benzetimi

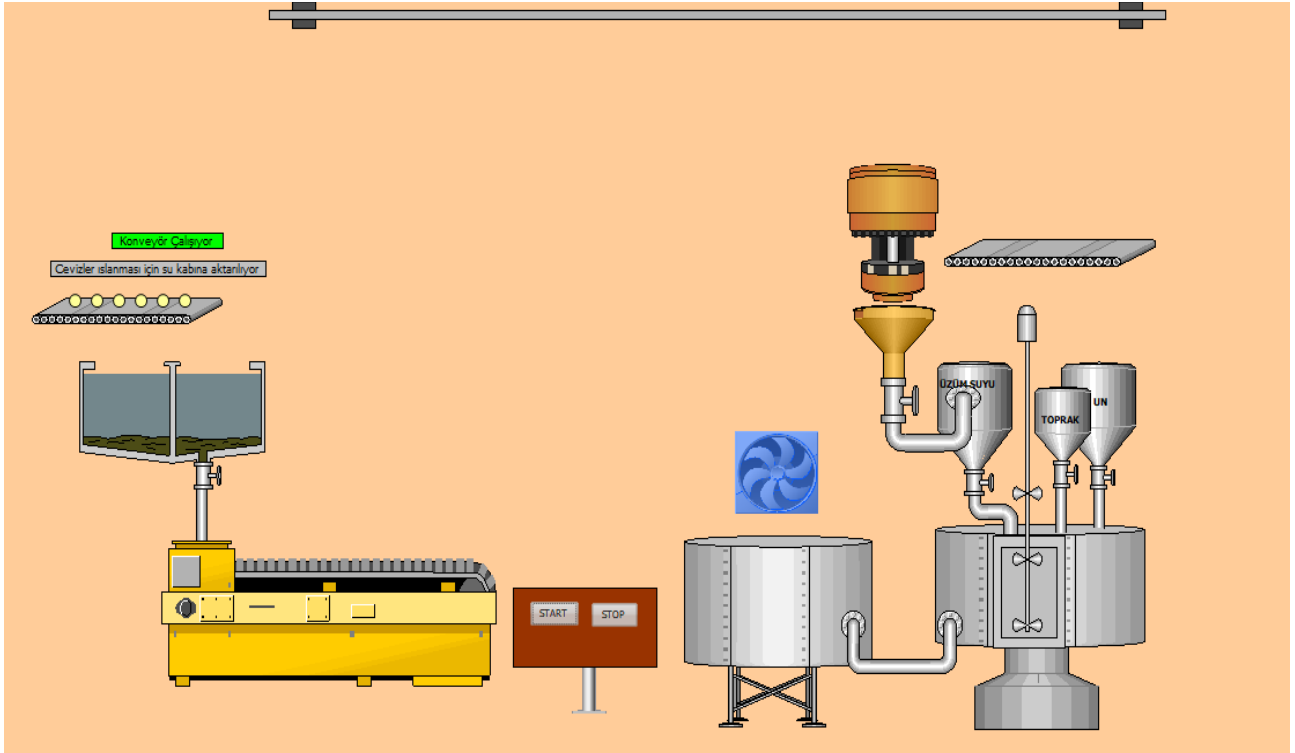
Start butonuna basıldığında cevizler konveyör üzerinden süzgeçli kaba boşaltılmaktadır. Cevizler su kabında süzülerek dizim işlemine hazır hale gelmektedir. Bulamaç yapımı için gerekli olan üzüm suyunu elde etmek için üzümler konveyör üzerinden pres makinesine boşaltılıp pres makinesi çalıştırılmaktadır. Pres makinesinden geçirilen üzümlerin suyu hunide depolanıp daha sonra siloya aktarılmaktadır. Bulamacın hazırlanması için karıştırma kabına üzüm suyu, un ve özel toprak bulunan siloların valfleri belirlenen süreler boyunca

açılır. Daha sonra pişirmek için ocak yakılır. Pişirme sırasında bulmaçın topaklanmaması için pişme süresince sürekli olarak karıştırılır.

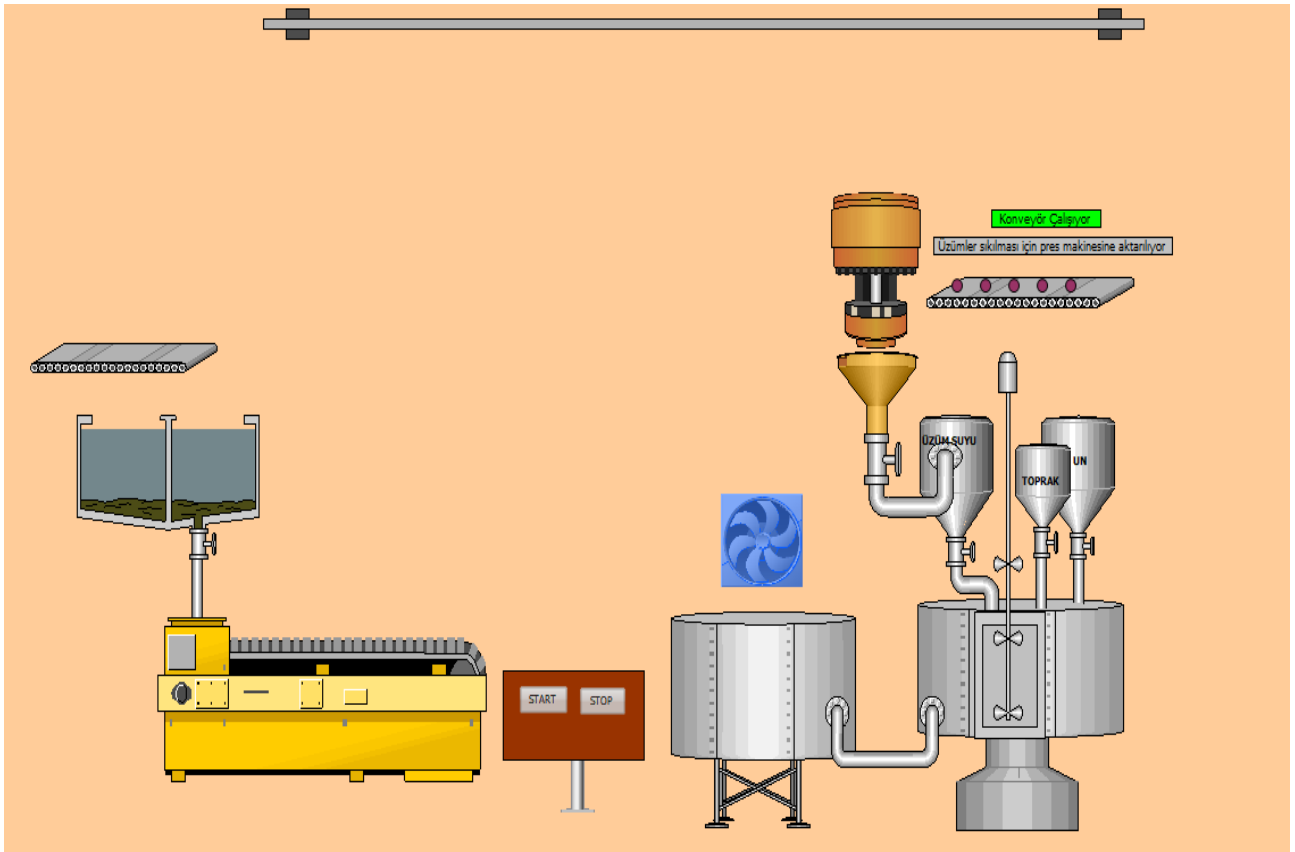
Kasnağa dizilecek cevizlerde dizim sırasında kırılma olmaması için cevizler su dolu süzgeçli kaba boşaltılmaktadır. Cevizler suda bekletilip yeterince yumuşadıktan sonra süzülerek dizim işlemine hazır hale gelmektedir. Start butonuna basıldığında cevizler konveyör üzerinden süzgeçli kaba boşaltılmaktadır. Bu işlem Şekil 2’de SCADA sistemi üzerinde gösterilmiştir.



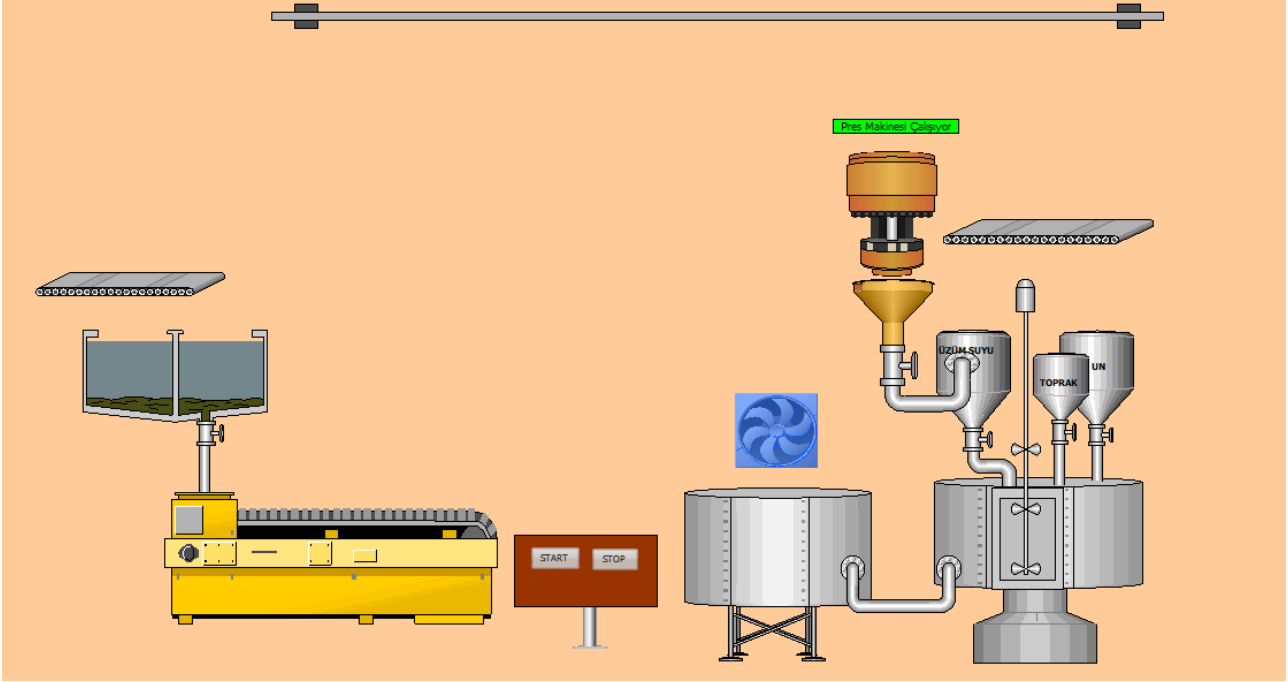
Şekil 1. Orcik makinesi otomasyon sisteminin akış şeması



Şekil 2. Cevizlerin su kabına boşaltılması işlemi SCADA ekranı

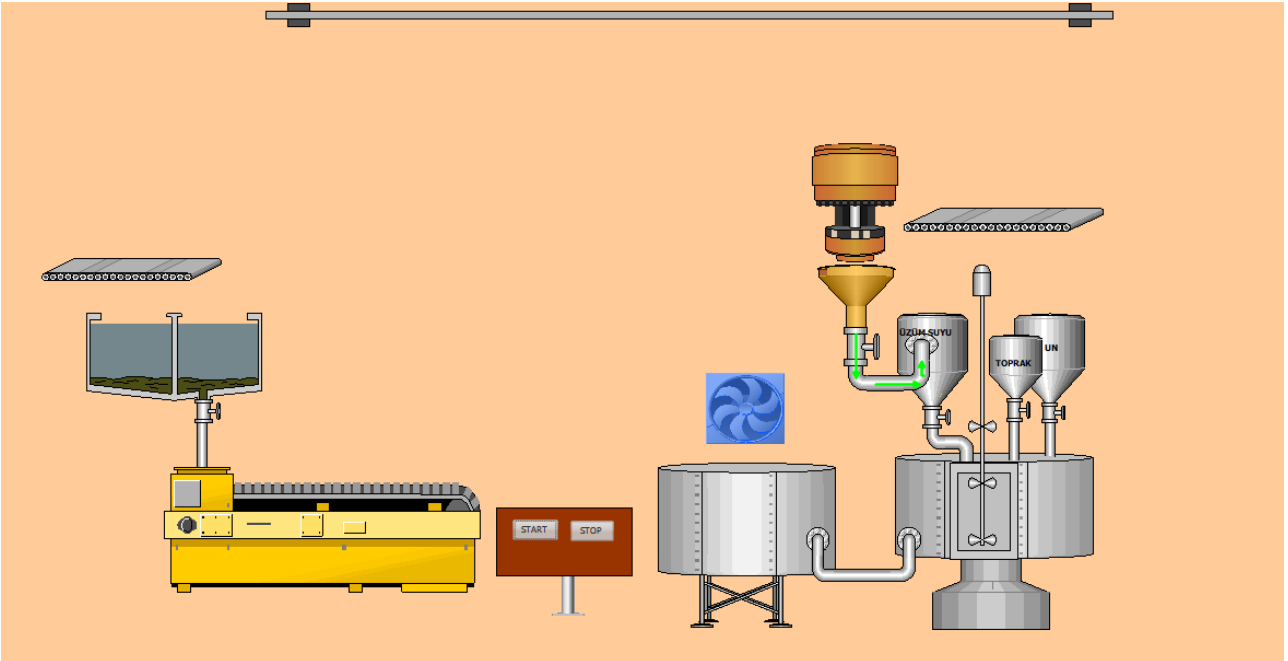


Şekil 3. Üzümlerin konveyör üzerinden pres makinesine boşaltılması işlemi SCADA ekranı



Şekil 4. Pres makinesinin çalıştırılması işlemi SCADA ekranı

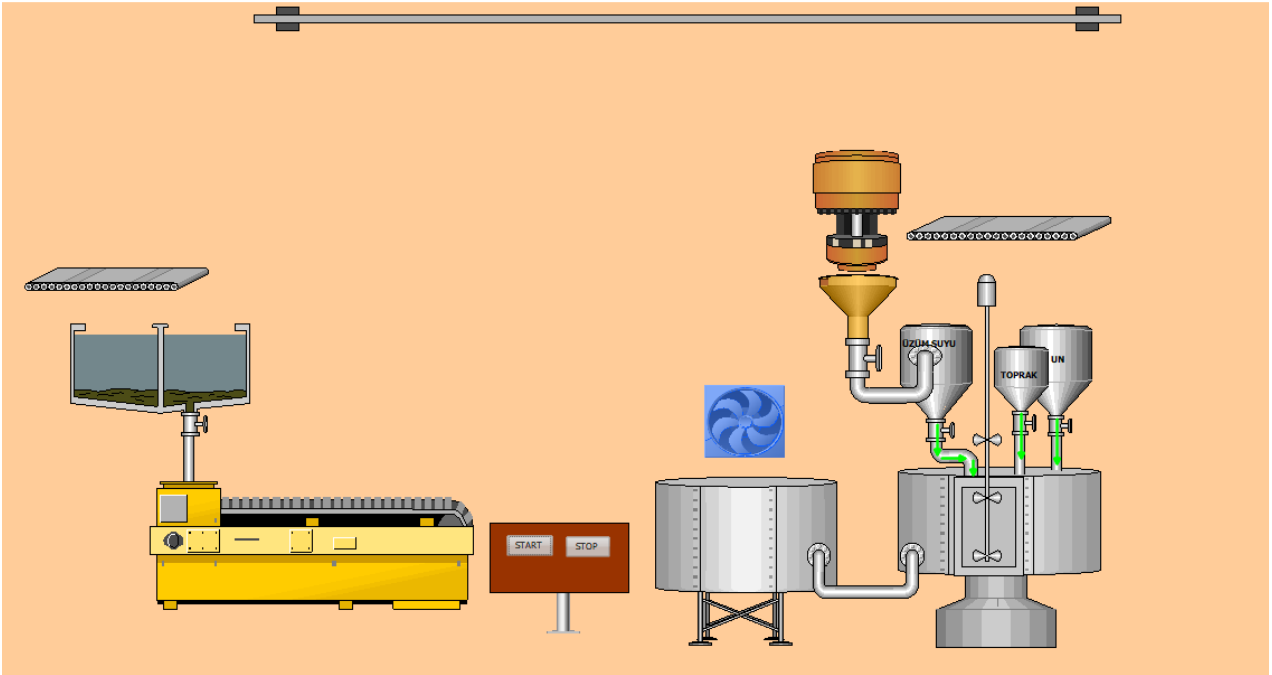
Bulamaç yapımı için gerekli olan üzüm suyunu elde etmek için üzümler konveyör üzerinden pres makinesine boşaltılıp pres makinesi çalıştırılmaktadır (Şekil 3, Şekil 4).



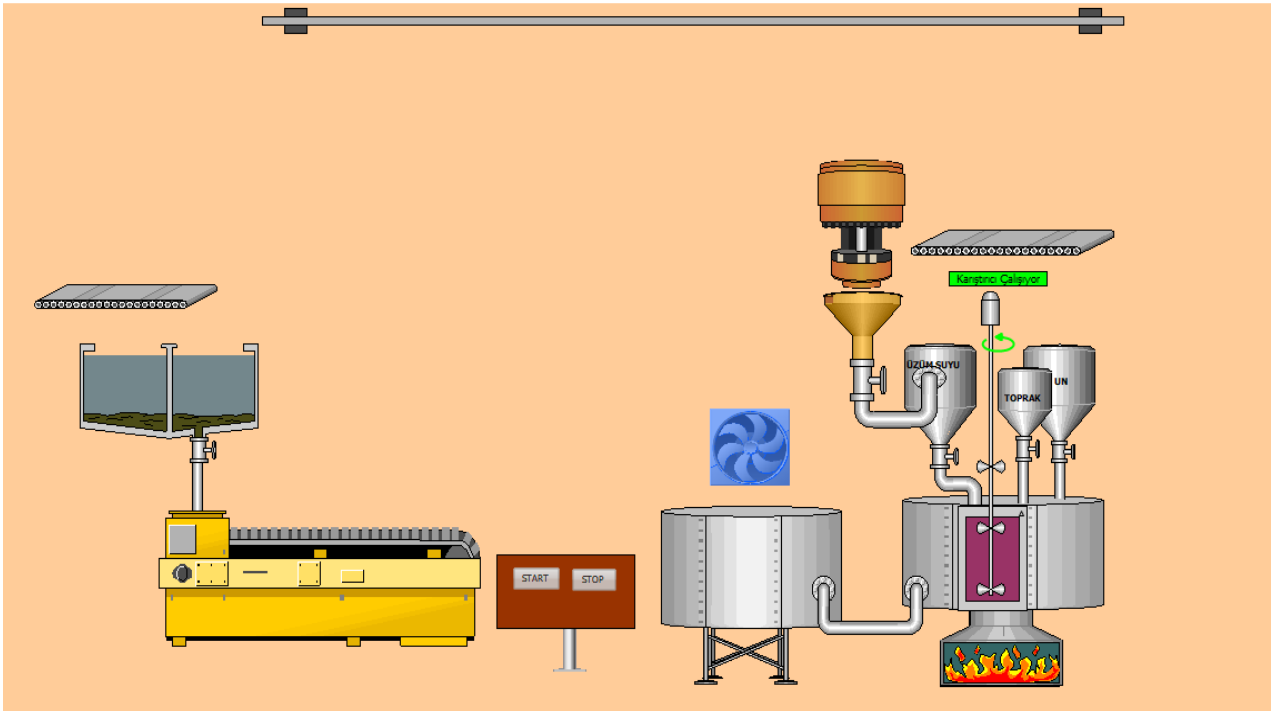
Şekil 5. Üzüm suyunun siloya aktarılması işlemi SCADA ekranı

Pres makinesinden geçirilen üzüm suyu hunide depolanıp daha sonra siloya aktarılmaktadır. Bu işlem Şekil 5'te gösterilmiştir.

Review article/Derleme makale
DOI: 10.29132/ijpas.813927



Şekil 6. Bulamaç için karıştırma kabına malzemelerin boşaltılması işlemi SCADA ekranı

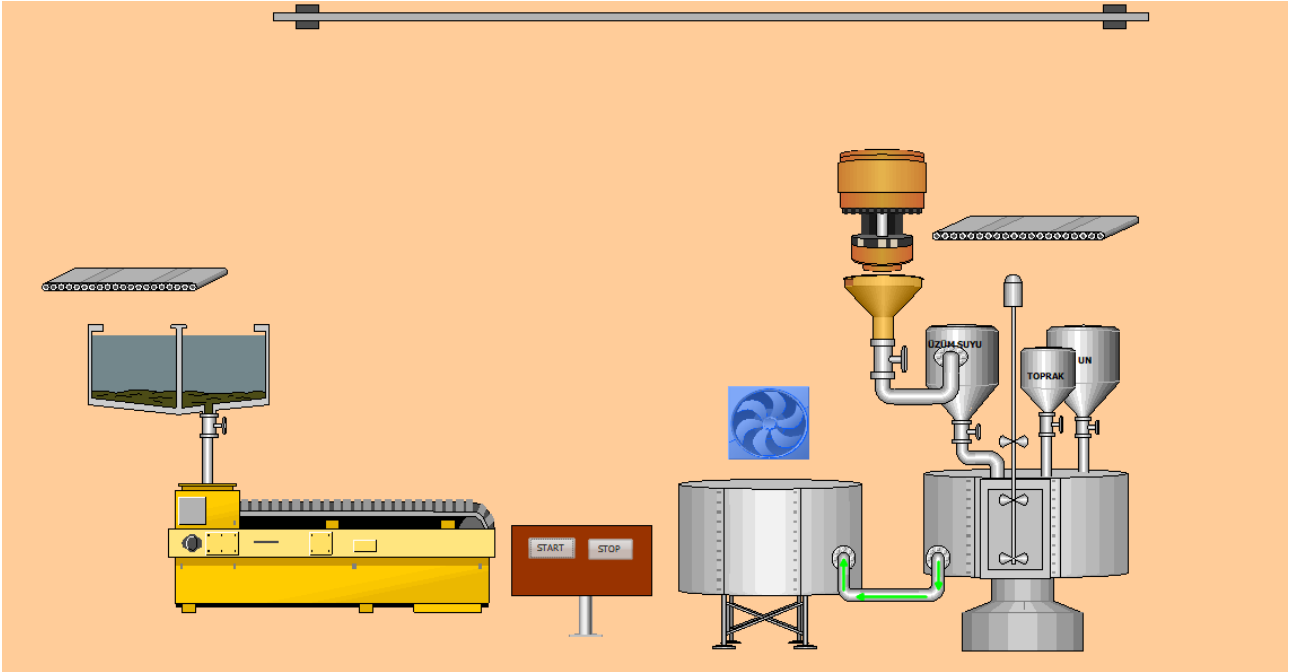


Şekil 7. Ocağın yanması ve karıştırıcının çalıştırılması işlemi SCADA ekranı

Bulamacın hazırlanması için karıştırma kabına üzüm suyu, un ve özel toprak bulunan siloların valfleri belirlenen süreler boyunca açılır. Daha

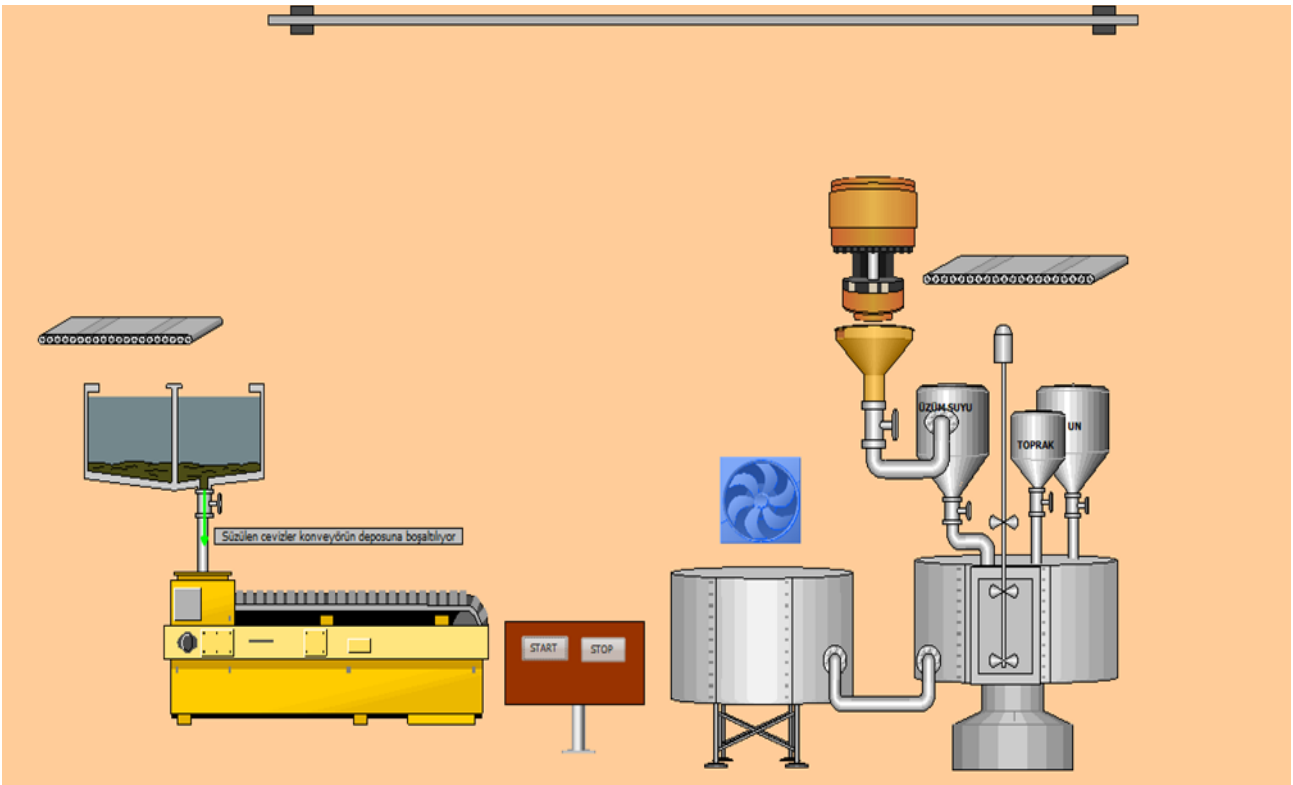
sonra pişirmek için ocak yakılır. Pişirme sırasında bulmaçın topklanmaması için pişme süresince sürekli olarak karıştırılır (Şekil 6, Şekil 7).

Review article/Derleme makale
DOI: 10.29132/ijpas.813927



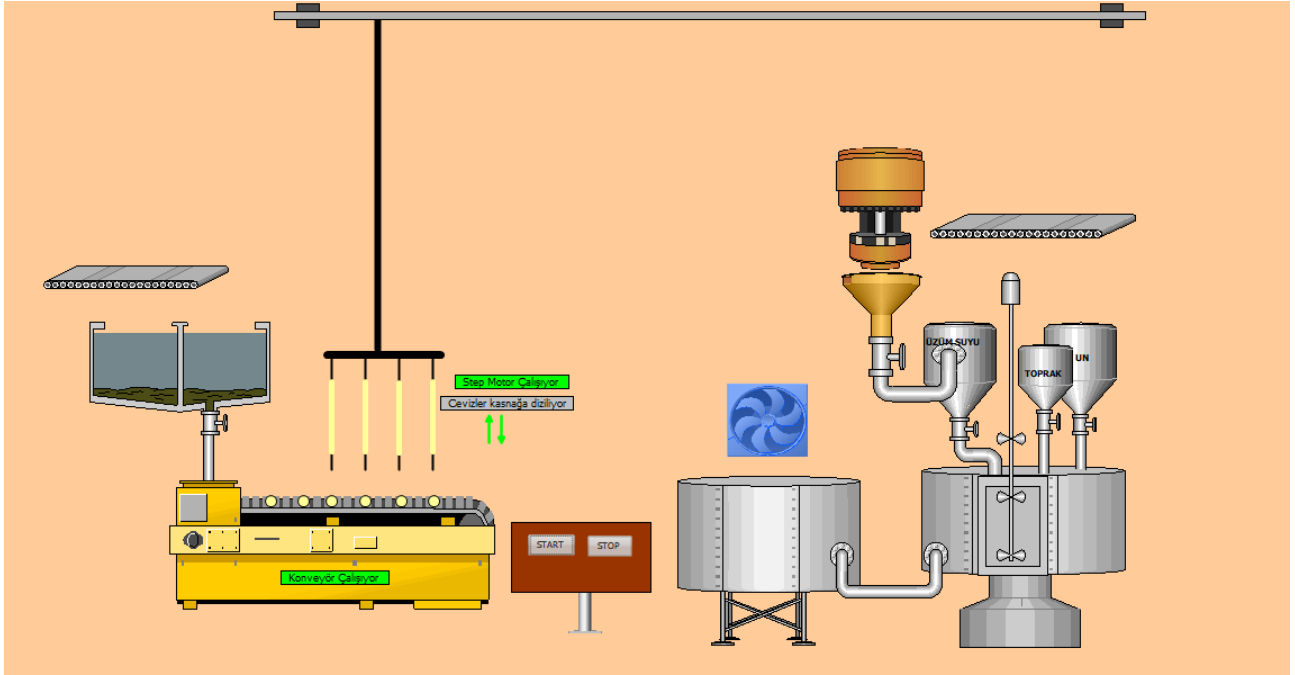
Şekil 8. Hazırlanan bulamacın batırma kabına aktarılması işlemi SCADA ekranı

Hazırlanan bulamacın batırma kabına aktarılması işlemi Şekil 8’de gösterilmiştir.



Şekil 9. Süzülen cevizlerin konveyör deposuna boşaltılması işlemi SCADA ekranı

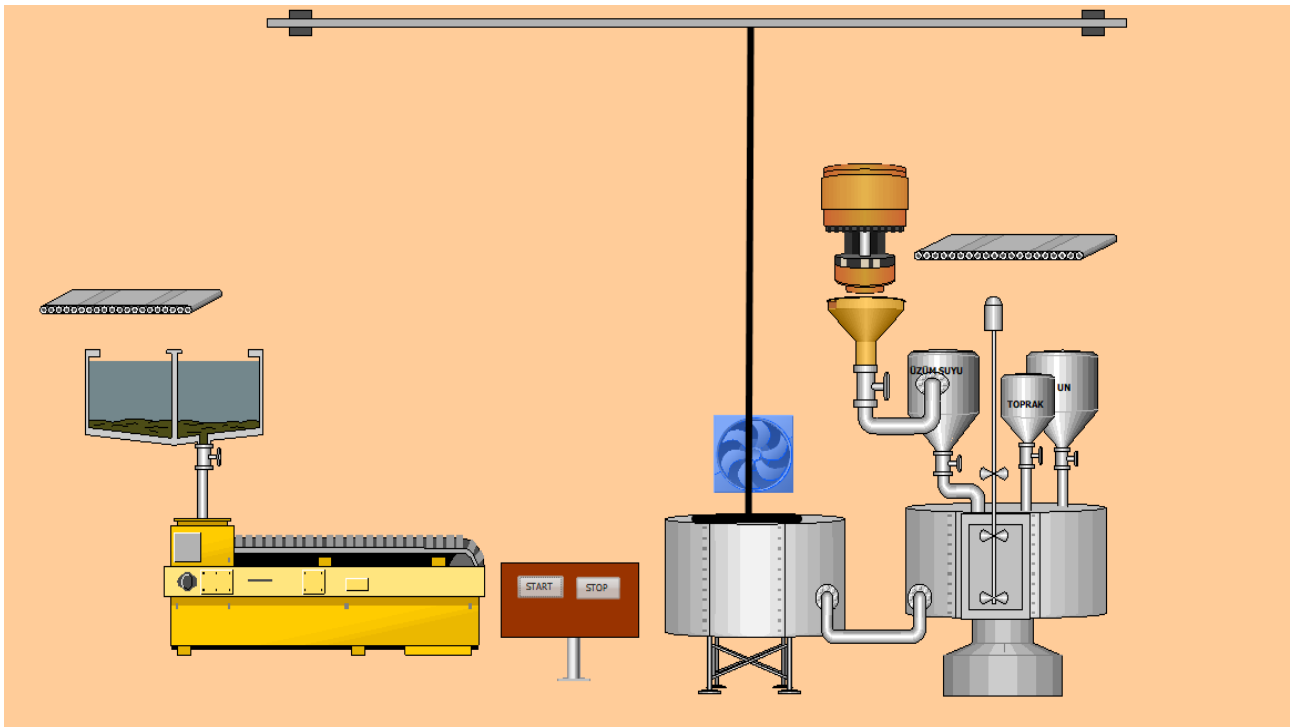
Review article/Derleme makale
DOI: 10.29132/ijpas.813927



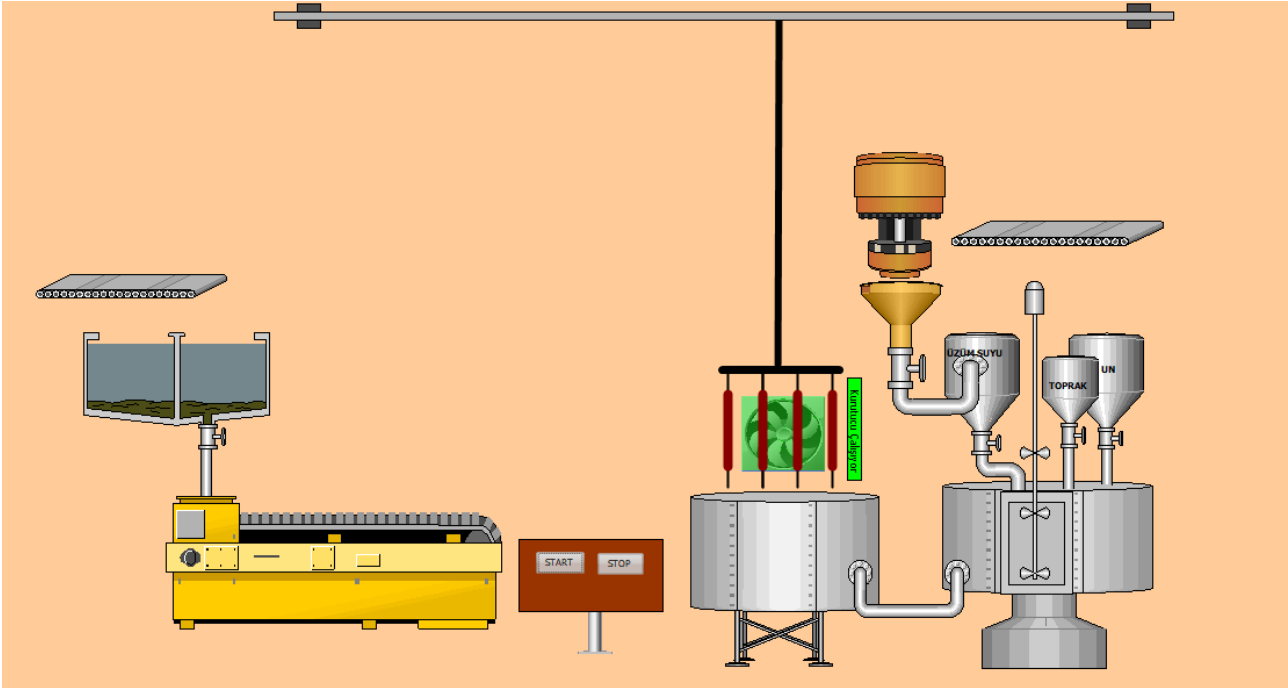
Şekil 10. Cevizlerin kasnağa dizim işlemi SCADA ekranı

Daha önce yumuşaması için suda bekletilen cevizler süzülerek dizim işlemi yapılacak konveyörün deposuna boşaltılır. Konveyör çalıştırılıp kasnak

şağı indirilir. Kasnağın aşağı yukarı hareketi için step motoru çalıştırılır (Şekil 9, Şekil 10).



Şekil 11. Kasnağın bulamacaya batırılması işlemi SCADA ekranı



Şekil 12. Kasmağın bulamaçtan çıkarılması ve kurutucunun çalıştırılması işlemi SCADA ekranı

Kasmağa dizilen cevizler bulamaç dolu batırma kabına 3 kez batırılıp çıkarılır ve her defasında kurutma işlemi yapılır (Şekil 11, Şekil 12).

SONUÇ

Bu çalışmada, orcik yapımının PLC-SCADA tabanlı bir otomasyonu sunulmuştur. Doğal klasik yöntemlerle üretilen orciğin her bir üretim aşaması ele alınarak PLC otomasyon sistemi ile tasarımı yapılmış ve gerçek bir PLC olmadan PLCSIM programı kullanılarak SCADA üzerinde benzetimi gerçekleştirilmiştir. Orcik yapımının klasik yöntemle yapım aşamaları ele alınıp orcik yapımı otomasyon sistemi tasarlanarak üretim sürecinin otomatik hale getirilmesi amaçlanmıştır. Tasarlanan sistemde orcik üretiminde kullanılan cevizlerde dizim sırasında kırılma olmaması için su dolu süzgeçli kaba boşaltılır. Cevizler suda bekletilip yumuşadıktan sonra süzülerek dizim işlemine hazır hale gelmektedir. Bulamaç yapımı için gerekli olan üzüm suyunu elde etmek için üzümler konveyör üzerinden pres makinesine boşaltılıp pres makinesi çalıştırılmaktadır. Pres makinesinden geçirilen üzümlerin suyu humide depolanıp daha sonra siloya aktarılmaktadır. Bulamacın hazırlanması için karıştırma kabına üzüm suyu, un ve özel toprak bulunan siloların valfleri belirlenen süreler boyunca açılır. Daha sonra pişirmek için ocak yakılır. Pişirme

sırasında bulamacın topaklanmaması için pişme süresince sürekli olarak karıştırılır. Kasmağa dizilen cevizler hazırlanan bulamaca batırılıp bir süre bekletildikten sonra çıkarılır ve kurutma işlemi yapılır. Bu işlem 3 kez tekrar edilir ve orcik üretimi tamamlanmış olur. SCADA ekranında sistemin çalışma süreci uzaktan izlenebilir. Tasarımın kod aşaması tamamlandıktan sonra mekanik kısmı ve montaj işlemi de yapılarak endüstride orcik üretim makinesi olarak kullanılabilir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazar bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması bildirmemektedir.

ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

Kaynaklar

- Archana A., Yadav B., 2012. PLC & SCADA based automation of Filter House, a section of Water Treatment Plant. 1st International Conference on Emerging Technology Trends in Electronics, Communication and Networking.
- Babunski D., Zaev E., Tuneski A., Bozovic D., 2018. Optimization Methods for Water Supply SCADA System. 7th Mediterranean Conference on

Review article/Derleme makale
DOI: 10.29132/ijpas.813927

- Embedded Computing (MECO), Budva, Montenegro.
- Bayındır R., Kaplan O., Bayyigit C., Sarıkaya Y., Hallaçloğlu M., 2011. PLC ve SCADA kullanılarak bir endüstriyel sistemin otomasyonu. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 27(1): 107-115.
- Chauhan R.K., Dewal M.L., Chauhan K., 2010. Intelligent SCADA System. International Journal on Power System Optimization and Control, 2(1): 143-148.
- Fernández, P., Rocca, E., Carpio, C., Vences, L., 2018. An Automatic Control System Using the S7-1200 Programmable Logic Controller for the Ethanol Rectification Process . 2018 IEEE XXV International Conference on Electronics, Electrical Engineering and Computing (INTERCON).
- Kaur S., Kathpal N., Munjal N., 2015. Role of SCADA in Hydro Power Plant Automation. International Journal of Advanced Research in Electrical, Electronics and Instrumentation Engineering, 4(10):8085-8090.
- Kırca, S., Kelekçi, E., Ayaz, M., 2019. Bir depolama tesisi için otomasyon sisteminin tasarımı ve uygulanması. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi. 25(2): 157-164.
- Norjali, R., Azrul, M.M., Wan, N.H., al etc., 2019. Multi Height Automatic Filling Station using Programmable Logic Controller. Advances in Computing and Intelligent System. 1:2, 1-5.
- Sallam A.A., Malik O.P., 2019. Electric Distribution Systems (2nd ed.), Wiley-IEEE Press, 624 pp.
- Shivaji, V.W., Jayesh, B.P., Omkar M.S., 2018. Implementation of PLC Controlled Juice Machine. International Journal of Engineering Technology Science and Research IJETS, 5, 3.
- Sohaib, A., Sundas, H., Muhammad, U.S., Muhammad, W.Z., 2017. PLC based model predictive control for industrial process control. International Journal of Advanced and Applied Sciences. 63-71.
- Şengül, Ö., Öztürk, S., Kuncan, M., 2020. Color Based Object Separation in Conveyor Belt Using PLC. European Journal of Science and Technology. 18, 401-412.
- Ünlü, G., Boran, K., Aktaş, M., Khanları, A., 2018. İnfrared enerjili - ısı pompalı PLC kontrollü bir kurutucuda kabak çekirdeği kurutulması. Politeknik Dergisi. 21(3): 519-525.
- Üstündağ A., Gençer Ç., 2020. Ayran Makinesinin TIA PORTAL Üzerinde Tasarımı ve PLCSIM ile Simülasyonu. Munzur Zirvesi 2. Uluslararası Uygulamalı Bilimler Kongresi.
- Zhang, W., Sun, S., 2018. Design of automatic feeding control system in tank area based on Siemens PLC. Chinese Control and Decision Conference (CCDC).

Role of Salicylic Acid in Resistance to Everzol Navy ED in *Lemna minor* L. (Duckweed)

Gülçin Beker Akbulut^{1*}, Duygu Özhan Turhan²

¹Malatya Turgut Ozal University, Battalgazi Vocational School, Department of Park and Garden Plants, Battalgazi, Malatya, Turkey

²Inonu University, Science and Art Faculty, Department of Biology, Malatya, Turkey

*gulcin.akbulut@ozal.edu.tr^{ID}, duygu.turhan@inonu.edu.tr^{ID}

Received date: 09.03.2021, Accepted date: 19.04.2021

Abstract

The dyes used in the production of the textile industry are toxic substances that are resistant to biological treatment. Most of them have highly complex polymer structures. Salicylic acid (SA) is an important hormone produced by plants that provides tolerance to many biotic and abiotic stress factors. Duckweed (*L. minor* L.) are free floating plants. These plants have been used in laboratory toxicological studies by many researchers for reasons such as their high adaptability to aquatic environments, their small biomass and their high ability to accumulate contaminants. In this study was to evaluate some biochemical changes in duckweed (*L. minor* L.) of 75 ppm, 150 ppm and 300 ppm Everzol Navy ED (ENED) reactive dyestuff and 0.5 mM SA and ENED application. Total chlorophyll (TChl) and carotenoid (Car) contents were found higher at 0.5 mM SA and 300 ppm dye applied groups on day 7. Peroxidase (POD), ascorbate peroxidase (APX) and Glutathione S-transferase (GST) activities and total glutathione (GSH) content were increased at 0.5 mM SA with ENED application groups. (Superoxide dismutase) SOD and Catalase (CAT) activity increased on days 1, 4 and 7 in both treatment groups. GR activity decreased in dye applied groups and 0.5 mM SA with dye applied groups on day 7. MDA content decreased on day 7 with 300 ppm dye application and 0.5 mM SA and 300 ppm dye application.

Keywords: *Lemna minor*, lipid peroxidation, pigmentation, salicylic acid

Lemna minor L. (Su mercimeği)'de Everzol Lacivert ED'ye Dirençte Salisilik Asitin Rolü

Öz

Tekstil endüstrisinin üretiminde kullanılan boyalar biyolojik uygulamalara dayanıklı toksik maddelerdir. Çoğunun oldukça karmaşık polimer yapıları vardır. Salisilik asit (SA), bitkiler tarafından üretilen, birçok biyotik ve abiyotik stres faktörüne tolerans sağlayan önemli bir hormondur. Su mercimekleri serbest yüzen bitkilerdir. Bu bitkiler, sucul ortamlara yüksek adaptasyonları, küçük biyokütleleri ve kirletici biriktirme kabiliyetleri gibi nedenlerle birçok araştırmacı tarafından laboratuvar ortamında toksikolojik çalışmalarda kullanılmıştır. Bu çalışmada 75 ppm, 150 ppm ve 300 ppm Everzol Lacivert ED (ELED) reaktif boyarmadde ile 0.5 mM SA ve ELED uygulamasının su mercimeğindeki (*L. minor* L.) bazı biyokimyasal değişiklikleri değerlendirilmiştir. Toplam klorofil (TKI) ve karotenoid (Kar) içerikleri 7. günde 0.5 mM SA ve 300 ppm boya uygulanan gruplarda daha yüksek bulunmuştur. Peroksidaz (POD), askorbat peroksidaz (APX) ve Glutasyon S transferaz (GST) aktiviteleri ve toplam glutasyon (GSH) içeriği 0.5 mM SA ve ELED uygulanan gruplarda artmıştır. Süperoksit dismutaz (SOD) ve katalaz (CAT) aktivitesi her iki uygulama grubunda da 1., 4 ve 7. günlerde artış göstermiştir. GR aktivitesi hem boya uygulanan gruplarda hem de 0.5 mM SA ve boya uygulanan gruplarda 7. günde azalmıştır. MDA içeriği 7. günde 300 ppm boya uygulanan gruplarda ve 0.5 mM SA ve 300 ppm boya uygulanan gruplarda azalmıştır.

Anahtar kelimeler: *Lemna minor*, lipid peroksidasyonu, pigmentasyon, salisilik asit

INTRODUCTION

Any unsuitable condition or substance that affects or impedes the plant's metabolism, growth and development is considered stress and is closely related to plant tolerance. Most dyes are carcinogenic and mutagenic in nature. Plants are potential candidates for improvement textile dye effluents from contaminated areas.

Protecting the environment and natural resources against pollution is extremely important in terms of preventing environmental pollution. Phytoremediation is a new technology shown as an alternative to physical remediation methods that destroy the treatment of pollutants in soil (Ashraf et al., 2019), sediment, surface and groundwater. The most important advantages of phytoremediation is that it is an effective, easy and inexpensive method. One of the plants used for phytoremediation is *L. minor*. It is a perennial, monoic plant that lives floating in water. It spreads in lakes, pools, swamps and canals. It is an important nutritional source for aquatic creatures as it contains high amounts of protein (Iatrou et al., 2018; Al-Snai, 2019).

SA, which is considered a plant hormone, is a group of phenolic substances (Demirci et al., 2021). SA has a regulatory role in the flowering of thermogenic plants (Aziz and Kapoor, 2018). Also exogenous SA applications in plants, inhibit ethylene biosynthesis, delay senescence and stimulate the synthesis of pathogen-related protein (Di et al., 2017; Akbulut, 2020; Bozbuga, 2020; Feng et al., 2020; Wang et al., 2020).

Reactive oxygen species (ROS) act as signaling molecules to regulate development and initiate response to environmental stressors. Plants have developed mechanisms that protect themselves against the damage caused by ROS. These mechanisms consist of clearance of ROS by non-enzymatic antioxidants and enzymatic antioxidant (Karaaslan et al., 2018; Sarker and Oba, 2020). By reducing the chlorophyll content of plants under stress, the photosynthesis content is reduced. Carotenoids play accessory light-absorbing role in photosynthesis. They are also potent scavengers for protecting pigments (Dorina et al., 2020) and unsaturated lipid fatty acids against oxidative harm (Strzałka et al., 2003).

POD utilities have been documented in plants, such as H₂O₂ degradation, toxic compound

elimination, insect herbivore protection and many other stress-related responses (Bansal and Kanwar, 2013). APX and GR play a key role in the ascorbate-glutathione cycle by reducing H₂O₂ to water. SOD is a functional antioxidant enzyme in plants against biotic and abiotic stress (Stephenie et al., 2020). CAT is an enzyme in protein structure. It breaks down H₂O₂ into O₂ and H₂O (Sharma and Mathur, 2020; Yu et al., 2020). Glutathione is a small molecule of intracellular thiol that is known as a potent antioxidant that is not enzymatic (Hasanuzzaman et al., 2017). It is stated that GST enzymes are associated with xenobiotic detoxification, oxidative damage and stress in plants (Gong et al., 2005).

Hydroxyl radicals attack polyunsaturated fatty acids, causing a hydrogen atom to be removed from the methylene group and thus start lipid peroxidation. MDA is the end product of lipid peroxidation (Teixeira et al., 2020).

In this study, some biochemical parameters such as pigment, antioxidant enzyme activities and lipid peroxidation of ENED reactive dyestuff on *L. minor* L., an aquatic plant that plays an important role in phytoremediation studies were investigated. In addition, the effect of SA application, which is an important plant hormone, on *L. minor* exposed to dye was tried to be determined.

MATERIAL AND METHODS

Experimental Design

Healthy mature plans of *L. minor* were obtained from Erciyes seed company, located at Kayseri, Turkey. Reactive dyestuff Everzol navy ED (ENED) was selected for a study. Before dye treatment, *L. minor* plants were acclimated in Hoagland medium (Hoagland and Arnon, 1938) for seven days in the greenhouse. After one week of cultivation, healthy fronds (30-40 g) of plants were separated and placed in 250 mL glass beakers in 1/30-dilute Hoagland culture solution containing one of the following treatments: (1) control: Hoagland medium: (2) 75 ppm ENED; (3) 150 ppm ENED; (4) 300 ppm ENED; (5) 0.5 mM SA; (6) 0.5 mM SA + 75 ppm ENED; (7) 0.5 mM SA + 150 ppm ENED and (8) 0.5 mM SA + 300 ppm ENED. All experiments were repeated in triplicate. The fronds were harvested on days 1, 4 and 7.

Pigment analysis

TChl and Car concentrations were measured at 470 nm, 645 nm and 662 nm according to the method described by De-Kok and Graham (1980). The absorbance was calculated according to Lichtenthaler and Wellburn (1983).

Enzyme Extraction and Protein Content

Enzyme extractions were assayed according to Huang et al. (2013). 0.5 g of *L. minor* was homogenized in 5 ml, 0.1 M potassium phosphate buffer (pH 7.8). Homogenates were centrifuged at 4°C and 15000 g for 15 min. A Bradford protein assay was used to determine the protein concentration, using bovine serum albumin as standard (Bradford, 1976).

POD Activity

POD activity was assigned according to Peters et al. (1989) and Mac Adam et al. (1992). POD activity was calculated at 436 nm. Guaicol's extinction coefficient is $26.6 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

APX Activity

APX activity was determined according to Nakano and Asada (1981). The decrease in the optical density to ascorbic acid was recorded at 290 nm. APX activity was determined with an extinction coefficient of $2.8 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

GST Activity

GST activity was estimated by the methods of Habig et al. (1974). Enzyme activity was determined at 344 nm. The extinction coefficient of CDNB is $9.6 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

GR Activity

GR activity was measured according to Carlberg and Mannervik (1985). GR activity was detected at 340 nm. The extinction coefficient NADPH is $6.2 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

GSH Content

GSH content was determined according to Akerboom and Sies (1981). GSH content was stated at 412 nm.

SOD Activity

SOD activity was established by the method of McCord Fridovich (1969). SOD activity was determined at 550 nm.

CAT Activity

CAT activity was measured by the method of Luck (1963). Enzyme activity was detected at 240 nm. The molar extinction coefficient for H_2O_2 is $0.0396 \text{ cm}^2 \mu\text{mol}^{-1}$.

Lipid Peroxidation Assay

MDA content was assayed by the thiobarbituric acid reactive substances method according to Heath and Packer (1968). Absorbance was calculated at 532 nm and 600 nm.

Statistical Analysis

Values were expressed as a mean of \pm SE. For all experiments, the total data were statistically analyzed in version 21.0 of the SPSS. One-way variance analysis (ANOVA) and Duncan multiple-range tests were used to test differences (Duncan, 1955). The confidence coefficient was set to $p < 0.05$.

RESULTS

Changes in TChl and Car Contents

In the 150 ppm ENED groups, the highest TChl was found at $15.02 \mu\text{g g}^{-1}$ on day 4. The highest TChl content was stated in the 0.5 M SA and 300 ppm ENED as $16.09 \mu\text{g g}^{-1}$ on day 7. TChl content decreased, except for the groups treated with 75, 150 and 300 ppm ENED on day 7 and groups treated with 150 ppm on day 4 compared to control. TChl content was increased compared to the 0.5 mM SA control on day 7 in the 0.5 mM SA and 150 ppm groups, and on day 4 and on day 7 in the SA and 300 ppm dye applied groups. The highest Car content was determined as $3.12 \mu\text{g g}^{-1}$ on day 7 in the 75 ppm ENED group. Car content was increased in the 75 ppm dye applied groups and SA and 300 ppm dye applied groups on day 7 compared to the control. These changes were found to be statistically significant (Figure 1).

Changes in Antioxidant Activity

POD activity was found higher in the 75 ppm, 150 ppm and 300 ppm dye applied groups on days 1, 4 and 7. POD activity was increased due to increasing day and dye concentration. Also after 0.5 mM SA and dye application, POD activity was determined higher

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.894056

according to 0.5 mM SA control. The highest POD activity was determined as 14.57 U mg⁻¹ protein and 16.13 U mg⁻¹ protein in 0.5 mM SA and 300 ppm ENED on days 4 and 7, respectively. These changes were determined to be statistically significant (Figure 2).

APX activity was determined higher in the 75 ppm, 150 ppm and 300 ppm dye applied groups on

days 1, 4 and 7. APX activity was increased due to increasing day and dye concentration. The highest APX activity was found as 15.34 U mg⁻¹ protein in 0.5 mM SA and 300 ppm dye applied groups. It was determined that 0.5 mM SA with dye application was more effective than dye application alone. These changes were found to be statistically significant (Figure 3).

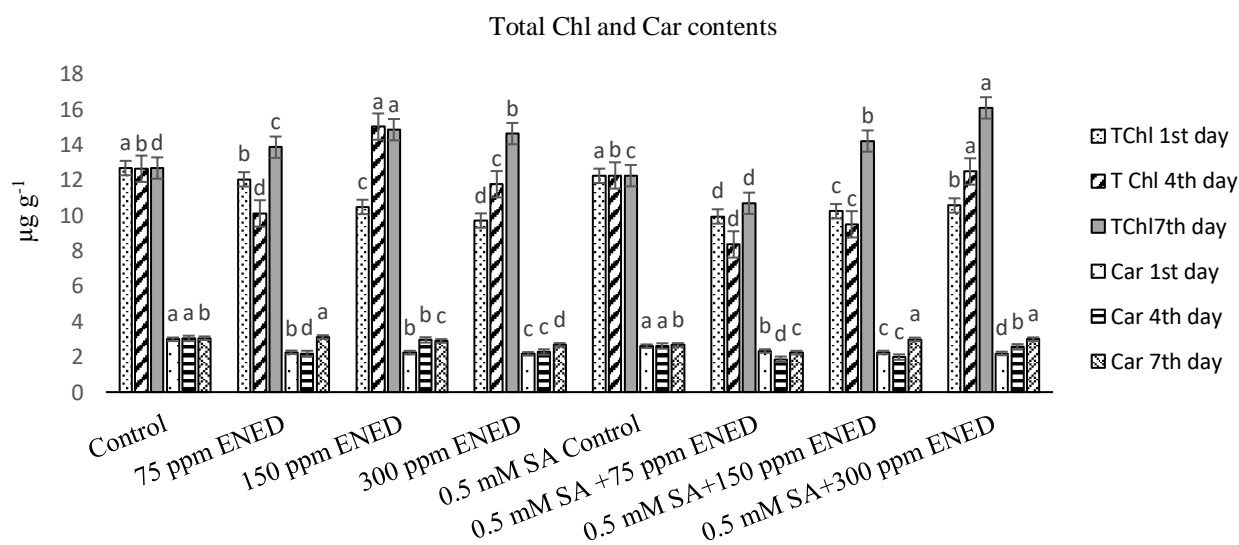


Figure 1. Changes in Total Chl and Car content in *L. minor* exposed to different concentrations of ENED and 0.5 mM SA+ ENED

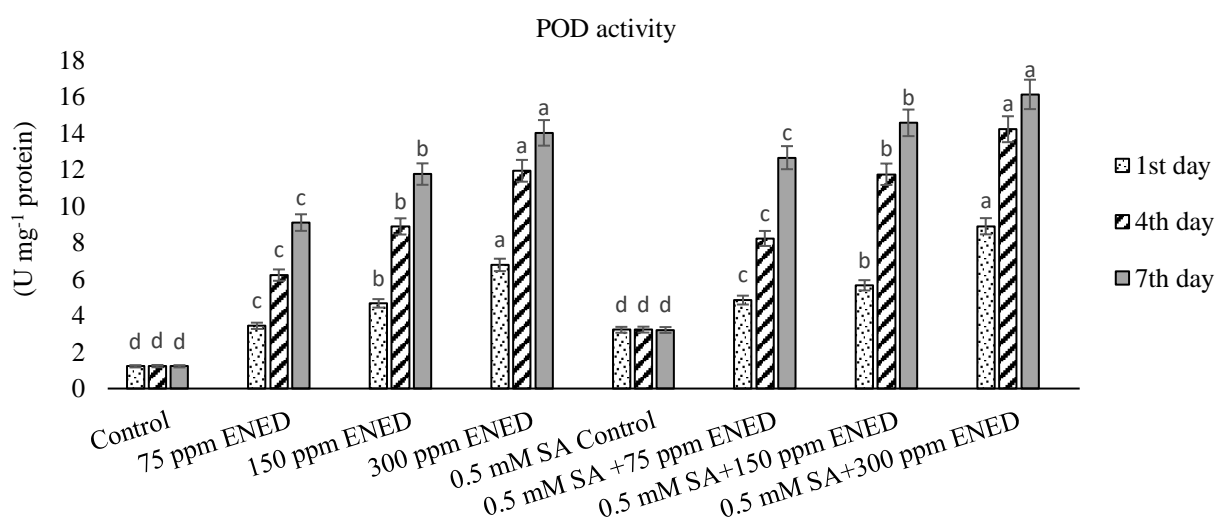


Figure 2. Changes in POD activity in *L. minor* exposed to different concentrations of ENED and 0.5 mM SA+ ENED

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.894056

The highest GST activity was detected as 12.33 U mg⁻¹ protein in 300 ppm dye applied groups on day 7. GST activity was found higher in 0.5 mM SA with dye applied groups compared to dye application alone. The highest GST activity was found as 14.26 U mg⁻¹ protein in the groups treated with 0.5 mM SA + 300 ppm dye applied groups on day 7. These changes were determined to be statistically significant (Figure 4).

GR activity was increased in 75 ppm, 150 ppm and 300 ppm dye applied groups on day 1 and decreased in 150 ppm and 300 ppm dye applied groups compared to the control on days 4 and 7. GR activity was determined higher in 0.5 mM SA and dye applied groups compared to dye applied groups. GR activity decreased in the SA and dye applied groups on days 4 and 7. These changes were found to be statistically significant (Figure 5).

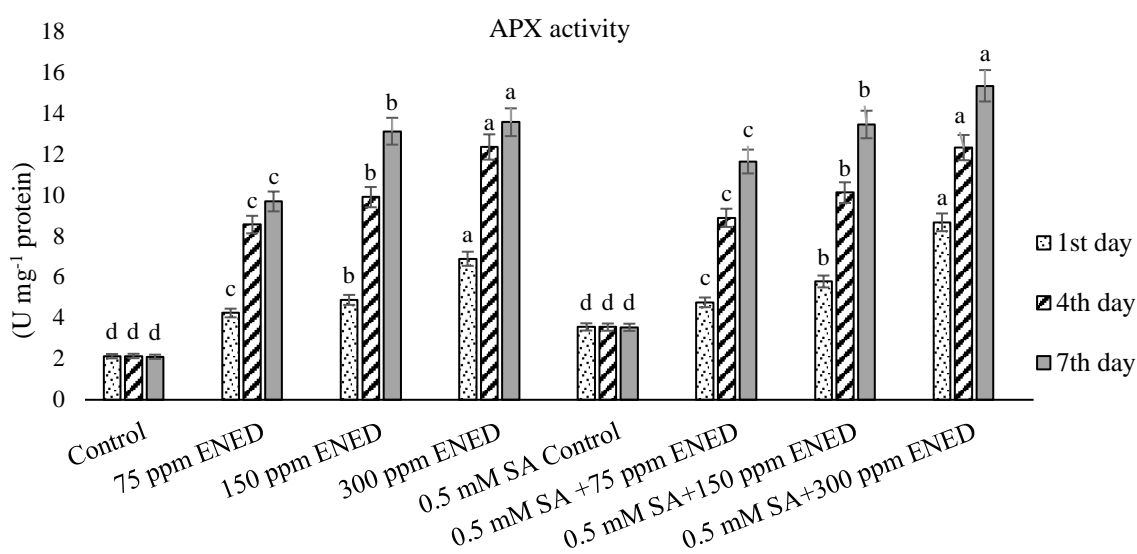


Figure 3. Changes in APX activity in *L. minor* exposed to different concentrations of ENED and 0.5 mM SA+ ENED

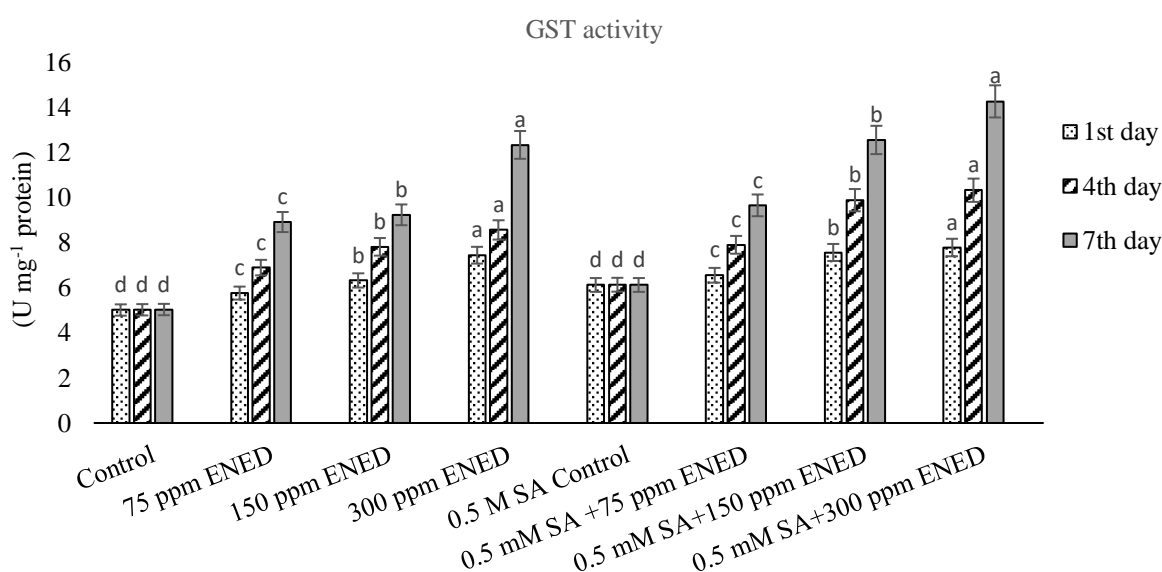


Figure 4. Changes in GST activity in *L. minor* exposed to different concentrations of ENED and 0.5 mM SA+ ENED

GSH content was higher in 75 ppm, 150 ppm and 300 ppm dye applied groups compared to control. There was an increase in the GSH content in the 0.5 mM SA and dye applied groups depending on both concentrations and days. The highest GSH content

was determined as 1.9 U mg⁻¹ protein in 300 ppm dye applied groups, while it was 2.38 U mg⁻¹ protein in groups treated with 0.5 mM SA and 300 ppm dye applied groups. These changes were determined to be statistically significant (Figure 6).

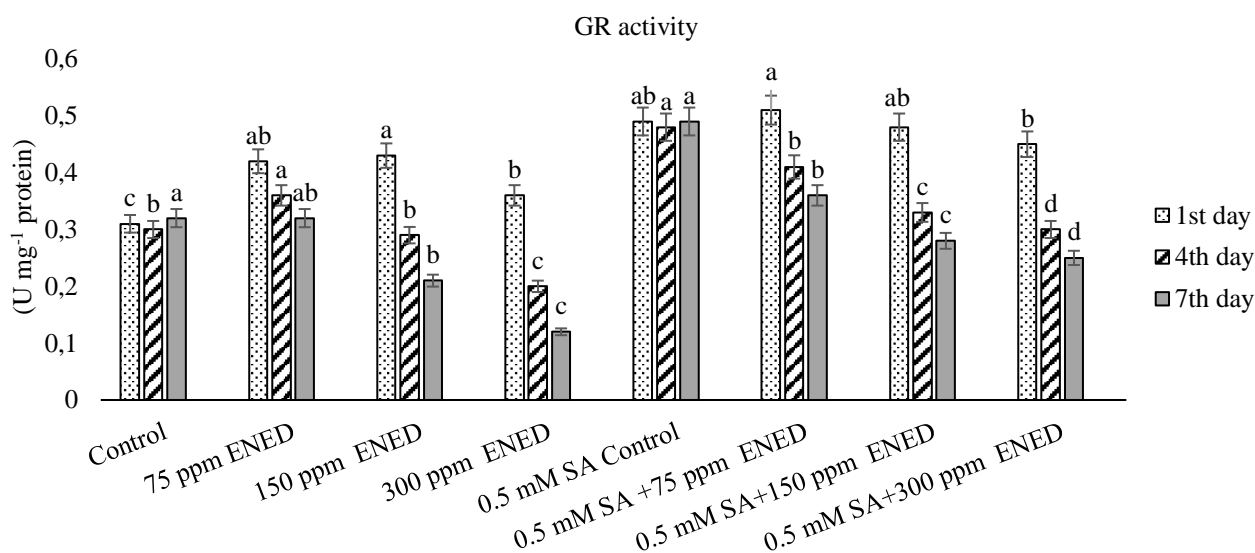


Figure 5. Changes in GR activity in *L. minor* exposed to different concentrations of ENED and 0.5 mM SA+ ENED

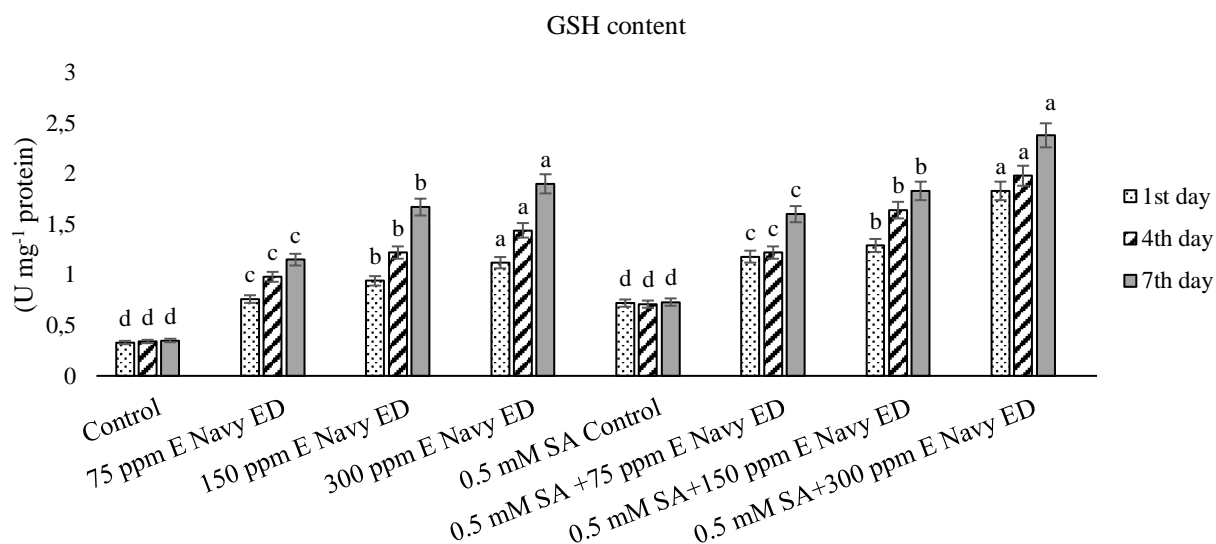


Figure 6. Changes in GSH content in *L. minor* exposed to different concentrations of ENED and 0.5 mM SA+ ENED

SOD activity increased in the dye applied groups on days 1, 4 and 7. SOD activity was determined higher in the groups treated with 300 ppm dye as 1.8 U mg⁻¹ protein. SOD activity increased on days 4 and 7 in the 0.5 mM SA and 75 ppm dye groups and in the 0.5

mM SA and 150 ppm dye groups, while it increased on day 4 and decreased on day 7 in the 0.5 mM SA and 300 ppm dye groups (Figure 7). In the groups treated with 0.5 mM SA and dye and dye alone, CAT activity increased on day 4. CAT activity decreased

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.894056

on the 7th day in both treatment groups. The highest CAT activity was calculated as 1.89 U mg⁻¹ protein on day 4 in the 0.5 mM SA and 300 ppm dye groups, while the lowest CAT activity was found in the 0.5 mM SA control group (Figure 7).

Changes in lipid peroxidation

MDA content was increased on days 4 and 7 in the groups treated with 75 ppm and 150 ppm, while it was found to increase on day 4 and decrease on day 7 in

the groups with 300 ppm dye applied groups. MDA content was increased in the 75 ppm and 150 ppm SA and dye applied groups on days 4 and 7. In SA and 300 ppm dye applied groups an increase was determined on day 4 and a decrease was found on day 7. It was determined that SA and dye application was more effective than dye application alone. These changes were found to be statistically significant (Figure 8).

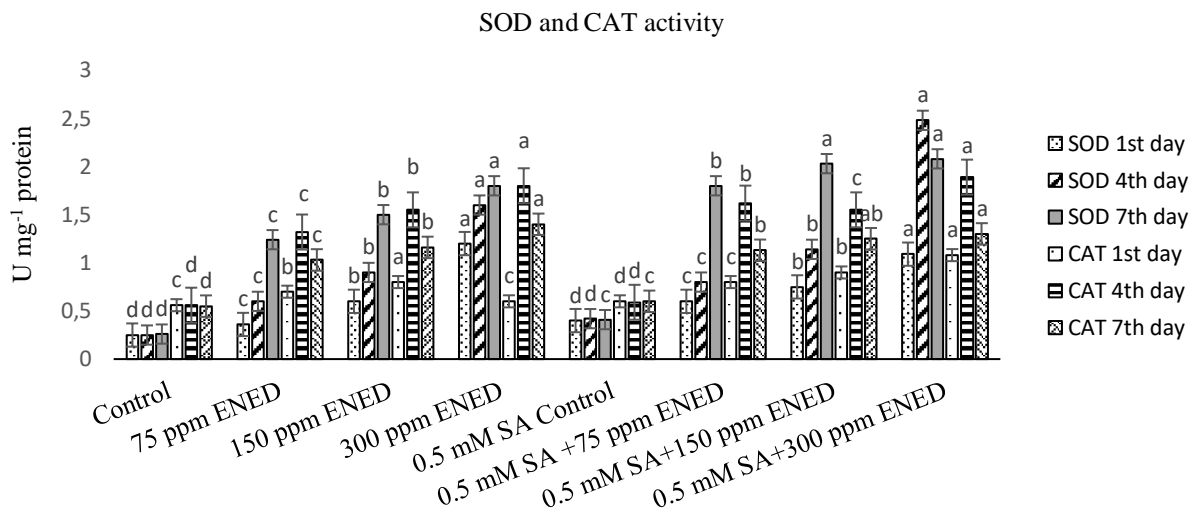


Figure 7. Changes in SOD and CAT activities in *L. minor* exposed to different concentrations of ENED and 0.5 mM SA+ ENED

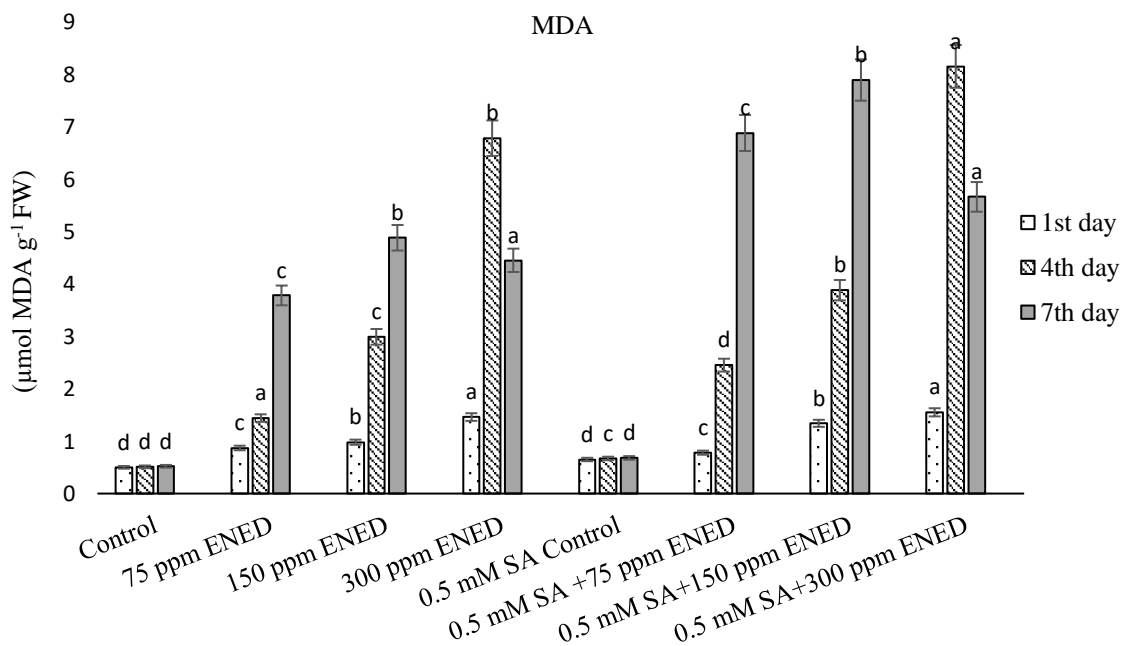


Figure 8. Changes in MDA content in *L. minor* exposed to different concentrations of ENED and 0.5 mM SA+ ENED

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.894056

DISCUSSION

Synthetic dyes are widely used in the textile, food, paper and leather industries. The synthetic origin and complex structure of these dyes make them strong and difficult to degrade. *L. minor* L. has been identified as a suitable plant material for ecotoxicological investigations in recent years (Sackey et al., 2020). SA mediates plant responses to many biotic and abiotic stresses (Hernández-Ruiz and Arnao, 2018; Cohen and Leach, 2019). In this study, the protective role of 0.5 mM SA against oxidative stress caused by ENED, an anionic dye in *L. minor* was determined.

The photosynthetic pigments are directly connected to the growth. Car are important antioxidants that play a role in oxidative stress tolerance (Havaux, 2014; Chavoushi et al., 2020; Li et al., 2020). Souza et al. (2019) showed that the chlorophyll content decreased at high iron oxide nanoparticle concentrations, which disrupted the light absorption mechanism in *L. minor*. In this study, total Chl content was determined higher in the 75 ppm, 150 ppm and 300 ppm dye groups compared to the control groups on day 7. Total Chl content in 0.5 mM SA and 150 ppm dye applied groups and 0.5 mM SA and 300 ppm dye applied groups were found higher than 0.5 mM SA control group on day 7. Car content was higher in the 75 ppm dye applied groups, 0.5 mM SA and 75 ppm dye applied groups and 0.5 mM SA and 300 ppm dye applied groups compared to control groups (Figure 1). Chlorophyll breakdown can be caused, in particular, by increased chlorophyllase enzyme activity. POD and APX play an important role in the antioxidant system of plants (Buttar et al., 2020). Li et al. (2020) determined that Ag⁺ treatment caused an evident reduction in the activities of SOD, POD and CAT in *L. minor*. Also photosynthetic pigment contents of *L. minor* decreased. In this study, it was determined that 0.5 mM SA and the ENED application increased the POD and APX activities more than the dye-only groups (Figure 2, 3).

GSH plays a direct role in neutralizing free radicals by chemically reacting with singlet oxygen with superoxide and hydroxyl radicals (Cicerli, 2004). The reduction of oxidized glutathione (GSSG) to GSH is catalyzed by the GR enzyme. GST plays a key role in detoxification mechanism (Lo et al., 2007). Teisseire and Vernet (2000) showed that GSH and GSSG contents in *L. minor* increased after diuron and folpet-exposure. Razinger et al. (2007) reported that

treatment of *L. minor* with CuSO₄ resulted in an immediate decrease in the glutathione pool. GR, guaiacol peroxidase and CAT activities increased after 24 hours of exposure with CuSO₄. In this study, it was determined that GSt activity and GSH content increased on days 1, 4 and 7. GR activity decreased in both treatment groups on day 7. SA application was found to be more effective than dye application alone (Figure 4-6).

SOD is an important antioxidant enzyme in reducing and eliminating the content of ROS. CAT, which are mainly localized in peroxisomes, are enzymes containing tetrameric heme that convert H₂O₂ to O₂ and H₂O. Sun et al. (2019) reported that SOD and CAT failed to reflect the effects of nano-ZnO on Cd toxicity on *L. minor*. Alkimi et al. (2019) reported that SA application was capable of increasing CAT and provoking a variation in APX and GSTs, according to time and concentration on *L. minor*. In this study, while SOD activity increased on days 1, 4 and 7 in both treatment groups, CAT activity decreased after day 4. It was determined that SA application was more effective in both applications (Figure 7).

MDA appears as an important indicator in revealing lipid damage. Parlak and Yilmaz (2012) found that pigments and soluble proteins decreased exposure to high Zn concentrations. Also the content of MDA increased with increasing Zn concentration in *L. gibba*, *L. minor* and *Spirodela polyrrhiza*. In this study, it was observed that 0.5 mM SA application generally increased the MDA content in *L. minor* (Figure 8).

CONCLUSIONS

L. minor is one of the strongest candidate species for use in technologies to be installed in natural environments. In conclusion ENED dyestuff caused oxidative stress in *L. minor* L. Pigmentation was generally reduced. POD, APX, GST, GSH, SOD and CAT activities increased with dye and 0.5 mM SA and dye application on day 7. GSH content decreased in both dye application groups on day 7. MDA content increased. MDA content increased in both the dye applied groups and the 0.5 mM SA and dye applied groups. The knowledge obtained from this research indicates that exogenous SA application had a healing effect against the dye-induced stress in *L. minor*.

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.894056

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank Nazan Battaloglu for her helpful advice on various technical issues examined in this paper.

CONFLICT OF INTEREST STATEMENT

The author declares that there is no conflict of interest in this study.

RESEARCH AND PUBLICATION ETHICS STATEMENT

The author declares that the research and publication ethics are complied with in the study.

REFERENCES

- Akerboom T.P.M., Sies H., 1981. Assay of glutathione, glutathione disulfide and glutathione mixed disulfides in biological samples. *Method Enzymol.*, 77:373–382.
- Akbulut, E., 2020. Effects of salicylic acid on fatty acid gene expression in *Carthamus tinctorious* L. cv. Dinçer under pendimethalin stress. *Int. J. Pure Appl. Sci.* 6(2):61–67.
- Alkimin, G. D., Daniel, D., Dionisio, R., Soares, A. M. V. M., Barata, C., Nunes, B., 2019. Effects of diclofenac and salicylic acid exposure on *Lemma minor*: Is time a factor? *Environmental Research*, 177:108609.
- Al-Snai, A. E., 2019. *Lemma minor*: Traditional uses, chemical constituents and pharmacological effects-A review. *IOSR Journal of Pharmacy*, 9(8):6–11.
- Ashraf, S., Ali, Q., Zahir, Z. A., Ashraf, S., Asghar, H. N., 2019. Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils. *Ecotoxicology and Environmental safety*, 174:714–727.
- Aziz, A., Kapoor, D., 2018. Salicylic Acid: It's Physiological Role and Interactions. *Research Journal of Pharmacy and Technology*, 11(7):3171–3177.
- Bansal, N., Kanwar, S. S., 2013. Peroxidase (s) in environment protection. *The Scientific World Journal*.
- Bozbuga, R., 2020. Expressions of pathogenesis related 1 (PR1) gene in *Solanum lycopersicum* and Influence of salicylic acid exposures on host-Meloidogyne incognita interactions. In *Doklady. Biochemistry and Biophysics*. Pleiades Publishing. 494(1):266–269.
- 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.
- Buttar, Z. A., Wu, S. N., Arnao, M. B., Wang, C., Ullah, I., Wang, C., 2020. Melatonin suppressed the heat stress-induced damage in wheat seedlings by modulating the antioxidant machinery. *Plants*, 9(7):809.
- Carlberg, I., Mannervik, B., 1985. Glutathione reductase. *Methods in Enzymology*. 113:484–490.
- Chavoushi, M., Najafi, F., Salimi, A., Angaji, S. A., 2020. Effect of salicylic acid and sodium nitroprusside on growth parameters, photosynthetic pigments and secondary metabolites of safflower under drought stress. *Scientia Horticulturae*, 259:108823.
- Cicerali, N. I., 2004. Effect of stress on antioxidant defense systems of sensitive and resistant cultivars of lentil (*Lens culinaris* M.), Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, Ankara.
- Cohen, S. P., Leach, J. E., 2019. Abiotic and biotic stresses induce a core transcriptome response in rice. *Scientific Reports*, 9(1):1–11.
- De Kok, L., Graham, M., 1989. Levels of pigments, soluble proteins, amino acids and sulhydryl compounds in foliar tissue of *Arabidopsis thaliana* during dark-induced and natural senescence. *Plant Physiology and Biochemistry* (Paris), 27(2): 203–209.
- Demirci, T., Asci, Ö. A., Baydar, N. G., 2021. Influence of salicylic acid and L-phenylalanine on the accumulation of anthraquinone and phenolic compounds in adventitious root cultures of madder (*Rubia tinctorum* L.). *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*, 144(2):313–324.
- Di, X., Gomila, J., Takken, F. L., 2017. Involvement of salicylic acid, ethylene and jasmonic acid signalling pathways in the susceptibility of tomato to *Fusarium oxysporum*. *Molecular Plant Pathology*, 18(7), 1024–1035.
- Dorina, S., Judith, S., Björn, W., Julia, S., Andrea, S., Muffler, K., & Roland, U., 2020. A new strategy for a combined isolation of EPS and pigments from cyanobacteria. *Journal of Applied Phycology*, 1–12.
- Duncan, D. B., 1955. Multiple range and multiple F tests. *Biometrics*, 11(1):1–42.
- Feng, J., Zhang, M., Yang, K. N., Zheng, C. X., 2020. Salicylic acid-primed defence response in octoploid strawberry 'Benihoppe' leaves induces resistance against *Podosphaera aphanis* through enhanced accumulation of proanthocyanidins and upregulation of pathogenesis-related genes. *BMC Plant Biology*, 20:1–18.
- Gong, H., Jiao, Y., Hu, W. W., Pua, E. C., 2005. Expression of glutathione-S-transferase and its role in plant growth and development in vivo and shoot morphogenesis in vitro. *Plant Molecular Biology*, 57(1): 53–66.
- Habig, W., Pabst, M., Jakoby, W., 1974. The first enzymatic step in mercapturic acid formation. Glutathione-S-transferase. *J Biol Chem*, 249:7130–7139.
- Hasanuzzaman, M., Nahar, K., Anee, T. I., Fujita, M., 2017. Glutathione in plants: biosynthesis and

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.894056

- physiological role in environmental stress tolerance. *Physiology and Molecular Biology of Plants*, 23(2): 249–268.
- Havaux, M., 2014. Carotenoid oxidation products as stress signals in plants. *The Plant Journal*, 79(4): 597–606.
- Heath, R. L., Packer, L., 1968. Photoperoxidation in isolated chloroplasts: I. Kinetics and stoichiometry of fatty acid peroxidation. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 125(1):189–198.
- Hernández-Ruiz, J., Arnao, M. B., 2018. Relationship of melatonin and salicylic acid in biotic/abiotic plant stress responses. *Agronomy*, 8(4):33.
- Hoagland, D. R., Arnon, D. I., 1950. The water-culture method for growing plants without soil. Circular. California agricultural experiment station, 347(2nd edit).
- Huang, L., Lu, Y., Gao, X., Du, G., Ma, X., Liu, M., Chen, Y., 2013. Ammonium-induced oxidative stress on plant growth and antioxidative response of duckweed (*Lemna minor* L.). *Ecological Engineering*, 58:355–362.
- Iatrou, E. I., Kora, E., Stasinakis, A. S., 2018. Investigation of biomass production, crude protein and starch content in laboratory wastewater treatment systems planted with *Lemna minor* and *Lemna gibba*. *Environmental Technology*, 40(20).
- Karaaslan N. M., Karaaslan M. G., Ates, B., 2018. Effects of some extraction solvents on the antioxidant properties of strawberry fruit. *Int. J. Pure Appl. Sci.*, 4(2): 102–109.
- Li, C., Ji, J., Wang, G., Li, Z., Wang, Y., Fan, Y., 2020. Over-expression of LcPDS, LcZDS, and LcCRTISO, genes from wolfberry for carotenoid biosynthesis, enhanced carotenoid accumulation, and salt tolerance in tobacco. *Frontiers in Plant Science*, 11:119.
- Lichtenthaler, H. K., Wellburn, A. R., 1983. Determinations of total carotenoids and chlorophylls a and b of leaf extracts in different solvents: Portland Press Ltd.
- Lo, W. J., Chiou, Y. C., Hsu, Y. T., Lam, W. S., Chang, M. Y., Jao, S. C., Li, W. S., 2007. Enzymatic and nonenzymatic synthesis of glutathione conjugates: application to the understanding of a parasite's defense system and alternative to the discovery of potent glutathione s-transferase inhibitors. *Bioconjugate Chem.*, 18:109–120.
- Luck H., 1963. Catalase. Methods of enzymatic analysis, 885–888.
- MacAdam, J. W., Nelson, C. J., Sharp, R. E., 1992. Peroxidase activity in the leaf elongation zone of tall fescue: I. Spatial distribution of ionically bound peroxidase activity in genotypes differing in length of the elongation zone. *Plant Physiology*, 99(3): 872–878.
- McCord J.M., Fridovich I., 1969. Superoxide dismutase: An enzymic function for erythrocyte protein (hemoeuprein), *J. Biol. Chem*, 244(22):6049–6055.
- Nakano, Y., Asada, K., 1981. Hydrogen peroxide is scavenged by ascorbate-specific peroxidase in spinach chloroplasts. *Plant and Cell Physiology*, 22(5): 867–880.
- Parlak, K. U., Yilmaz, D. D., 2012. Response of antioxidant defences to Zn stress in three duckweed species. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 85:52–58.
- Peters, J. L., Castillo, F. J., Heath, R. L., 1989. Alteration of extracellular enzymes in pinto bean leaves upon exposure to air pollutants, ozone and sulfur dioxide. *Plant Physiology*, 89(1):159–164.
- Sackey, L. N., Kočí, V., van Gestel, C. A., 2020. Ecotoxicological effects on *Lemna minor* and *Daphnia magna* of leachates from differently aged landfills of Ghana. *Science of the Total Environment*, 698:134295.
- Sarker, U., Oba, S., 2020. The response of salinity stress-induced *A. tricolor* to growth, anatomy, physiology, non-enzymatic and enzymatic antioxidants. *Frontiers in Plant Science*, 11.
- Sharma, G., Mathur, V., 2020. Modulation of insect-induced oxidative stress responses by microbial fertilizers in *Brassica juncea*. *FEMS Microbiology Ecology*, 96(4):fiae040.
- Souza, L. R. R., Bernardes, L. E., Barbetta, M. F. S., da Veiga, M. A. M. S., 2019. Iron oxide nanoparticle phytotoxicity to the aquatic plant *Lemna minor*: effect on reactive oxygen species (ROS) production and chlorophyll a/chlorophyll b ratio. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(23):24121–24131.
- Stephenie, S., Chang, Y. P., Gnanasekaran, A., Esa, N. M., Gnanaraj, C., 2020. An insight on superoxide dismutase (SOD) from plants for mammalian health enhancement. *Journal of Functional Foods*, 68:103917.
- Strzałka, K., Kostecka-Gugała, A., Latowski, D., 2003. Carotenoids and environmental stress in plants: significance of carotenoid-mediated modulation of membrane physical properties. *Russian Journal of Plant Physiology*, 50(2):168–173.
- Sun, S., Li, X., Sun, C., Cao, W., Hu, C., Zhao, Y., Yang, A., 2019. Effects of ZnO nanoparticles on the toxicity of cadmium to duckweed *Lemna minor*. *Science of The Total Environment*, 662:697–702.
- Teixeira, G. C. M., de Mello Prado, R., Oliveira, K. S., D'Amico-Damião, V., Junior, G. D. S. S., 2020. Silicon increases leaf chlorophyll content and iron nutritional efficiency and reduces iron deficiency in Sorghum plants. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 1–10.

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.894056

Wang, Y., Cui, X., Yang, B., Xu, S., Wei, X., Zhao, P., Jiang, Y. Q., 2020. WRKY55 transcription factor positively regulates leaf senescence and the defense response by modulating the transcription of genes implicated in the biosynthesis of reactive oxygen

species and salicylic acid in Arabidopsis. *Development*, 147(16).
Yu, J., Cang, J., Lu, Q., Fan, B., Xu, Q., Li, W., Wang, X., 2020. ABA enhanced cold tolerance of wheat 'dn1' via increasing ROS scavenging system. *Plant Signaling and Behavior*, 15(8):1780403.

Farklı Yağ Oranına Sahip Keçi Sütü Tozlarının Fizikokimyasal Özellikleri, Toz Akış Davranışı ve Partikül Boyutu Parametrelerinin Belirlenmesi

Durmuş Sert¹, Emin Mercan^{2*}

¹ Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

² Bayburt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü Bayburt, Türkiye

dsert@erbakan.edu.tr^{id}, *eminmercan20@hotmail.com^{id}

Makale gönderme tarihi: 20.05.2021, Makale kabul tarihi: 22.06.2021

Öz

Bu çalışmada, farklı yağ oranlarının keçi sütü tozunun bazı fizikokimyasal özellikleri, toz akış davranışları (kekleşme, kohezyon ve hıza bağlı toz akış özellikleri) ve partikül boyutu üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla yağsız ve yağlı keçi sütü tozu püskürterek kurutma yöntemiyle üretilmiştir. Sıkıştırılmış yığın yoğunluğu yağsız örnekte 0.71 g cm⁻³, yağlı örnekte ise 0.57 g cm⁻³ olarak belirlenmiştir. Her iki örneğinde çözünürlüğü %99.80'dir. Yağsız süt tozunun kekleşme kuvveti (-0.190 N.mm) yağlı süt tozuna (26.734 N.mm) kıyasla oldukça düşük bulunmuştur. Yağsız örneğin kohezyon indeksi 21.7, yağlı örneğin ise 42.2 olarak saptanmıştır. Artan hıza bağlı kohezyon indeksi değerlerinin yağsız süt tozunda yağlı süt tozuna kıyasla daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Her iki örneğin de sıkıştırma katsayıları artan hıza bağlı olarak azalmıştır. 100 mm s⁻¹ hızda, yağsız süt tozunun sıkıştırma katsayısı 38.6 N.mm iken yağlı örnekte bu değer 63.3 N.mm'dir. Yağsız keçi süt tozunda D[4,3] değeri 44.0 µm, yağlı örnekte ise 34.2 µm olarak tespit edilmiştir. Toz akış analizlerinin sonuçları, keçi sütü tozunun akış davranışı hakkında önemli veriler ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler: Fizikokimyasal özellikler, keçi süt tozu, partikül boyutu, toz akış karakteristiği

Determination of Physicochemical Properties, Powder Flow Behavior and Particle Size Parameters of Goat Milk Powders with Different Fat Content

Abstract

In this study, the effects of different fat ratios on some physicochemical properties, powder flow behavior (caking, cohesion and powder flow speed dependent properties) and particle size of goat milk powder were investigated. For this purpose, skim (SMP) and whole goat milk powders (WMP) were produced by spray-drying method. The tapped bulk density was determined as 0.71 g cm⁻³ in the SMP and 0.57 g cm⁻³ in the WMP. The solubility in both samples was 99.80%. The caking strength of SMP (-0.190 N.mm) was found to be significantly low compared to that of WMP (26.734 N.mm). The cohesion index of SMP was found to be 21.7, and that of the WMP was 42.2. Depending on the increasing speed, cohesion index values were found to be lower in SMP compared WMP. In both samples the compression coefficients decreased with increasing speed. At a speed of 100 mm s⁻¹, the compression coefficient of SMP was 38.6 N.mm, while this value was 63.3 N.mm for WMP. The D[4,3] value was determined as 44.0 µm in SMP and 34.2 µm in WMP. The results of powder flow analysed revealed that crucial data on the flow behavior of goat milk powder.

Keywords: Physicochemical properties, goat milk powder, particle size, powder flow characteristic

GİRİŞ

Dünya genelinde inek sütü dışında süt üretimi, yılda 133 milyon ton ile toplam üretimin %17'sinden fazlasını oluşturmaktadır. Bunun %13.5'i inek sütü haricindeki üretime en büyük katkı sağlayanlardan biri olarak kabul edilen keçi sütü üretimidir (Ranadheera, Naumovski ve Ajlouni, 2018). Mevcut

dünya keçi sürüsünün yaklaşık 780 milyon olduğu tahmin edilmekte ve yılda yaklaşık 12.2 milyon ton keçi sütü üretilmektedir. Bu üretim, süt endüstrisinin tüm dünya üretiminin yaklaşık %2'sine tekabül etmektedir. Keçi sütü ya doğrudan tüketilmekte ya da çeşitli süt ürünlerinin üretiminde kullanılmakta olup

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.940046

dünya genelinde önemli sayıda insan keçi sütü ve ürünlerini tüketmektedir (Pulina ve ark., 2018).

Keçi sütü, alkalinite, tamponlama kapasitesi ve sindirilebilirlik açısından sığır ve insan sütünden ayrılır. Aynı zamanda insan sağlığına ve beslenmesine potansiyel olarak yararlı kılan bazı faydalı özelliklere sahiptir (Slačanac ve ark., 2010). Keçi sütü ürünlerinin besin bileşimi inek sütü ürünleriyle karşılaştırılabilir düzeydedir. Bununla birlikte, inek sütü alerjisi olan çocukların diyetlerinde inek sütü ürünlerinin potansiyel ikame maddesi olarak kullanılabilir (Pandya ve Ghodke, 2007).

Keçi sütü; ticari veya geleneksel yöntemlerle popüler peynir çeşitleri ve yoğurdun yanı sıra pastörize içecek, UHT süt, koyulaştırılmış süt, dondurma, süt tozu, geleneksel keçi sütü ürünleri, hatta sabunlar, losyonlar ve tatlıların üretiminde kullanılmaktadır. Keçi sütünden üretilen dondurma, sütlü içecek ve süt tozu gibi ürünler besleyici ve antialerjenik özelliklerinden dolayı çocuklar, gençler ve hastalar açısından faydalı bir alternatif süt ürünü olabilmektedir (Pandya ve Ghodke, 2007).

Peynir yapımında keçi sütü kullanımı yaygın olmasına rağmen, keçi sütünün süt tozu üretiminde kullanımı ile ilgili literatürde az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bunun muhtemel nedeni küçük çiftliklerden fazla miktarda keçi sütü temin edilememesi ve keçi sütünün inek ve manda sütü ile karıştırılması nedeniyle yetersiz olmasıdır (Ranadheera ve ark., 2019). Reddy ve ark. (2014) tarafından Osmanabadi keçi sütünden yağlı süt tozu üretiminde farklı sıcaklık ve konsantrasyon uygulamalarının etkisi araştırılmıştır. Yapılan farklı bir çalışmada, püskürtürerek kurutma öncesi soya lesitini ilavesinin keçi süt tozunun fizikokimyasal özelliklerine etkisi incelenmiştir (Fonseca, Bento, Quintero, Gabas ve Oliveira, 2011). Başka bir çalışma ise sade ve farklı konsantrasyonlarda tarçın, keçiyoynuzu ve zencefil tozu içeren keçi sütü tozu üretiminin kalite özellikleri üzerine etkisini ele almıştır (Baykal, Karais, Çalışkan-Koç ve Dirim, 2018).

Süt tozu genellikle raf ömrünü uzatmak için koyulaştırılmış süttten püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilmektedir. Süt tozu, ortam sıcaklığında önemli bir bozulma olmaksızın uzun süre muhafaza edilebilmektedir. Ayrıca, taşınması, işlenmesi ve gıda ürünlerinin formülasyonunda kolaylık sağlaması nedeniyle genellikle süt tozları tercih edilmektedir.

Süt tozları, rekonsitiüe veya rekombine süt ürünleri ile fırıncılık, şekerleme ve et ürünlerinde kullanılmaktadır. Bu nedenle, süt endüstrisinde yüksek işlevselliğe ve kaliteye sahip geliştirilmiş süt tozlarının üretimi oldukça önemlidir (Er, Sert ve Mercan, 2019). Pek çok bölgede keçi sütünün genellikle düşük arz hacmi, taşıma ve işleme sorunlarından dolayı süt tozu üretimi oldukça istenen bir durum olabilmektedir.

Taşıma, depolama ve işleme süreçlerinde, süt tozlarının akış özelliklerinde meydana gelen değişimler düşük kaliteli ürün eldesi veya üretimde aksamalara neden olabilmesi nedeniyle oldukça önemli bir özelliktir. Çeşitli toz gıdalarda akış özelliklerini belirlemek için hassas, hızlı ve tekrarlanabilir ölçümler yapabilen otomasyona uygun olmaları nedeniyle toz akış analiz cihazları kullanılmaktadır (Mercan, Sert ve Akın, 2018).

Mevcut literatürde keçi sütü tozlarının toz akış özelliklerini inceleyen ve toz akış özellikleri ile fizikokimyasal özelliklerinin birlikte incelendiği herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu sebeple, bu çalışmadan elde edilen sonuçların literatürdeki boşluğun doldurulmasına ve endüstriyel uygulamalara katkıda bulunacağı varsayılmaktadır. Bu çalışmanın amacı potansiyel ticari öneme sahip olan püskürtürerek kurutulmuş yağsız ve yağlı keçi süt tozlarının kekleşme, kohezyon ve hıza bağlı toz akış özelliklerini belirlemektir. Ayrıca bu tozların fizikokimyasal özellikleri ve partikül boyutu değerlerinin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Araştırmada kullanılan çiğ keçi sütü yerel bir çiftlikten (Konya) temin edilmiştir. Sütler sağımdan sonra kısa süre içinde süt tozu üretiminin yapılacağı Enka Süt AŞ'ye (Konya) getirilmiştir. Kullanılan keçi sütünün ortalama bileşimi şu şekildedir: %12.15 kuru madde, %3.25 yağ, %3.70 protein (yaş bazlı) ve pH 6.73'tür.

Süt Tozu Örneklerinin Üretimi

Süt tozu üretimi amacıyla işletmeye getirilen keçi sütüne gerekli kimyasal kontroller (asitlik, pH ve yağ) yapıldıktan sonra süt süzülüş ve 63°C'de ön ısıtmaya tabi tutulmuştur. Ön ısıtmayı takiben sütün yağ oranı seperatör (GEA Westfalia MSD 350, GEA Westfalia Separator Group GmbH, Oelde, Almanya)

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.940046

kullanılarak yağsız süt için maksimum %0.15 (tozda maksimum %1.5) ve yağlı süt için %3.1 (tozda minimum %26) olacak şekilde ayarlanmıştır. Yağ oranı ayarlanmış sütlere 85°C'de 1 dk pastörizasyon uygulanmıştır. Sonrasında pastörize edilmiş yağsız ve yağlı süt düşen film evaporatör (GEA Wiegand GmbH, Ettlingen, Almanya).yardımıyla yaklaşık %45±1 kuru maddeye ulaşmaya kadar koyulaştırılmıştır. Koyulaştırılma işlemi takiben kurutma aşamasına geçilmiştir. Yağsız ve yağlı keçi süt tozu üretiminde GEA Niro Atomizer (GEA Process Engineering A/S, Soeborg, Danimarka) pilot ölçekli püskürtmeli kurutucu kullanılmıştır. Kurutma esnasında, 180°C giriş sıcaklığı, 70°C çıkış sıcaklığı ve 30000 kg h⁻¹ hava hızı uygulanmıştır. Püskürterek kurutmada döner atomizer kullanılmıştır. Yağsız ve yağlı keçi süt tozları üretimi takiben yaklaşık 1000'er g olacak şekilde 3 kat kraft kâğıt kaplı polietilen torba ile ambalajlanarak analizlerin yapılacağı Necmettin Erbakan Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü (Konya) Laboratuvarlarına getirilmiştir.

Süt Tozlarına Ugulanan Analizler

Fizikokimyasal analizler

Süt tozlarının nem içeriği gravimetrik olarak kurutma yöntemiyle belirlenmiş ve % nem olarak hesaplanmıştır (GEA, 2006a). Örneklerin yağ oranı gerber metodu kullanılarak %0-35 aralığında ölçüm yapabilen Teichert süt tozu bütirometresinden direkt olarak % yağ olarak okunmasına tespit edilmiştir (GEA, 2005). Süt tozlarının protein oranı (%) Mercan (2019) tarafından bildirilen metoda göre Kjelttech (Kjeltec-8200, Foss Electric, Danimarka) cihazı ile belirlenmiştir. Örneklerin kül içeriğinin belirlenmesi amacıyla süt tozlarına 525°C'deki kül fırınında (Carbolite-AAF 1100, Birleşik Krallık) hiç siyahlık kalmayınca kadar yaklaşık 16 saat süreyle yakma işlemi uygulanmıştır (GEA, 2004). Titrasyon asitliği nem oranı %3.17-3.77 arasında olan süt tozlarından rekonstitüe edilmiş sütlere (%10 yağsız kuru madde) 0.1 N NaOH ile titre edilmesiyle belirlenmiş ve sonuçlar % laktik asit (%LA) cinsinden verilmiştir (GEA, 2006b). pH analizi için süt tozları rekonstitüe (%10 yağsız kuru madde) edilmiş ve 315i/SET (WTW, Almanya) el tipi pH metre ile ölçüm yapılmıştır. Örneklerin sıkıştırılmış yığın yoğunluğu belirli hacimdeki süt tozuna belirli sayıda vurularak belirlenmiş ve sonuçlar gr cm⁻³ cinsinden verilmiştir (IDF, 1995). Süt tozlarının çözünübilirliklerinin

belirlenmesinde Amerikan Süt Ürünleri Enstitüsü (ADPI) metodu kullanılmış ve %çözünübilirlik olarak verilmiştir (ADPI, 2002).

Toz akış analizleri

Keçi süt tozlarının toz akış özelliklerini değerlendirebilmek amacıyla TA.XTPlus Tekstür Analiz cihazına (Stable Micro Systems, Godalming, Surrey, UK) bağlı bir Toz Akış Analiz cihazı (Stable Micro Systems) kullanılmıştır. Analizler için, Toz Akış Analiz cihazına 49.0 N kapasiteye sahip yük hücresi takılmıştır. Toz Akış Analiz sisteminde standart cam silindir (yüksekliği 120 mm ve iç çapı 50 mm; 220 mL toplam hacim) ve çapı 48 mm ve yüksekliği 10 mm olan özel bir döner bıçak (Rotor no. R48/50/10/2/A) kullanılmıştır. Cihazın kuvvet (19.6 N kuvvet kullanarak) ve yükseklik kalibrasyonu (yükseklik ve hedef kalibrasyon diskisi kullanılarak) analiz öncesinde yapılmıştır. Her bir toz akış analizi için, süt tozu numunesi yaklaşık 140 mL hacim kaplayacak şekilde cam silindire konularak örnek miktarı tartılmıştır. Toz akış özelliklerini belirlemek için, şartlandırma döngüsünden sonra örneklere kekleşme analizi, kohezyon analizi, dört hızda kohezyon analizi ve hızla bağlı toz akış özellikleri (PFSD) analizi uygulanmıştır (Mercan ve ark., 2018). Bu analizlerin sonuçları Exponent yazılımı (Ver. 6.1.13.0, Stable Micro Systems) kullanılarak değerlendirilmiştir.

Kekleşme analizinde, bıçak toz kolonunun tepe noktasını belirlemek ve kolon yüksekliğini ölçmek için 20 mm s⁻¹ hız ve 2° açıyla 49 mN kuvvete kadar toz kolonuna sıkıştırma uygulanmıştır. Bu işlemin ardından bıçak 20 mm s⁻¹ hız ve 20° açıyla toz kolonundan aşağıya doğru hareket ederek kek oluşturması için önceden belirlenen 7.35 N kuvvete ulaşmaya kadar süt tozuna sıkıştırma uygulanmıştır. Bıçak, hedef kuvvete (7.35 N) ulaşıncaya kadar yüksekliğini belirlemiş ve 10 mm s⁻¹ hız ve 45° açıyla toza yukarı doğru dilimleme hareketi uygulamıştır. Bu sıkıştırma döngüsü toplamda beş defa tekrarlanmıştır. Kekleşme analizi sonuçları, oluşan keki kesmek için gereken kuvvet olan kekleşme kuvveti (N.mm) ve oluşan keki gram cinsinden kesmek için ortalama kuvvet olan ortalama kekleşme kuvveti (N) olarak ifade edilmiştir. Ayrıca her döngü için kek yükseklik oranı, mevcut döngünün toz kek yüksekliğinin başlangıçtaki kolon yüksekliğine bölünmesiyle hesaplanmıştır.

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.940046

Süt tozlarının kohezyon özellikleri bıçağın 50 mm s⁻¹ hız ve 170° açıyla toz kolonundan aşağı yönlü hareketi ve sonrasında 50 mm s⁻¹ hız ve 178° açıyla toz kolonundan yukarı doğru hareketten oluşan kohezyon analiziyle saptanmıştır. Elde edilen kuvvet-konum grafiğinin negatif alanından kohezyon katsayısı (N.mm) belirlenmiştir. Kohezyon indeksi, kohezyon katsayısının numune ağırlığına bölünmesi ile hesaplanmıştır. Kohezyon indeksine bağlı olarak tozların akış özelliklerindeki sıralama şu şekildedir: >19: aşırı derecede kohezif; 16–19: çok kohezif; 14–16: kohezif; 11–14: kolay akabilir; <11: serbest akabilir (Benković, Srećec, Špoljarić, Mršić ve Bauman, 2013). Ayrıca kohezyon indeksi dört farklı hızda (10, 20, 50 ve 100 mm s⁻¹) belirlenmiştir. Tozların akış özelliklerini akış hızına göre değerlendirmek için PFSD analizi gerçekleştirilmiştir. PFSD analizinin sonuçları 10, 20, 50, 100 mm s⁻¹'de sıkıştırma katsayıları ve akış stabilitesi olarak verilmiştir.

Partikül boyutu ölçümü

Süt tozu numunelerinin partikül boyutu ölçümü, toz besleme ünitesine (Aero M, Malvern Instruments Ltd.) bağlı lazer kırınımı partikül boyutu analiz cihazı (Mastersizer 3000, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, İngiltere) kullanılarak kuru yöntemle gerçekleştirilmiştir. Tozun partikül boyutu ölçümünde numune herhangi bir işlem yapılmadan besleyiciye verilmiştir. Ölçüm koşulları şu şekilde uygulanmıştır: kırılma indisi, 1.54; hava basıncı, 2 bar ve besleme hızı, %25. Mie teorisine bağlı olarak, partikül boyutu analizi sonuçları şu şekilde ifade verilmiştir: span, açıklık, D[4,3] = hacim ağırlıklı ortalama çap; D[3,2] = yüzey ağırlıklı alanı ortalama çap; d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) (Er ve ark., 2019).

İstatistiksel Analiz

Araştırma sonucu elde edilen verileri analiz etmek için Minitab 18 yazılımı (Minitab LLC, State College, PA) kullanılarak tek yön ANOVA analizi yapılmıştır. Süt tozlarının üretimi ve analizleri üç tekerrülü olarak yapılmıştır. Analizler üç paralelli olarak çalışılmıştır.

TARTIŞMA VE SONUÇ

Fizikokimyasal Özellikler

Tablo 1'de yağsız ve yağlı keçi süt tozlarının fizikokimyasal özellikleri verilmiştir. Yağsız örneklerin nem içeriğinin yağlı örneklere kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir (P < 0.01). Bununla birlikte, her iki örneğin nem içeriğinin de %5'in altındadır. Bu durum, süt tozlarının Türk Gıda Kodeksi (TGK) Koyulaştırılmış Süt ve Süt Tozu Tebliği tarafından bildirilen maksimum %5 nem içeriği standardına uygunluğunu göstermektedir (TGK, 2005). Nem oranının %5'in üzerine çıkması ile Maillard Reaksiyonu hızlanmakta, protein denatürasyonu gerçekleşmekte ve laktoz kristalizasyon hızı artmaktadır (Carić, 1994; Rosenthal, 1991). Bu kapsamda üretilen keçi sütü tozları belirtilen özellikler bakımından güvenli sayılabilir. Yağsız ve yağlı süt tozlarının yağ içeriği sırasıyla %0.5 ve %30 olarak bulunmuştur. TGK'ye göre yağ miktarı yağsız süt tozu için ≤%1.5, tam yağlı için ise %26-42'dir (TGK, 2005). Üretilen keçi süt tozlarının yasal kriterleri karşıladığı görülmektedir.

Yağsız keçi sütü tozunun protein oranı %36.75, yağlı süt tozununki ise %25.90'dır. ADPI standartları yağsız süt tozlarının minimum %34 protein içeriğine sahip olması gerektiğini bildirmektedir (ADPI, 2018a). Örneklerin kül içeriği %6.40-7.39 arasında değişirken, yağsız süt tozunun kül içeriği yağlı süt tozuna kıyasla daha yüksek bulunmuştur (P < 0.01). Önceki çalışmalarda yağsız inek sütü tozlarında kül oranı %7.40-7.82 aralığında bulunmuştur (Schuck, Jeantet ve Dolivet, 2012; Sert, Mercan, Aydemir ve Civelek, 2016). İstatistiksel analiz sonuçlarına göre, süt tozların yağ içeriğinin pH ve titrasyon asitliğini etkilemediği belirlenmiştir (P > 0.05). Yapılan bir çalışmada, Osmanabadi yağlı keçi sütü tozunun %4.08 nem içeriği, %26.85 yağ, %25.48 protein, %6.6 kül ve 0.14 %LA titre edilebilir asitlik değerlerine sahip olduğu bildirilmiştir (Reddy ve ark., 2014). Sıkıştırılmış yığın yoğunluğu yağsız örnekte 0.71 g cm⁻³, yağlı örnekte 0.57 g cm⁻³ olarak belirlenmiştir.

Tablo 1. Keçi süt tozlarının fizikokimyasal özellikleri

Örnek	Nem (%)	Yağ (%)	Protein (%)	Kül (%)	Asitlik (%LA)	pH	Sıkıştırılmış yığın yoğunluğu (g cm ⁻³)	Çözünürlük (%)
Yağsız	3.77±0.04	0.5±0.0	36.75±0.11	7.39±0.08	0.15±0.01	6.60±0.02	0.71±0.01	99.8±0.0
Yağlı	3.17±0.05	30.0±0.0	25.90±0.08	6.40±0.06	0.11±0.00	6.69±0.02	0.57±0.01	99.8±0.0
<i>P</i>	**	**	**	**	ns	ns	**	ns

$\bar{X} \pm$ standart sapma, n = 3

P*<0.05; *P*<0.01; ns, istatistiki açıdan önemsiz; %LA: %laktik asit

Farklı besleme sıcaklığı ve konsantrasyonlarına göre, yağlı keçi süt tozlarında sıkıştırılmış yığın yoğunluğunun 0.41-0.58 g cm⁻³ aralığında değiştiği bildirilmiştir (Reddy ve ark., 2014). Yağsız ve yağlı numunelerde çözünürlük oranı %99.80'dir. ADPI standartları yağsız ve yağlı süt tozlarında minimum %99 çözünürlük oranı istemektedir (ADPI, 2018a, 2018b). Bu çalışmada keçi süt tozlarındaki çözünürlük oranlarının ilgili standartlara uygun olduğu belirlenmiştir

Toz Akış Özellikleri

Bir tozun depolanması ve nakliyesi sırasında büyük topraklar oluşturma eğilimine kekleşme adı verilmektedir. Kekleşme sırasında oluşan yapılar küçük ve yumuşak agregalardan sert ve büyük topraklara kadar değişebilmekte ve bu yapılar toz ürünlerde akışkanlık kaybına neden olmaktadır. Süt tozlarının kekleşmeye karşı duyarlılığı, toz akış özellikleri hakkında önemli bilgiler verebilmektedir (Mercan ve ark., 2018).

Yağsız ve yağlı keçi süt tozlarının kekleşme kuvveti ve ortalama kekleşme kuvveti değerleri Tablo 2'de gösterilmiştir. Yağsız toz örneğinin kekleşme kuvveti ve ortalama kekleşme kuvveti değerleri sırasıyla -0.190 N.mm ve -0.551 N olarak bulunmuştur. Bir diğer ifadeyle, yağsız keçi süt tozlarında kekleşme oluşmamıştır. Keçi süt tozlarında yağ içeriği bu değerleri önemli ölçüde arttırmış olup, yağlı süt tozlarında bu değerler 26.734 N.mm ve

1.702 N'dur. Yapılan bir çalışmada, bu değerlerin yağsız inek süt tozu için 1.26 N.mm ve 0.13 N olduğu bildirilmiştir (Er ve ark., 2019). Yağsız süt tozları genellikle serbest akış özelliği göstermektedir. Bununla birlikte, depolama, işleme veya nakliye sırasında serbest akış özelliğini kaybedebilirler. Bu durum genellikle kek oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle süt tozlarında kek oluşumu süt endüstrisinde önemli bir sorundur (Mercan ve ark., 2018).

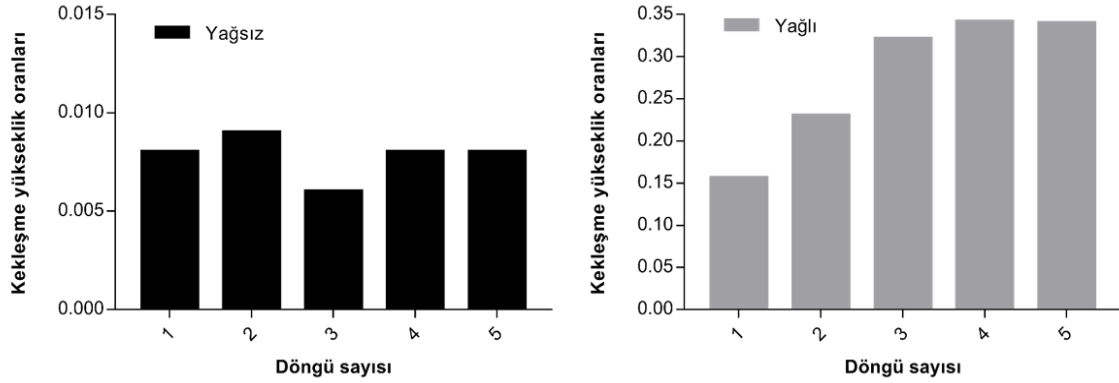
Kekleşme analizi boyunca yağsız ve yağlı keçi süt tozlarının her döngüdeki kek yükseklik oranları Şekil 1'de verilmiştir. Yağsız örnekte döngü sayısına bağlı olarak kek yükseklik oranlarında önemli bir değişiklik olmadığı ve neredeyse aynı düzeyde kaldığı belirlenmiştir. Yağlı süt tozunda ise 1. döngüde 0.156 düzeyinde olan kek yükseklik oranının 5. döngüde 0.341 düzeyine çıktığı görülmektedir. Görülen bu artış örneğin kekleşmeye eğilimli olduğunu göstermektedir ve bu durum Tablo 2'de verilen kekleşme kuvveti ve ortalama kekleşme kuvveti değerleri ile uyumludur. Kek yükseklik oranındaki keskin artışların, toz numunenin kek oluşumuna karşı yüksek duyarlılığa sahip olduğunu göstermektedir (Benković, Belščak-Cvitanović, Bauman, Komes ve Srećec, 2017). Yağlı inek süt tozunun kek yükseklik oranında döngüye bağlı artışın olduğu daha önce yapılan bir çalışma tarafından da bildirilmiştir (Göksel-Saraç, Türker ve Doğan, 2021).

Tablo 2. Keçi süt tozlarının kekleşme ve ortalama kekleşme kuvveti değerleri

Örnek	Kekleşme kuvveti (N.mm)	Ortalama kekleşme kuvveti (N)
Yağsız	-0.190±0.001	-0.551±0.002
Yağlı	26.734±0.376	1.702±0.040
	<i>P</i>	**

$\bar{X} \pm$ standart sapma, n = 3

* $P < 0.05$; ** $P < 0.01$; ns, istatistiki açıdan önemsiz



Şekil 1. Keçi süt tozlarının kek yükseklik oranları

Toz partikülleri birbirine tutunma ve daha büyük partikül kümeleri oluşturma eğilimine koheziflik denmektedir (Mercan ve ark., 2018). Tablo 3’de, yağsız ve yağlı keçi süt tozlarının kohezyon katsayısı, kohezyon indeksi ve dört farklı hızda (10, 20, 50 ve 100 mm s⁻¹) kohezyon indeksleri verilmiştir. Yağlı süt tozunun kohezyon katsayısının yağsız örneğe kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Kohezyon katsayısındaki düşüş yani negatif yöndeki artış örneğin kohezif özelliğinin arttığını belirtmektedir. Tozların kalite kontrolünde, kohezyon indeksi değeri numune ağırlığının etkisini ortadan kaldırması nedeniyle oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Süt tozu numunesinin kohezyon indeksi değeri ve akışkanlığı arasında ters bir ilişki bulunmaktadır (Mercan, 2019). Yağsız süt tozu örneğinin kohezyon indeksi değeri 21.7 iken yağlı örneğin kohezyon indeksi değeri 42.2

olarak bulunmuştur. Örnekler arasında iki kata yakın fark bulunmasına rağmen, kohezyon indeksine bağlı olarak akış sınıflandırmasına göre her iki örneğin de aşırı kohezif akış özelliğine sahip olduğu görülmektedir (Benković, Srećec, ve ark., 2013). Toz akış analiz cihazı ile elde edilen yağsız inek süt tozu kohezyon indeksi değerlerinin 10.11-13.56 aralığında değiştiği bildirilmektedir (Bansal, Premi, Sharma ve Nanda, 2017; Benković, Srećec, ve ark., 2013). Bu sonuçlara göre, keçi süt tozlarının inek sütünden elde edilenlere kıyasla daha kohezif özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Kohezyonu, elektrostatik aktivite, partikül boyutu ve şekli, gözeneklilik ve higroskopiklik gibi çok sayıda fiziksel parametrenin etkilediği bildirilmektedir (Thomas, Scher, Desobry-Banon ve Desobry, 2004).

Tablo 3. Keçi süt tozlarının kohezyon katsayısı, kohezyon indeksi ve dört hızda kohezyon indeksi değerleri

Örnek	Kohezyon Katsayısı (N.mm)	Kohezyon indeksi	Dört Hızda Kohezyon İndeksi			
			10 mm s ⁻¹	20 mm s ⁻¹	50 mm s ⁻¹	100 mm s ⁻¹
Yağsız	-11.7±0.4	21.7±0.4	24.9±0.2	27.0±0.1	28.2±0.3	28.3±0.4
Yağlı	-23.1±1.3	42.2±0.6	52.8±0.3	50.8±0.2	54.8±0.2	51.8±0.2
<i>P</i>	**	**	**	**	**	**

$\bar{X} \pm$ standart sapma, n = 3

P*<0.05; *P*<0.01; ns, istatistiki açıdan önemsiz

Dört hızda kohezyon analizi, süt tozlarının akış hızına bağlı olarak toz akış davranışlarını belirlemektedir. Bu analiz, toz numunelerinin dört farklı akış hızından oluşan kontrollü akışa karşı direncini ölçmektedir. Süt endüstrisinde, süt tozlarının nakliyesi ve işlenmesi sırasındaki bazı koşulları simüle etmesi nedeniyle süt tozlarının kohezyon indeksinde 10, 20, 50 ve 100 mm s⁻¹ akış hızları kullanılmıştır (Mercan ve ark., 2018). Yağsız keçi sütü tozlarının dört farklı hızda kohezyon indeksi değerleri 24.9-28.3 arasında değişirken, bu değer yağlı örnekler için 50.8-54.8 aralığında bulunmuştur. Yağsız örneklerin artan akış hızına bağlı olarak kohezyon indeksi değerlerinin arttığı yani akış özelliğinin azaldığı tespit edilmiştir. Yağlı örnek için en kolay taşıma hızının 20 mm s⁻¹ olduğu belirlenmiştir. Farklı yağ içeriğine sahip örnekler tüm akış hızlarında aşırı kohezif akış davranışı göstermiştir. Ancak, yağlı örneklerinin kohezyon indeksi değerlerinin yağsız örneklere kıyasla oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir (*P* < 0.01).

Bu çalışmada yapılan tüm kohezyon analizi sonuçlarına göre, yağlı keçi süt tozlarının kohezifliğinin yağsız süt tozlarına kıyasla oldukça yüksek olduğu saptanmıştır. Diğer bir ifadeyle yağsız süt tozlarının akabilirliğinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun sebebi yağsız süt tozlarının yüzeyinin büyük çoğunlukla laktoz ve protein ile az miktarda yağdan oluşmasıdır. Bununla birlikte yağlı süt tozlarının yüksek yüzey yağı akmayı inhibe etmektedir. Ayrıca tozların yüzeyindeki yağ, partiküllerin birbirine yapışmasına veya aglomere olmasına neden olarak tozların akışkanlığını bozmaktadır (Kim, Chen ve Pearce, 2005).

Artan veya azalan akış hızları toz akış özelliklerini etkileyebilmektedir. Toz bir ürün daha hızlı akmaya zorlandığında akmaya direnç gösterebilmekte veya akış hızı arttığında daha kolay akabilir olmaktadır (Mercan, 2019). Süt tozlarının farklı hızlardaki kontrollü akışa karşı direncinin ölçmek için hızla bağlı toz akış özellikleri (PFSD) analizi yapılmıştır. Seçilen hızlar, süt tozlarının taşınması ve işlenmesi esnasında meydana gelebilecek farklı durumların simüle edilmesi amacıyla belirlenmiştir. PFSD analizi sonucunda artan analiz hızlarındaki sıkıştırma katsayıları ve akış stabilitesi değerleri Tablo 4'de verilmiştir. PFSD analizinde her sıkıştırma döngüsünde elde edilen kuvvet/mesafe grafiklerinin altında kalan pozitif alandan sıkıştırma katsayıları hesaplanmaktadır (Göksel Saraç, 2018). Artan hızla bağlı olarak farklı hızlardaki sıkıştırma katsayısı değerleri yağsız örnek için 38.6-50.0 N.mm aralığında, yağlı örnek için ise 63.3-73.6 N.mm aralığında tespit edilmiştir. Akış hızına bağlı olarak, yağlı ve yağsız keçi süt tozlarının sıkıştırma katsayılarında değişim gözlenmiştir. Her iki numunenin de sıkıştırma katsayısı değerleri artan analiz hızına bağlı olarak azalma göstermiş olup en düşük sıkıştırma katsayısı değerleri 100 mm s⁻¹ analiz hızında belirlenmiştir. Bu durum, yağsız ve yağlı keçi süt tozu numunelerinin yüksek akış hızlarında daha az direnç gösterdiğinin bir göstergesidir. Önceki bir çalışmada, azalan sıkıştırma katsayısına bağlı olarak toz ürünlerin yüksek hızlarda daha kolay taşınabileceğini belirtilmiştir (Benković, Belščak-Cvitanović, Komes ve Bauman, 2013).

Tablo 4. Keçi süt tozlarının hızı bağlı toz akış özellikleri

Örnek	Sıkıştırma katsayısı (N.mm)				Akış stabilitesi
	10 mm s ⁻¹	20 mm s ⁻¹	50 mm s ⁻¹	100 mm s ⁻¹	
Yağsız	50.0±0.3	49.9±1.6	46.7±0.5	38.6±0.6	1.18±0.03
Yağlı	73.6±1.3	72.6±1.3	71.5±2.2	63.3±1.8	1.03±0.01
<i>P</i>	**	**	**	**	*

$\bar{X} \pm$ standart sapma, n = 3

P*<0.05; *P*<0.01; ns, istatistiki açıdan önemsiz

PFSD analizinde elde edilen bir diğer parametre olan akış stabilitesi değeri yağsız örnek için 1.18 iken yağlı örnek için 1.03'tür. Örneklerin yağ içeriğinin akış stabilitesine etkisi önemli düzeyde bulunmuştur (*P* < 0.05). Akış stabilitesi 1.00'e yakın olduğunda, analiz süresince süt tozunun önemli ölçüde değişmediğini göstermektedir (Benković, Belščak-Cvitanović, ve ark., 2013). Akış stabilitesi değeri, toz ürünlerde akış direncine dair önemli bilgi vermektedir (Göksel-Saraç ve ark., 2021). Akış stabilitesindeki değişimler, kümelerin parçalanması veya süt tozu partiküllerinin aşınmasıyla ilgili olabilmektedir (Mercan ve ark., 2018).

Partikül Boyutu Parametreleri

Yağsız ve yağlı keçi süt tozlarının partikül boyutu parametreleri Tablo 5'de verilmiştir. Partikül boyutu ölçümü sonuçları span, D[3,2], D[4,3], d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) değerleri olmak üzere 6 farklı parametre ile değerlendirilmiştir. Span, partikül dağılımının genişliğini gösteren bir değerdir. Kurutma esnasında oluşan partikül boyut dağılımı ve partiküller arası ilişki tozun akabilme yeteneğini etkilemektedir. Örneklerin span değerleri 1.81-2.26 aralığında değişirken yağsız süt tozunun daha yüksek span değerine sahip olduğu belirlenmiştir (*P* < 0.05). Yapılan bir çalışmada span değerinin yağsız süt tozunda 1.93 olduğu tespit edilmiştir (Ilari ve Mekkaoui, 2005).

D[4,3] hacim ağırlıklı ortalama olarak da ifade edilmektedir ve çoğunluka partikül sayısının önemsiz olduğu durumlarda tercih edilmektedir. Yağsız keçi süt tozunda D[4,3] değeri 44.0 µm, yağlı örnekte ise

34.2 µm olarak tespit edilmiştir. D[3,2] aynı zamanda yüzey ağırlıklı ortalama olarak da bilinmektedir. Sauter ortalama çapı olarak da tanımlanan D[3,2] değeri aktif yüzeylere sahip veya yüzey alanının öneme sahip olduğu hallerde tercih edilmektedir. Örneklerin D[3,2] değerleri 23.6-25.2 µm arasında bulunmuştur. Bu değer yağsız örnekte yağlı örneğe kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Sert ve ark. (2016) yağsız inek süt tozlarında D[3,2] 14.07-24.91 µm arasında bulurken Pugliese ve ark. (2017) bu değeri 25.86-60.79 µm olarak bildirmiştir.

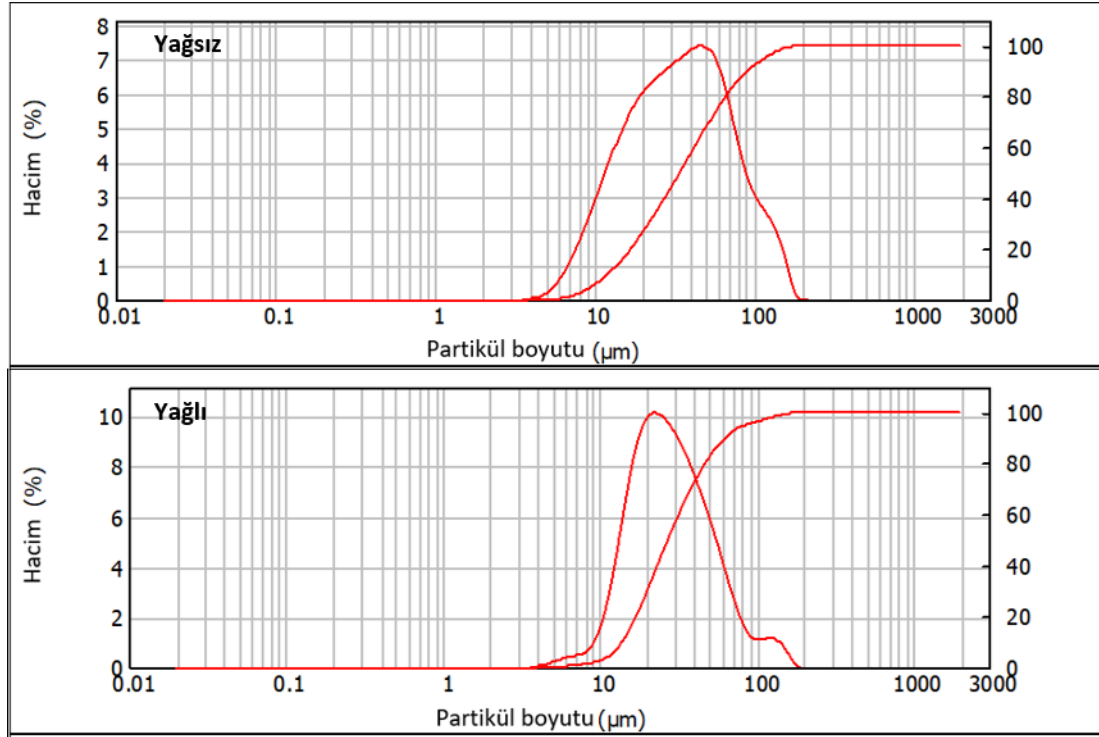
d(0.1) değeri örneğin %10'unun bu çapın altında olduğunu göstermektedir. Örneklerin d(0.1) değeri 12.1-13.7 µm aralığında değişmiştir. d(0.5) değeri numunenin %50'sinin bu çapın altında olduğunu ifade etmektedir. Yağsız süt tozunun d(0.5) değeri 34.5 µm, yağlı örneğin ise 26.8 µm'dir. Ilari ve Mekkaoui (2005) tarafından yağsız inek süt tozlarında bu değer 66 µm olarak bildirmiştir. Nikolova ve ark. (2014) ise d(0.5) değerinin 51.1-123.7 µm aralığında değiştiğini belirtmiştir. Lesitin ilave edilerek üretilen keçi süt tozlarında ise d(0.5) değerinin 1-15 aralığında olduğu bildirilmiştir (Fonseca ve ark., 2011). d(0.9) değeri örneğin %90'ının bu çapın altında olduğunu göstermektedir. Örneklerin d(0.9) değerleri 62.2-90.1 µm aralığında bulunmuştur. Yağsız süt tozunda d(0.5) ve d(0.9) değerlerinin yağlı örneğe kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yağsız ve yağlı keçi süt tozlarının partikül boyutu dağılım grafikleri Şekil 2'de verilmiştir. Örnekler monomodal partikül dağılımı yani tek pik göstermiştir.

Tablo 5. Keçi süt tozlarının partikül boyutu değerleri

Örnek	Span	D[4,3] (μm)	D[3,2] (μm)	d(0.1) (μm)	d(0.5) (μm)	d(0.9) (μm)
Yağsız	2.26±0.01	44.0±0.5	25.2±0.1	12.1±0.0	34.5±0.3	90.1±1.1
Yağlı	1.81±0.00	34.2±0.0	23.6±0.0	13.7±0.0	26.8±0.0	62.2±0.0
<i>P</i>	**	**	**	**	**	**

$\bar{X} \pm$ standart sapma, n = 3

* $P < 0.05$; ** $P < 0.01$; ns, istatistiki açıdan önemsiz



Şekil 2. Keçi süt tozlarının partikül boyutu dağılım grafikleri

Her iki örneğin de partikül dağılımları genel olarak 4-200 μm aralığında bulunmuştur. Aynı aralıkta dağılım gözükse de hacim bakımından yağsız süt tozlarının dağılımının daha geniş olduğu grafikten anlaşılmaktadır.

Bu durum örneklerin span değerleriyle uyumludur. Yağsız ve yağlı örneklerin 100 μm 'den sonra omuz verdiği görülmüştür. Turchiuli, Smail ve Dumoulin (2013) yağsız inek süt tozlarında monomodal dağılım ve dağılımın pik noktasının 100

μm 'den yüksek olduğunu belirtmiş olup bu durum mevcut çalışmaya kıyasla daha yüksektir. Ayrıca aglomerasyon süresine bağlı olarak partikül dağılım grafiğinin değişebildiği ve bazı durumlarda partikül dağılım eğrisinde omuz verme görüldüğü belirtilmiştir.

SONUÇLAR

Bu çalışmada, püskürterek kurutulmuş yağsız ve yağlı keçi sütü tozlarının bazı fizikokimyasal

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.940046

özellikleri, toz akış davranışları (kekleşme, kohezyon ve hıza bağlı toz akış özellikleri) ve partikül boyutu parametreleri incelenmiştir. Yağsız süt tozunun sıkıştırılmış yığın yoğunluğu, nem, protein ve kül içeriğinin yağlıya kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yağsız süt tozuna kıyasla, yağlı süt tozlarında kekleşmeye yatkınlığın ve kohezifliğin arttığı görülmüştür. Hıza bağlı toz akış analizi sonuçlarına göre, artan taşıma hızlarında her iki örneğinde daha kolay taşınabileceği belirlenmiştir. Bununla birlikte, yağsız süt tozlarının artan hıza bağlı sıkıştırma katsayıları yağlı süt tozlarına göre oldukça düşük bulunmuştur. Toz akış analizi neticesinde, yağsız süt tozlarının depolama ile daha zor

kekleşeceği, daha düşük koheziflik ve sıkıştırma katsayıları ile toz ürün formülasyonu ve taşıma gibi durumlarda yağlı süt tozuna kıyasla daha işlenebilir olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada, ticari öneme sahip keçi süt tozlarının toz akış özelliklerinin karakterizasyonunun literatür açısından önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçların ileride yapılacak olan çalışmalarda, keçi süt tozlarının farklı işleme koşullarında üretilmesi ve farklı sıcaklıklarda depolanmasında meydana gelen değişikliklerin incelenmesi açısından yol gösterici olacaktır.

KAYNAKLAR

- ADPI. (2002). Standards for grades of dry milks including methods of analysis. . In *Dry Milks* (Bulletin No 916). Elmhurst, IL: American Dairy Products Institute.
- ADPI. (2018a). Skim Milk Powder (SMP) Standard. In *Dry Milks*. Elmhurst, IL: American Dairy Products Institute.
- ADPI. (2018b). Whole Milk Powder (WMP) Standard. In *Dry Milks*. Elmhurst, IL: American Dairy Products Institute.
- Bansal, V., Premi, M., Sharma, H. K. ve Nanda, V. (2017). Compositional, physical, functional attributes and flow characterization of spray-dried skim milk powder enriched with honey. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 11(3), 1474-1485.
- Baykal, H., Karais, K., Çalışkan-Koç, G. ve Dirim, S. N. (2018). Tarçın, keçiyoynuzu ve zencefil ile zenginleştirilerek üretilmiş keçi sütü tozlarının özellikleri. *Gıda*, 43(4), 716-732.
- Benković, M., Belščak-Cvitanović, A., Bauman, I., Komes, D. ve Srećec, S. (2017). Flow properties and chemical composition of carob (*Ceratonia siliqua* L.) flours as related to particle size and seed presence. *Food Research International*, 100, 211-218.
- Benković, M., Belščak-Cvitanović, A., Komes, D. ve Bauman, I. (2013). Physical properties of non-agglomerated cocoa drink powder mixtures containing various types of sugar and sweetener. *Food and Bioprocess Technology*, 6(4), 1044-1058.
- Benković, M., Srećec, S., Špoljarić, I., Mršić, G. ve Bauman, I. (2013). Flow Properties of Commonly Used Food Powders and Their Mixtures. *Food and Bioprocess Technology*, 6(9), 2525-2537.: <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0925-3>
- Carić, M. (1994). *Concentrated and dried dairy products*. New York, USA: VCH Publisher.
- Er, B., Sert, D. ve Mercan, E. (2019). Production of skim milk powder by spray-drying from transglutaminase treated milk concentrates: Effects on physicochemical, powder flow, thermal and microstructural characteristics. *International Dairy Journal*, 99, 104544. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2019.104544>
- Fonseca, C. R., Bento, M. S. G., Quintero, E. S. M., Gabas, A. L. ve Oliveira, C. A. F. (2011). Physical properties of goat milk powder with soy lecithin added before spray drying. *International Journal of Food Science & Technology*, 46(3), 608-611. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2010.02527.x>
- GEA. (2004). A 25 a - ash content. In *Analytical Methods for Dry Milk Products* (GEA Niro Method No. A 25 a). Copenhagen, Denmark: GEA Niro.
- GEA. (2005). A 9 b - total fat by gerber/teichert. In *Analytical Methods for Dry Milk Products* (GEA Niro Method No. A 9 b). Copenhagen, Denmark: GEA Niro.
- GEA. (2006a). A 1 b - powder moisture accurate standard method. In *Analytical Methods for Dry Milk Products* (GEA Niro Method No. A 1 b). Copenhagen, Denmark: GEA Niro.
- GEA. (2006b). A 19 a - titratable acidity. In *Analytical Methods for Dry Milk Products* (Vol. GEA Niro Method No. A 19 a). Copenhagen, Denmark: GEA Niro.
- Göksel-Saraç, M., Türker, D. A. ve Doğan, M. (2021). Ticari öneme sahip toz süt ürünlerinin morfolojik yapısı ve toz akış özelliklerinin belirlenmesi. *Gıda*, 46(1), 119-133.
- Göksel Saraç, M. (2018). *Rendering Artık Yağlarından Emülgatör Üretimi ve Model Gıdalarda Arayüzey (interfacial) Reolojik Uygulamaları*. (Doktora Tezi). Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye.
- IDF. (1995). Dried milk and dried milk products - determination of bulk density. In *Dried Milk and Dried Milk Products* (IDF standard 134A). Brussels, Belgium: International Dairy Federation.

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.940046

- Ilari, J.-L. ve Mekkaoui, L. (2005). Physical properties of constitutive size classes of spray-dried skim milk powder and their mixtures. *Le Lait*, 85(4-5), 279-294.
- Kim, E. H. J., Chen, X. D. ve Pearce, D. (2005). Effect of surface composition on the flowability of industrial spray-dried dairy powders. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 46(3), 182-187. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2005.11.005>
- Mercan, E. (2019). *Yüksek basınç uygulanmış yağlı ve yağsız süttten üretilen süt tozlarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince bazı fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi*. (Doktora Tezi). Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye. (537958)
- Mercan, E., Sert, D. ve Akın, N. (2018). Determination of powder flow properties of skim milk powder produced from high-pressure homogenization treated milk concentrates during storage. *LWT*, 97, 279-288. doi:<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.07.002>
- Nikolova, Y., Petit, J., Sanders, C., Gianfrancesco, A., Desbenoit, N., Frache, G., . . . Gaiani, C. (2014). Is it possible to modulate the structure of skim milk particle through drying process and parameters? *Journal of Food Engineering*, 142, 179-189.
- Pandya, A. ve Ghodke, K. (2007). Goat and sheep milk products other than cheeses and yoghurt. *Small Ruminant Research*, 68(1-2), 193-206.
- Pugliese, A., Cabassi, G., Chiavaro, E., Paciulli, M., Carini, E. ve Mucchetti, G. (2017). Physical characterization of whole and skim dried milk powders. *Journal of Food Science and Technology*, 54(11), 3433-3442. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2795-1>
- Pulina, G., Milán, M. J., Lavín, M. P., Theodoridis, A., Morin, E., Capote, J., . . . Caja, G. (2018). Invited review: Current production trends, farm structures, and economics of the dairy sheep and goat sectors. *Journal of Dairy Science*, 101(8), 6715-6729. <https://doi.org/10.3168/jds.2017-14015>
- Ranadheera, C., Evans, C., Baines, S., Balthazar, C. F., Cruz, A. G., Esmerino, E. A., . . . Naumovski, N. (2019). Probiotics in goat milk products: Delivery capacity and ability to improve sensory attributes. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 18(4), 867-882.
- Ranadheera, C. S., Naumovski, N. ve Ajlouni, S. (2018). Non-bovine milk products as emerging probiotic carriers: Recent developments and innovations. *Current Opinion in Food Science*, 22, 109-114.
- Reddy, R. S., Ramachandra, C., Hiregoudar, S., Nidoni, U., Ram, J. ve Kammar, M. (2014). Influence of processing conditions on functional and reconstitution properties of milk powder made from Osmanabadi goat milk by spray drying. *Small Ruminant Research*, 119(1-3), 130-137.
- Rosenthal, I. (1991). *Milk and Dairy Products*: Wiley.
- Schuck, P., Jeantet, R. ve Dolivet, A. (2012). *Analytical methods for food and dairy powders*. Oxford, UK: John Wiley & Sons.
- Sert, D., Mercan, E., Aydemir, S. ve Civelek, M. (2016). Effects of milk somatic cell counts on some physicochemical and functional characteristics of skim and whole milk powders. *Journal of Dairy Science*, 99(7), 5254-5264. <https://doi.org/10.3168/jds.2016-10860>
- Slačanac, V., Božanić, R., Hardi, J., Rezessyné Szabó, J., Lučan, i. ve Krstanović, V. (2010). Nutritional and therapeutic value of fermented caprine milk. *International Journal of Dairy Technology*, 63(2), 171-189. <https://doi.org/10.1111/j.1471-0307.2010.00575.x>
- TGK. (2005). Türk Gıda Kodeksi Koyulaştırılmış Süt ve Süt Tozu Tebliği In *Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği* (2005/18). Resmi Gazete, Ankara: Tarım ve Orman Bakanlığı.
- Thomas, M. E. C., Scher, J., Desobry-Banon, S. ve Desobry, S. (2004). Milk Powders Ageing: Effect on Physical and Functional Properties. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44(5), 297-322. <https://doi.org/10.1080/10408690490464041>
- Turchiuli, C., Smail, R. ve Dumoulin, E. (2013). Fluidized bed agglomeration of skim milk powder: Analysis of sampling for the follow-up of agglomerate growth. *Powder Technology*, 238, 161-168. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.02.030>

Voltammetric Detection of Levodopa and Benserazide at Polypyrrole and Single Walled Carbon Nanotube Based Electrode

Ebru Kuyumcu Savan^{1*}, Gamze Erdoğan²

Department of Basic Pharmaceutical Sciences, Faculty of Pharmacy, İnönü University, Malatya, Turkey

Department of Chemistry, Faculty of Science, İnönü University, Malatya, Turkey

**ebru.savan@inonu.edu.tr*, *gamze.erdogdu@inonu.edu.tr*

Makale gönderme tarihi: 07.01.2021, Makale kabul tarihi: 07.06.2021

Abstract

In this study, it was aimed to use pyrrole monomer and single-walled carbon nanotube (SWCNT) in the production of modified electrodes, and to examine the electrochemical properties of these electrodes. Bulk electrolysis technique was used for growing polypyrrole. The applicability of the polypyrrole and SWCNT-based electrodes was tested by electrochemically detecting active substances such as levodopa (LD) and benserazide (BS) used in the treatment of Parkinson's disease. During the design and analysis phase of the modified electrode, many electroanalytical optimization and validation parameters were examined. The developed modified electrode gave linear responses with DPV technique in concentration ranges of 10 - 50 μ M for LD and 10 - 50 μ M for BS. In addition, limits of detection in these wide linear ranges were obtained as very low. Limits of detection were calculated as 2.4 μ M and 1.2 μ M for LD and BS, respectively. In addition, the applicability of the designed electrode and method was tested in urine and drug samples. The selectivity of this electrode was carried out in placebo solutions containing the interfering species. It is advantageous that the drug active ingredients are easily, selectively and quickly determined at this modified electrode in the presence of components that affect the analysis. Eventually, very satisfactory results in terms of analytical performance and applicability have been achieved with the designed electrode.

Keywords: Electropolymerization, Parkinson's disease, polypyrrole, single-walled carbon nanotube, voltammetry

Polipirol ve Tek Duvarlı Karbon Nanotüp Temelli Elektrotta Levodopa ve Benserazidin Voltametrik Tayini

Öz

Bu çalışmada, modifiye elektrot üretiminde pirol monomeri ve tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) kullanılması ve bu elektrotların elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Polipirolü büyütmek için yığın elektroliz tekniği kullanılmıştır. Polipirol ve SWCNT temelli elektrotların uygulanabilirliği, Parkinson hastalığı tedavisinde kullanılan levodopa (LD) ve benserazid (BS) gibi etken maddelerinin elektrokimyasal olarak saptanmasıyla test edilmiştir. Modifiye elektrotun tasarımı ve analiz aşamasında, elektroanalitik optimizasyon ve doğrulama parametreleri incelenmiştir. Geliştirilen modifiye elektrot, LD için 10 - 50 μ M ve BS için 10 - 50 μ M derişim aralıklarında, diferansiyel puls voltametri tekniği ile doğrusal yanıtlar vermiştir. Ayrıca bu geniş lineer aralıklardaki tayin limitleri çok düşük olarak elde edilmiştir. LD ve BS için tayin sınırları sırasıyla 2.4 μ M ve 1.2 μ M olarak hesaplandı. Ayrıca, tasarlanan elektrot ve yöntemin uygulanabilirliği idrar ve ilaç örneklerinde test edilmiştir. Bu elektrotun seçiciliği, girişim yapan türleri içeren plasebo çözeltilerinde gerçekleştirildi. İlaç etken maddelerinin, analizi etkileyen bileşenlerin varlığında bu modifiye edilmiş elektrotta kolayca, seçici ve hızlı bir şekilde tayin edilmesi avantajlıdır. Sonuç olarak, tasarlanan elektrot ile analitik performans ve uygulanabilirlik açısından çok tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Elektropolimerizasyon, Parkinson hastalığı, polipirol, tek duvarlı karbon nanotüp, voltametri

INTRODUCTION

There is a certain balance between acetylcholine, which increases the excitability of nerve cells in the brain, and dopamine, which does the opposite. In Parkinson's disease, this balance is disrupted in favor of acetylcholine, and dopamine deficit should be replaced in treatment. Synthetic dopamine cannot

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.855881

cross the barrier between blood and brain. This problem was solved by the discovery of Levodopa, which turns into dopamine after the blood-brain barrier has passed (Aviles-olmos et al., 2010; Fabbrini et al., 2007; Kobayashi 2001; Lechin et al., 2005; Sarabi et al. 2001; Shahrokhian and Asadian, 2009; Viskin and Belhassen, 1998; Wolf et al., 2006). Levodopa (L-Dopa, LD) is an aromatic amine that is metabolized to dopamine. LD has been the gold standard treatment for PD since the 1960s. Administering adequate amounts of LD, which acts as a precursor to dopamine, can preserve motor functions for a long time, resulting in improved quality of life and prolonged survival of patients. LD is normally administered in combination with a dopamine decarboxylase inhibitor such as benserazide (BS) or carbidopa to prevent the conversion of LD to dopamine in the bloodstream. BS is used to inhibit the decarboxylation of dopamine and to minimize the occurrence of extra-cerebral side effects of dopamine. Usually, these substances are oxidized in aqueous solution to form quinone compounds (Shimozawa et al., 2019; Chen et al., 1994; Oyama and Anson, 1980; Savan and Erdoğan, 2017).

Techniques such as chromatography (Adamiak-Giera and Gawronska-Szklarz, 2018; Loutelier-Bourhis et al., 2004; Martins et al., 2013), spectrophotometry (Uslu and Özkan, 2002), chemiluminescence (He et al., 2006) and voltammetry (Miraki et al., 2019; Ensafi et al., 2010) have also been used in the analysis of benserazide and levodopa binary drug mixture. The common feature of these substances is that they have a monoamine neurotransmitter substance structure that does not contain chromophore groups. Therefore, its determination by spectrophotometric methods is limited. Although the chromatographic method is more popular than other methods, the presence of interferants is a major disadvantage for this method. Furthermore, the determination of these substances by chromatographic method is also possible with the use of an electrochemical detector. Alternatively, the electrochemical method has recently gained more attention due to its advantages such as more selective, more sensitive, less solvent usage, cheaper and less time to prepare compared to other methods. It is possible to analyze drug active substances from pharmaceutical preparations and biological fluids in a fast, precise and economical way without the need for

any separation method with voltammetric techniques (Kuyumcu Savan and Erdoğan, 2017, 2019, 2020; Tanrikut et al., 2020). One of the advantages of voltammetry is that it is used to explain the pharmacological action mechanisms of many physiologically important compounds by clarifying the redox reactions of drug active ingredients.

When bare electrodes are used as working electrodes in electroanalytical applications, electroactive interferences such as uric acid and ascorbic acid show electroactivity on the electrode surface. Thus, signal acquisition affects the amperometric response of the desired species and significantly changes the characteristic peak of the species concerned. As a result, satisfactory potential differences in peak separation of analytes cannot be reached (Jalalvand, 2020; Mazloum-Ardakani et al., 2018; Wang et al., 2006; Zhang et al., 2018). This disadvantage of the bare electrode has made the use of modified electrodes mandatory. In addition, electrode modification offers many more advantages such as lowering the over-potential, increasing the reaction rate and improving the sensitivity (Lou et al., 2020; Özdokur, 2020; Saleh et al., 2016).

Carbon nanotubes are frequently used in biosensor design, electrode modification in electroanalytical chemistry, due to their unique structure, mechanical strength and electronic properties (Aslan et al., 2016; Ince et al., 2017; Palomar et al., 2020). In this way, the studied potential decreases and the reaction rate of many electroactive substances increases. Thus, carbon nanotube modified electrodes show better electrochemical performance than other conventional carbon electrodes (Kuyumcu Savan, 2019a, 2019b; Palisoc et al., 2019). The electrochemical properties of both carbon nanotube and conductive polymers provide the modified electrode to have new and unique properties.

Polypyrrole (PPR) is a conductive polymer that can be easily oxidized from its neutral pH aqueous solution containing pyrrole monomer. The properties of this polymer such as electrochemical polymerization conditions and charge / discharge processes, strong absorptivity properties, catalytic activity, redox activity due to corrosion protection properties, ability to form nanocaps with 10^{-4} - 10^{-2} S cm^{-1} conductivity at room temperature, ion exchange and ion separation capacities, electrochromic effect

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.855881

are superior in sensor designs (Ramanavičius et al., 2006).

In this study, it was aimed to use pyrrole (PR) monomer and single-walled carbon nanotube (SWCNT) in the production of modified electrodes, to examine the electrochemical properties of these electrodes and to determine the drug active ingredients LD and BS. With this modified electrode, the components affecting the analysis were also added to the medium and identified together with the drug active ingredients easily. In addition, selective detection of such substances and species overlapping them has been successfully performed in biological fluids such as drug samples and urine.

MATERIAL AND METHODS

The chemicals used in this study; levodopa standard (Alfa Aesar (A Johnson Matthey Company)), benserazide standard (Sigma), SWCNT (Graphene Inc.), pyrrole, tetrabutylammonium tetrafluoroborate and L - (+) - ascorbic acid (AA, Merck) were of analytical grade. In the preparation of the buffer solutions, chemicals of analytical purity such as Na₂HPO₄ (Merck), KH₂PO₄ (Carlo Erba), KCl (Merck), NaCl (Merck), H₃PO₄ (Merck), H₃BO₃ (Merck) and CH₃COOH (Merck) were used. Ultra-pure water used in electroanalytical studies was obtained with high purity from Milli-Q system (Millipore, Milford, USA).

In addition, stock solutions of LD and BS, which are used as active ingredients in electrochemical measurements, were prepared freshly with ultra-pure water at concentrations of 10-2 M. Phosphate buffer solution (PBS) consisting of KH₂PO₄, Na₂HPO₄, NaCl and KCl, and Britton-Robinson (BR) buffer solution consisting of H₃BO₃, H₃PO₄ and CH₃COOH were used as buffer solutions. Acetate buffer (AT) solution was prepared by adjusting the pH of 0.1 M CH₃COOH with 5.0 M NaOH and concentrated CH₃COOH.

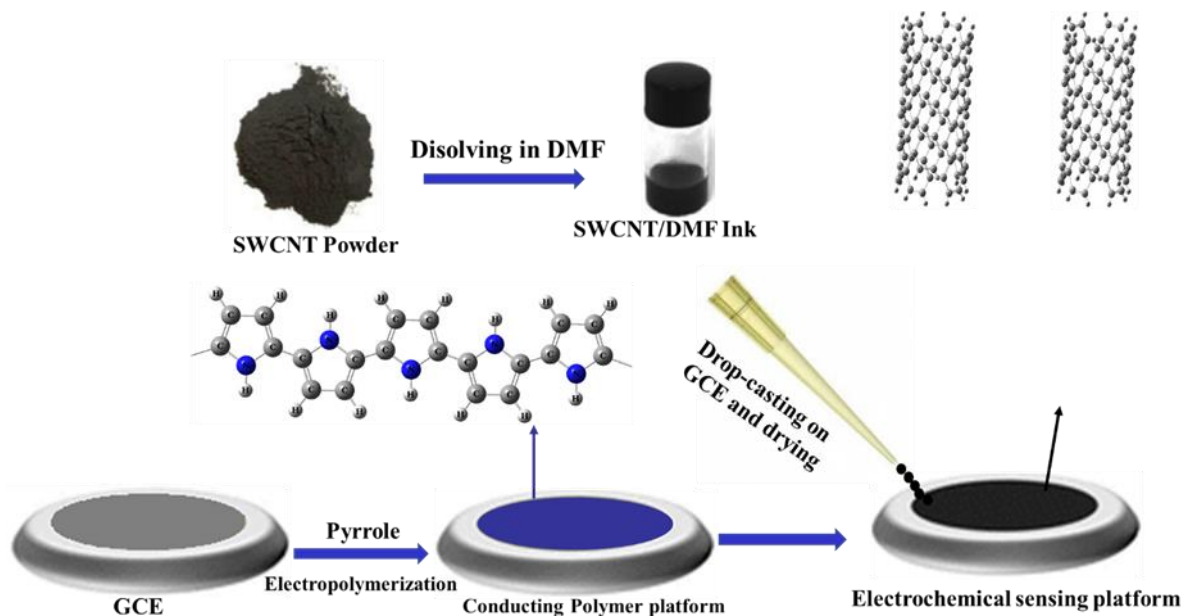
All electrochemical processes were performed by BAS (Bioanalytical Systems, Inc.) 100W electrochemical analyzer in a triple-electrode cell. As the electrochemical cell, C2 Faraday cell cage of the

same company was used. Platinum electrode prepared in spiral disc form as auxiliary electrode, Ag / AgCl electrode (CHI111) as reference electrode for aqueous environments, Ag / Ag⁺ reference electrode (CHI112) for non-aqueous environments and glassy carbon electrode (CHI104) as working electrode were used. Glassy carbon electrodes (GCE) were cleaned on cleaning pads with alumina powder and distilled water dripped velvet disc (BAS, MF-1040) prior to experimental studies. Then, GCE was activated by applying the cyclic voltammetry (CV) technique with 20 cycles in the range of -0.5 to 2.0 V in 0.1 M H₂SO₄ solution at a scan rate of 100 mV s⁻¹. All experiments were carried out under nitrogen atmosphere.

Coating of Glassy Carbon Electrodes with SWCNT and Pyrrole

The surface of the bare GCE was coated with the electro polymerization of the pyrrole by applying the bulk electrolysis (BE) method at 1200 mV for 10 seconds. BE method was used for electro polymerization by means of depositing monomer on the electrode surface for 10 s at constant potential. The polymer film grown on the GCE surface was bright blue in color.

SWCNT solutions were prepared at concentrations of 0.2%, 0.5%, 1.0% (mg μL⁻¹). They were sonicated for 4 hours until a homogeneous mixture was obtained in N, N-dimethylformamide (DMF). Modified electrodes were modified in two different applications. In the first modification procedure, 10 μL and 20 μL of SWCNT-DMF dispersions were dropped on PPR. In the second modification procedure, first, 10 μL and 20 μL of SWCNT-DMF dispersions were drop-poured onto the GCE with a micropipette under the PPR. Eventually, eleven different electrodes were created. The modified electrodes were then washed with deionized water. These formed electrodes were used as working electrodes. DPV responses at these modified electrodes for LD and BS were examined. The preparation procedure of the electrode with the best response can be seen in Scheme 1.



Scheme 1. Preparation procedure of the SWCNT/PPR/GCE

Sample Application

As the drug sample, Madopar® dosage form was used, one tablet containing 100 mg of LD and 50 mg of BS. 10 tablets of this drug form were accurately weighed and ground into fine powder. The tablet sample containing the amount of active ingredient falling within the measuring range was weighed, and its solution was prepared with ultrapure water. Subsequently, ultrasonication was performed for one hour to allow the active ingredients to pass into the aqueous environment. The aqueous portion was filtered through a 0.45 μm filter to remove particles. Finally, the calculated amount was taken from this solution, made up to 10 mL with PBS, and five replicate samples were prepared.

Recovery studies were carried out to determine whether the additives in the tablets used in the study interfered. For this purpose, differential pulse voltammetry (DPV) technique was applied to tablet solutions prepared in certain quantities. The amount of substance in it was calculated using the appropriate calibration chart and recovery values were found. In addition, the desired amounts of pure active ingredients were added to these tablet samples and urine samples, and the recoverability of the added amounts was investigated. While preparing urine samples in triplicate, 1.0 mL of urine was taken and diluted to 10 mL with 0.1 M PBS at pH 7.0. Triple DPV measurements were taken for each sample

solution and the recovery values were calculated by taking the average of these repeats.

RESULTS AND DISCUSSION

Film Thickness and pH Effect

Pyrrole monomer was grown on the GCE surface by the CV method, but no answers were obtained for the active ingredients on these film surfaces. Therefore, the BE method was tried to form a polymer film on the electrode surface. In order to obtain the PPR polymer electrodes used in the study electrochemically, a 50 mM pyrrole solution in 0.1 M KCl was prepared. CV technique was applied at (-200) and (+1800) mV at 50 mV s^{-1} scanning speed at GCE to determine the oxidation potential of the pyrrole. The first oxidation peak for pyrrole was obtained at 1178 mV. The best response for the active ingredients was obtained with the film magnified at 1200 mV. In order to determine the thickness of PPR films grown at 1200 mV potential by the bulk electrolysis method, films of 10, 15, 20, 25, 30 seconds were formed. Oxidation peaks for 1.0 mM BS and 1.0 mM LD at these film electrodes were obtained at a potential of approximately 80 and 184 mV, respectively. As the film thickness increased, the peak currents specific to the active ingredients increased. The highest peak currents were obtained with film electrodes grown in 10 seconds.

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.855881

The most suitable supporting electrolyte solution medium that can increase the response of the active ingredients at the PPR modified electrode was investigated. For this purpose, phosphate, Britton-Robinson and acetate buffer solutions were used with pH ranging from 2.0 to 11.0. The best response for the active ingredients was obtained in PBS at pH 7.0 medium.

Applications of Modified Electrodes

In order to investigate the applicability of the modified electrodes, DPV responses of LD and BS active substances in 1.0 mM solutions prepared in PBS (pH 7.0) were investigated. As a result of comparing the DPV responses of the binary mixture in the PPR and SWCNT modified electrodes, the voltammograms in Figure 1 were obtained. When the

DPVs were examined, the best separation was achieved at the modified electrode (SWCNT / PPR / GCE) obtained by dropping 20 μ L of 1.0% SWCNT (f voltammogram in Figure 1) after coating PPR on the GCE. The current values obtained with this modified electrode have also enhanced. In addition, the modified SWCNT / PPR / GCE responded better than the polymer electrode obtained by coating the GCE with PPR. The peak currents of LD and BS increased approximately 4-fold and 8-fold, respectively. This proved that the SWCNT modification further improved the responses. In line with these results, the modified electrode that obtained by dropping 20 μ L of 1.0% SWCNT after coating PPR on the GCE (SWCNT / PPR / GCE) was used in the limit of detection, recovery and interference effect studies.

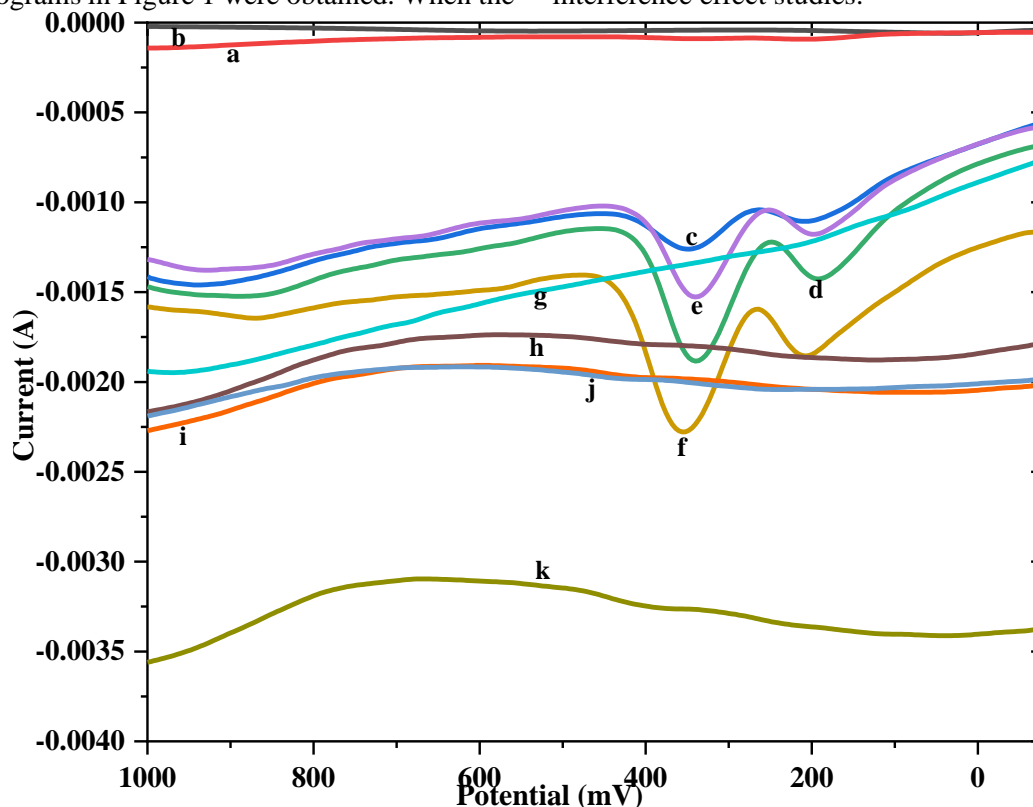


Figure 1. DPV responses of the modified electrodes for a mixture of 1.0 mM LD and 1.0 mM BS in PBS at pH 7.0.

Modified electrodes prepared by **a**) coating with polypyrrole, **b**) dropping 20 μ L of 0.2% SWCNT after coating polypyrrole, **c**) dropping 10 μ L of 0.5% SWCNT after coating polypyrrole, **d**) dropping 20 μ L from 0.5% SWCNT after coating polypyrrole, **e**) dropping 10 μ L of 1.0% SWCNT after coating polypyrrole, **f**) dropping 20 μ L from 1.0% SWCNT after coating polypyrrole, **g**) dropping 20 μ L from 0.2% SWCNT onto GCE before coating polypyrrole, **h**) dropping 10 μ L of 0.5% SWCNT onto GCE before coating polypyrrole, **i**) dropping 20 μ L from 0.5% SWCNT onto GCE before coating polypyrrole, **j**) dropping 10 μ L from 1.0% SWCNT onto GCE before coating polypyrrole, **k**) dropping 20 μ L from 1.0% SWCNT onto GCE before coating polypyrrole

Quantitative Determination of LD and BS with Modified Electrode

Within the scope of method validation, regression equations were obtained from the calibration graphs drawn against the concentrations of the peak currents of LD and BS and the limits of determination were found. Recovery studies have been conducted in tablet dosage forms and urine samples. The linear correlation of the calibration curve is related to the anodic oxidation peak currents and concentration. Calibration equation was calculated as $I_{pa} (\mu A) = XC (\mu M) + Y$. Regression analysis was performed by the least square's method. The limit of detection (LOD) was calculated from $3 \times s / m$ and the limit of quantification (LOQ) from $10 \times s / m$. In these formulas, "s" is the standard deviation of the peak currents (with 10 repetitions) repeated at a certain concentration within the calibration range, and "m" is the slope value of the relevant calibration curve. The precision of the method was calculated from ten independent replicates of 1.0 mM BS and 1.0 mM LD solutions on the same day (intra-day

reproducibility) and measurements over five consecutive days (inter-day repeatability). In the measurements between days, three repetitions were made and the average was taken into account.

The DPVs and calibration graph of BS at different concentrations (10.00, 19.98, 29.70, 39.41, 49.03 μM) prepared in 0.1 M PBS (pH 7.0) at modified SWCNT / PPR / GCE, and the calibration graph were shown in Figure 2. DPVs at modified SWCNT / PPR / GCE for increasing concentrations of LD in 0.1 M PBS at pH 7.0 (10.00, 19.98, 29.70, 39.41, 49.03 μM), and the calibration plot for levodopa was shown in Figure 3. The linear equation for BS in the concentration range of 10.0 – 49.0 μM was obtained as $I_{pa} (\mu A) = 11.019C (\mu M) - 53.187$. The linear equation for LD in the concentration range of 10.0 – 49.0 μM was obtained as $I_{pa} (\mu A) = 0.6818C (\mu M) - 2.2133$. LODs were calculated as 2.41 μM for LD and 1.19 μM for BS. All the obtained validation parameters for the modified SWCNT / PPR / GCE and the method were summarized in Table 1.

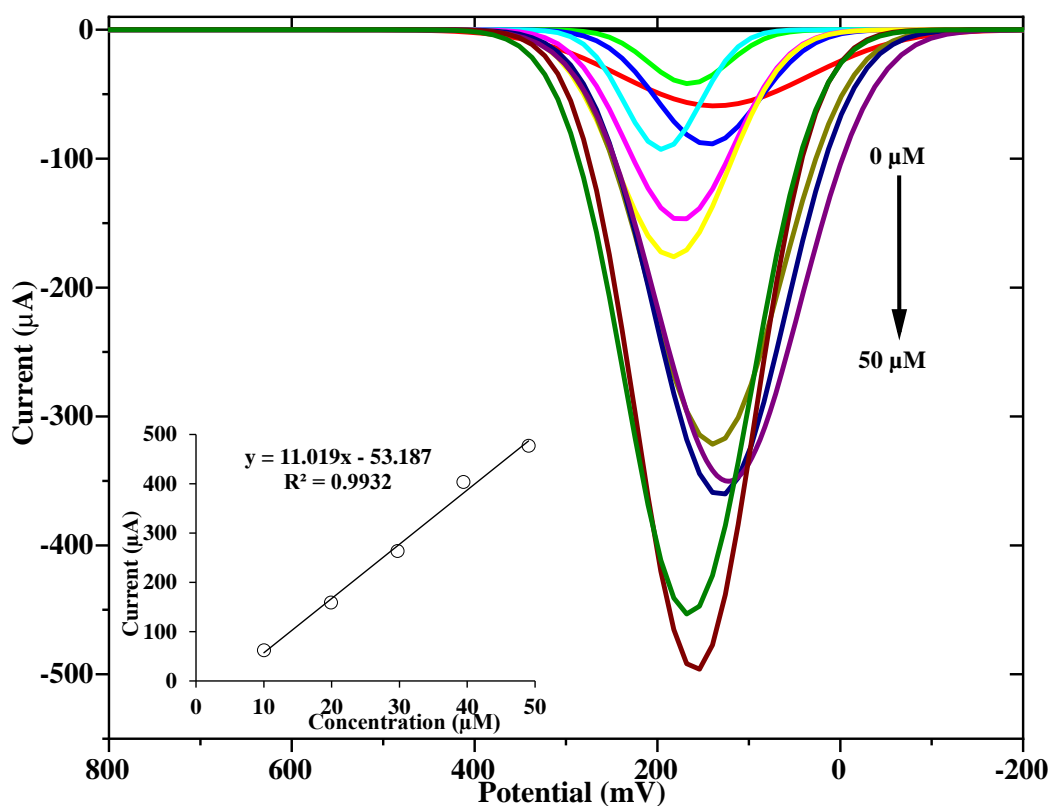


Figure 2. DPV responses in PBS at pH 7.0 at the modified electrode dropped 20 μL from 1.0% SWCNT after coating polypyrrole for BS at the 10.0- 95.77 μM concentration range. Inset: calibration graph for BS in the concentration range 10.00- 49.03 μM

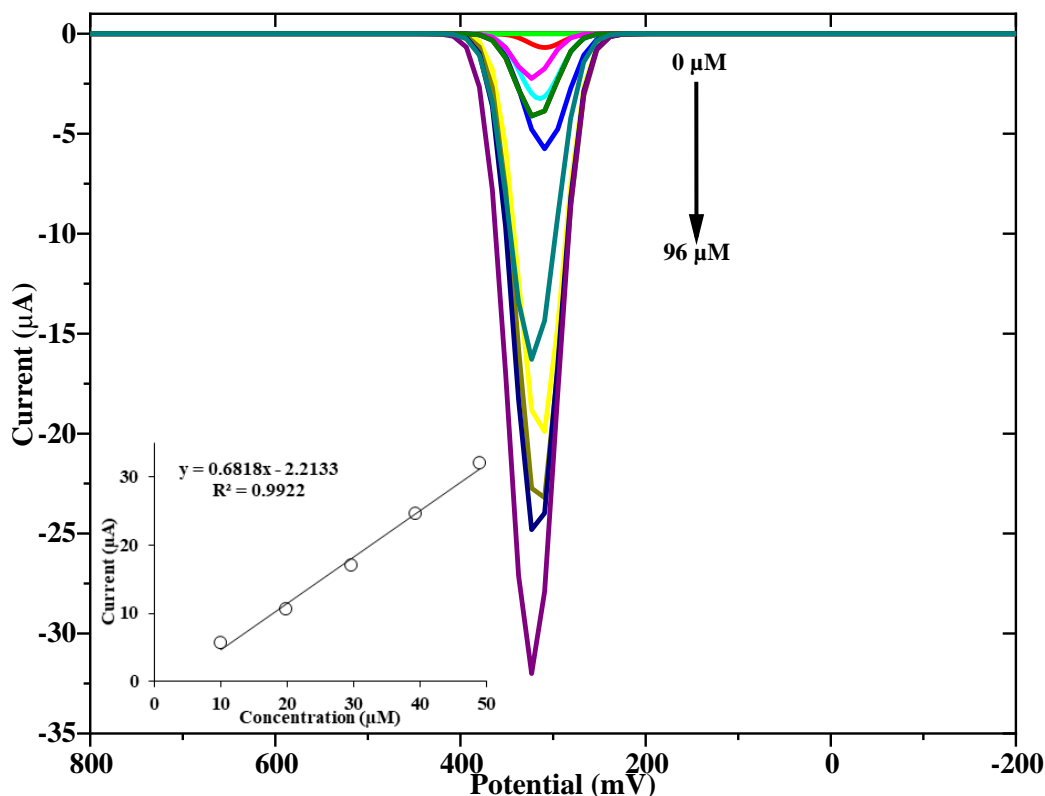


Figure 3. DPV responses in PBS at pH 7.0 at modified electrode dropped 20 µL from 1.0% SWCNT after coating polypyrrole for LD in the range of 10.00 – 95.77 µM. Inset: calibration graph for LD in the concentration range 10.00 – 49.12 µM

Table 1. Validation data obtained with modified SWCNT / PPR / GCE in quantitative determination of BS and LD

	Benserazide	Levodopa
Equation of the calibration curve	$I(\mu\text{A}) = 11.019C(\mu\text{M}) - 53.187$	$I(\mu\text{A}) = 0.682C(\mu\text{M}) - 2.213$
Potential measured (mV)	128	312
Linearity range (µM)	10 - 50	10 - 50
Slope (µA µM ⁻¹)	11.020	0.682
Intercept (µA)	-53.187	-2.213
Correlation coefficient	0.993	0.992
Standard deviation of slope	0.526	0.035
Standard deviation of the intercept	17.172	1.143
LOD (µM)	1.189	2.410
LOQ (µM)	3.962	8.040
Repeatability of potential (RSD%)	0.870	1.490
Reproducibility of potential (RSD%)	2.550	0.570
Repeatability of current (RSD%)	1.010	0.430
Reproducibility of current (RSD%)	4.710	2.970

Interference Effect of Ascorbic Acid

The interaction effect of AA, a type that can interfere with LD and BS, in the PBS electrolyte medium was investigated. AA and BS were added to the PBS solution at a constant concentration. Then, LD was added to increase in concentration each time and the measurement was taken. When Figure 4A is

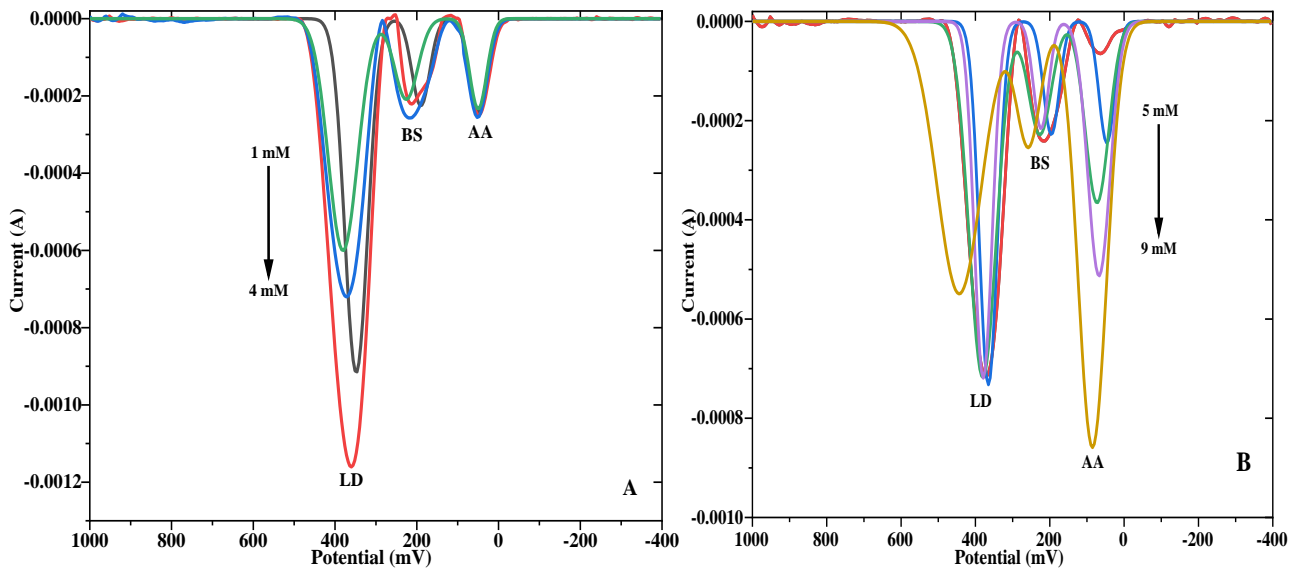
examined, it can be seen that while the AA and BS peaks remain the same, the LD peaks increase linearly. In addition, the concentration of the LD and BS binary mixture was kept constant and the AA concentration was increased (Figure 4B). While the peak current heights remained constant for LD and BS, the peak current heights increased as the

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.855881

concentration of AA increased. Ten consecutive measurements were taken at five-second intervals in the solution containing all three components to see the stability of the measurement. The voltammograms obtained are shown in Figure 4C. While no shift was observed in the peak potentials of all analytes, the peak current heights remained constant. The very good resolution and stability of these peaks representing all three components proved the applicability of this modified electrode.

To see how the produced modified electrode would behave against the matrix effect in real

samples, these three substances were also added to the urine sample. First, constant concentrations of LD and BS were added to the urine sample, followed by increasing concentrations of ascorbic acid. In addition, ten consecutive measurements were made at five seconds intervals in the urine sample containing ascorbic acid, LD and BS to see the stability of the modified electrode. Interference effect studies in urine samples have proven that these three species can be selectively distinguished and identified also in real samples.



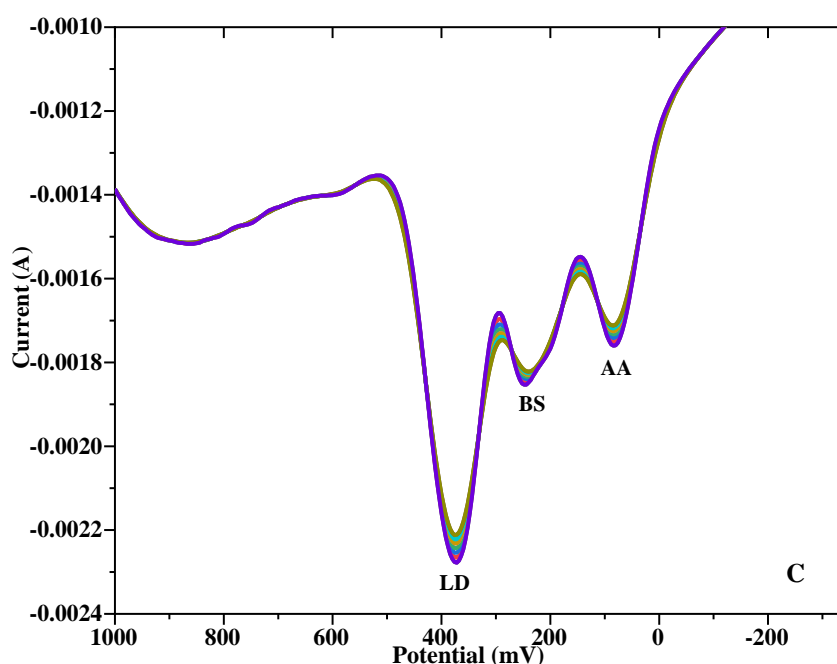


Figure 4. DPV responses for **A)** LD (1.0, 2.0, 3.0, 4.0 mM) in the presence of 5 mM AA and 0.1mM BS, **B)** 0.1mM LD, 0.1mM BS and AA (5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0 mM), **C)** 7.0 mM AA, 0.1mM BS and 1.0 mM LD in PBS (pH 7.0) at modified electrode dropped 20 μ L from 1.0% SWCNT after coating polypyrrole

Recovery Studies on Drug Sample

The drug sample (Madopar) in tablet form containing LD and BS was weighed to contain the active ingredient at the appropriate concentration, and solutions were prepared. Five repeat samples were prepared by taking 1.0 mL of this solution and filling it to 10 mL with PBS electrolyte. Analysis of these samples was carried out using the DPV technique at modified SWCNT / PPR / GCE. The corresponding amount of active ingredient in the mixture was found from the appropriate calibration graphs and the recovery values were calculated. In addition, the same

procedures were applied to the solutions prepared by adding standard substances to urine samples.

The recovery studies of Madopar® (100 mg LD / 50 mg BS) tablet sample at modified SWCNT / PPR / GCE were shown in Table 2. In addition, standard chemicals were spiked into urine and drug samples, with the modified SWCNT / PPR / GCE very high recovery values could be obtained (Table 3). The data obtained from these analytical studies showed positive results that the applied method and modified SWCNT / PPR / GCE can be used to determine binary mixtures.

Table 2. Analysis results of Madopar tablet sample

Sample	Amount in the tablet (mg)		Measured quantity (mg)		Recovery, %	
	LD	BS	LD	BS	LD	BS
1	1.972	0.986	1.9303	0.9952	97.89	100.94
2	1.972	0.986	1.9893	0.9878	100.88	100.18
3	1.972	0.986	1.967	0.9752	99.75	98.91
4	1.972	0.986	1.9502	0.952	98.90	96.56
5	1.972	0.986	1.9482	0.9688	98.80	98.26
				X^a	99.24	98.97
				SD^b	1.009	1.53
				RSD %^c	1.02	1.54
				RE %^d	0.76	1.03

^a X: average of the results found, ^b SD: standard deviation, ^c RSD%: coefficient of variation, ^d RE%: percent relative error

Table 3. Results measured by spiking standard active ingredients into Madopar tablet sample and urine sample

Sample	Measured quantity (mg)						Recovery, %			
	Spiked (mg)		Tablet		Urine		Tablet		Urine	
	LD	BS	LD	BS	LD	BS	LD	BS	LD	BS
1	0.197	0.294	0.1961	0.2896	0.1892	0.2783	99.43	98.60	95.95	94.76
2	0.197	0.294	0.1971	0.2914	0.1848	0.2716	99.96	99.22	93.72	92.48
3	0.197	0.294	0.1980	0.2884	0.1821	0.2732	100.4	98.20	92.35	93.02
4	0.197	0.294	0.1970	0.2700	0.1793	0.2693	99.91	91.94	90.93	91.69
5	0.197	0.294	0.1969	0.2793	0.1786	0.2657	99.87	95.10	90.57	90.47
						X	99.92	96.61	92.70	92.48
						SD	0.313	2.735	1.969	1.425
						RSD %	0.313	2.831	2.123	1.541
						RE %	0.083	3.39	7.298	7.518

CONCLUSION

Within the scope of this study, applications of electrodes designed with single-walled carbon nanotubes and electropolymerized of pyrrole were investigated. The best stability, resolution and highest peak currents were achieved with the modified electrode obtained by coating polypyrrole on GCE and dropping 20 μ L 1.0% SWCNT on it. High recoveries were obtained in urine and drug samples. In the presence of interfering AA, the active ingredients were determined simultaneously, selectively and sensitively. According to these studies, it can be suggested that the experiments can be recovered without being affected by the tablet matrix.

As a result of all electroanalytical studies, quantitative determinations with modified SWCNT / PPR / GCE were performed without any separation process. Based on this, it can be suggested that this electrode can be used for quantitative analysis in many fields.

ACKNOWLEDGMENT

This study was derived from the doctoral thesis with the project number 2013-54 supported by Inonu University Scientific Research Projects Unit.

CONFLICT OF INTEREST

The authors report no conflict of interest relevant to this article

RESEARCH AND PUBLICATION ETHICS STATEMENT

The authors declare that this study complies with research and publication ethics.

REFERENCES

- Adamiak-Giera, U. and Gawronska-Szklarz, B. (2018). Simultaneous Determination of Levodopa and 3-O-Methyldopa in Patients with Parkinson's Disease by High-Performance Liquid Chromatography with Electrochemical Detection. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, 41 (19–20), 1047–1051.
- Aslan, N., Başman, N. and Uzun, O. (2016). Formik Asit Kullanılarak Elektrokimyasal Yolla Sentezlenen Elmas Benzeri Karbon Filmlerinin Optik, Yüzey ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 2 (2), 57 – 63.
- Aviles-Olmos, I., Martinez-Fernandez, R. and Foltynie, T. (2010). L-dopa-Induced Dyskinesias in Parkinson's Disease. *European Neurological Journal*, 2, 2.
- Chen, C., Hutchison, J.E., Postlethwaite, T.A., Richardson, J.N. and Murray, R.W. (1994). Chemically Modified Electrodes by Nucleophilic Substitution of Chlorosilylated Platinum Oxide Surfaces. *Langmuir*, 10 (9), 3332–3337.
- Ensafi, A.A., Arabzadeh, A. and Karimi-Maleh H. (2010). Sequential Determination of Benserazide and Levodopa by Voltammetric Method using Chloranil as a Mediator. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 21 (8), 1572-1580.
- Fabbrini, G., Brotchie, J.M., Grandas, F., Nomoto, M. and Goetz, C.G. (2007). Levodopa-Induced Dyskinesias. *Movement Disorders*, 22 (10), 1379–1389.

- He, W.W., Zhou, X.W. and Lu, J.Q. (2006). Simultaneous Determination of Benserazide and Levodopa by Capillary Electrophoresis-Chemiluminescence Using an Improved Interface. *Journal of Chromatography A*, 1131 (1–2), 289–292.
- Ince, M. and İnce, O. K. (2017). Su/Atıksuda Ağır Metal Giderimi için Adsorption Tekniğine Genel Bir Bakış: Önemli Bir İnceleme. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 3 (2), 10 – 19.
- Jalalvand, A.R. (2020). Four-Dimensional Voltammetry: An Efficient Strategy for Simultaneous Determination of Ascorbic Acid and Uric Acid in the Presence of Dopamine as Uncalibrated Interference. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 28, 100330.
- Kobayashi, K. (2001). Role of Catecholamine Signaling in Brain and Nervous System Functions: New Insights from Mouse Molecular Genetic Study. *Journal of Investigative Dermatology Symposium Proceedings*, 6 (1), 115–121.
- Kuyumcu Savan, E. (2019a). Electrochemical Determination of N-Acetyl Cysteine in the Presence of Acetaminophen at Multi-Walled Carbon Nanotubes and Nafion Modified Sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 282, 500–506.
- Kuyumcu Savan, E. (2019b). Square Wave Voltammetric (SWV) Determination of Quercetin in Tea Samples at a Single-Walled Carbon Nanotube (SWCNT) Modified Glassy Carbon Electrode (GCE). *Analytical Letters*, 0 (0), 1–15.
- Kuyumcu Savan, E. and Erdoğan, G. (2020). Pirel ve Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Modifiye Sensör ile Levodopa ve Benserazidin Elektrokimyasal Olarak Eşzamanlı Tayini. *İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu Dergisi*, 8 (2), 336–355.
- Lechin, F., Van Der Dijs, B. and Lechin, A.E. (2005). Circulating Serotonin, Catecholamines, and Central Nervous System Circuitry Related to Some Cardiorespiratory, Vascular, and Hematological Disorders. *Journal of Applied Research*, 5 (4), 605–621.
- Lou, B.S., Rajaji, U., Chen, S.M. and Chen, T.W. (2020). A Simple Sonochemical Assisted Synthesis of NiMoO₄/Chitosan Nanocomposite for Electrochemical Sensing of Amlodipine in Pharmaceutical and Serum Samples. *Ultrasonics Sonochemistry*, 64, 104827.
- Loutelier-Bourhis, C., Legros, H., Bonnet, J.J., Costentin, J. and Lange, C.M. (2004). Gas Chromatography/Mass Spectrometric Identification of Dopaminergic Metabolites in Striata of Rats Treated with L-DOPA. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18 (5), 571–576.
- Martins, H.F., Pinto, D.P., De A. Nascimento, V., Marques, M.A.S. and Amendoeira, F. (2013). Determination of Levodopa in Human Plasma by High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (HPLC-MS/MS): Application to a Bioequivalence Study. *Quimica Nova*, 36 (1), 171–176.
- Mazloun-Ardakani, M., Abolhasani-Soorki, M., Khoshroo, A., Sabaghian, F. and Mirjalili, B.F. (2018). Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Uric Acid and Tryptophan by Novel Carbon Nanotube Paste Electrode. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 17 (3), 851–863.
- Miraki, M., Karimi-Maleh, H., Taher, M.A., Cheraghi, S., Karimi, F., Agarwal, S. and Gupta, V.K. (2019). Voltammetric amplified platform based on ionic liquid/NiO nanocomposite for determination of benserazide and levodopa. *Journal of Molecular Liquids*, 278, 672–676.
- Oyama, N. and Anson, F.C. (1980). Catalysis of Electrode Processes by Multiply-Charged Metal Complexes Electrostatically Bound to Polyelectrolyte Coatings on Graphite Electrodes, and the Use of Polymer-Coated Rotating Disk Electrodes in Diagnosing Kinetic and Conduction Mechanisms. *Analytical Chemistry*, 52 (8), 1192–1198.
- Özdokur, K.V. (2020). Voltammetric Determination of Isoniazid Drug in Various Matrix by Using CuOx Decorated MW-CNT Modified Glassy Carbon Electrode. *Electroanalysis*, 32 (3), 489–495.
- Palisoc, S., De Leon, P.G., Alzona, A., Racines, L. and Natividad, M. (2019). Highly Sensitive Determination of Tetracycline in Chicken Meat and Eggs Using AuNP/ MWCNT-Modified Glassy Carbon Electrodes. *Heliyon*, 5 (7), e02147.
- Palomar, Q., Xu, X.X., Gondran, C., Holzinger, M., Cosnier, S. and Zhang, Z. (2020). Voltammetric Sensing of Recombinant Viral Dengue Virus 2 NS1 Based on Au Nanoparticle-Decorated Multiwalled Carbon Nanotube Composites. *Microchimica Acta*, 187 (6), 1–10.
- Ramanavičius, A., Ramanavičienė, A., Malinauskas, A. (2006). Electrochemical sensors based on conducting polymer-polypyrrole. *Electrochimica Acta*. 51, 6025-6037.
- Saleh, G.A., Askal, H.F., Refaat, I.H., Naggar, A.H. and Abdel-aal, F.A.M. (2016). Adsorptive Square Wave Voltammetric Determination of the Antiviral Drug Valacyclovir on a Novel Sensor of Copper Nanoparticles-Modified Pencil Graphite Electrode. *Arabian Journal of Chemistry*, 9 (1), 143–151.
- Sarabi, A., Hoffer, B.J., Olson, L. and Morales, M. (2001). Catecholamine-Containing Cells in the Central Nervous System and Periphery of Aplysia Californica. *Journal of Comparative Neurology*, 441 (2), 91–105.
- Kuyumcu Savan, E. and Erdoğan, G. (2017). Simultaneous Determination of Levodopa and Benserazide Using Poly(3-Methylthiophene) and a Multi-Walled Carbon

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.855881

- Nanotube Sensor. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21 (8), 2209–2217.
- Kuyumcu Savan, E. and Erdoğan, G. (2019). Poly(3-Methylthiophene) Modified Gold Sensor for Determination of 3,4-Dihydroxyphenylacetic Acid, Ascorbic Acid and Uric Acid in Biological Fluids Using Voltammetric Techniques. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 23 (1), 25–33.
- Shahrokhian, S. and Asadian, E. (2009). Electrochemical Determination of L-Dopa in the Presence of Ascorbic Acid on the Surface of the Glassy Carbon Electrode Modified by a Bilayer of Multi-Walled Carbon Nanotube and Poly-Pyrrole Doped with Tiron. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 636 (1–2), 40–46.
- Shimozawa, A., Fujita, Y., Kondo, H., Takimoto, Y., Terada, M., Sanagi, M., Hisanaga, S. and Hasegawa, M. (2019). Effect of L-DOPA/Benserazide on Propagation of Pathological α -Synuclein. *Frontiers in Neuroscience*, 13 (595), 1-8.
- Tanrikut, E., Özcan, İ., Sel, E., Köytepe, S. and Kuyumcu Savan, E. (2020). Simultaneous Electrochemical Detection of Estradiol and Testosterone Using Nickel Ferrite Oxide Doped Mesoporous Carbon Nanocomposite Modified Sensor. *Journal of The Electrochemical Society*, 167 (8), 087509.
- Uslu, B. and Özkan, S.A. (2002). Determination of Binary Mixtures of Levodopa and Benserazide in Pharmaceuticals by Ratio-Spectra Derivative Spectrophotometry. *Analytical Letters*, 35 (2), 303–314.
- Viskin, S. and Belhassen, B. (1998). Polymorphic Ventricular Tachyarrhythmias in the Absence of Organic Heart Disease: Classification, Differential Diagnosis, and Implications for Therapy. *Progress in Cardiovascular Diseases*, 41 (1), 17–34.
- Wang, L., Huang, P., Bai, J., Wang, H., Wu, X. and Zhao, Y. (2006). Voltammetric Sensing of Uric Acid and Ascorbic Acid with Poly (p-Toluene Sulfonic Acid) Modified Electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 1 (6), 334–342.
- Wolf, J.P., Bouhaddi, M., Louisy, F., Mikehiev, A., Mourot, L., Cappelle, S., Vuillier, F., Andre, P., Rumbach, L. and Regnard, J. (2006). Side-Effects of L-Dopa on Venous Tone in Parkinson's Disease: A Leg-Weighing Assessment. *Clinical Science*, 110 (3), 369–377.
- Zhang, K., Zhang, N., Zhang, L., Wang, H., Shi, H. and Liu, Q. (2018). Simultaneous Voltammetric Detection of Dopamine, Ascorbic Acid and Uric Acid Using a Poly(2-(N-Morpholine)Ethane Sulfonic Acid)/RGO Modified Electrode. *RSC Advances*, 8 (10), 5280–5285.