



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Journal of Natural and Applied Sciences

agustos



Cilt: 25 Sayı: 02 Volume: 25 Issue: 02 e-ISSN: 1308 6529

2021
ISPARTA



SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

Cilt 25, Sayı 2, Yıl 2021

SÜLEYMAN DEMİREL UNIVERSITY Journal of Natural and Applied Sciences

Volume 25, Issue 2, Year 2021

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

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

DERGİ HAKKINDA

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

ABOUT THE JOURNAL

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



SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

İMTİYAZ SAHİBİ

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

BAŞ EDİTÖR

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

EDİTÖRLER

Zehra ÜSTÜN, Dr. Öğr. Üyesi
Süleyman Demirel Üniversitesi
Hasan KÖSEOĞLU, Doç. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi
(Enstitü Müdür Yardımcısı)
Banu ESENCAN TÜRKASLAN, Dr.
Öğr. Üyesi
Süleyman Demirel Üniversitesi
(Enstitü Müdür Yardımcısı)
Yasemin COŞKUN, Doç. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi

Cengiz GAZELOĞLU, Dr. Öğr. Üyesi
Süleyman Demirel Üniversitesi
Ekinhan ERİŞKİN, Dr. Öğr. Üyesi
Süleyman Demirel Üniversitesi
Faruk Süleyman BERBER,
Öğr. Gör. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi
Hakan OĞUZ, Prof. Dr.
Kahramanmaraş Sütçü İmam
Üniversitesi

Oğuz YAYLA, Doç. Dr.
Hacettepe Üniversitesi
Rağbet Ezgi DURAN, Doç. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi
Sedat AKLEYLEK, Doç. Dr.
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Tunhan DEMİRCİ, Dr. Öğr. Üyesi
Süleyman Demirel Üniversitesi
Yalçın ERZURUMLU, Dr. Öğr. Üyesi
Süleyman Demirel Üniversitesi

DANIŞMA KURULU

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

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

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

TEKNİK EDİTÖRLER

Niyazi Erdem DELİKANLI,
Arş. Gör. Dr.
Bartın Üniversitesi
Sercan ÖNDER, Arş. Gör.
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniv.

Yaşar Kemal ERDOĞAN
Arş. Gör.
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniv.

BÜRO İŞLERİ

Uğur KARATEPE, Memur
Süleyman Demirel Üniversitesi

KAPAK TASARIM

Mehmet ÖZKARTAL, Doç. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi

Mehmet Nuri KIVRAK

PRIVILEGE OWNER

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

EDITOR IN CHIEF

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

EDITORS

Zehra ÜSTÜN, Asst. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Hasan KÖSEOĞLU, Assoc. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
(Associate Director of the Institute)
Banu ESENCAN TÜRKASLAN,
Asst. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
(Associate Director of the Institute)
Yasemin COŞKUN, Assoc.Prof.Dr.
Süleyman Demirel University

Cengiz GAZELOĞLU, Asst. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Ekinhan ERİŞKİN, Asst. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Faruk Süleyman BERBER,
Teach.Asst.Dr.
Süleyman Demirel University
Hakan OĞUZ, Prof.Dr.
Kahramanmaraş Sütçü İmam
University

Oğuz YAYLA, Assoc. Prof. Dr
Hacettepe University
Rağbet Ezgi DURAN, Assoc.Prof.Dr.
Süleyman Demirel University
Sedat AKLEYLEK, Assoc. Prof. Dr
Ondokuz Mayıs University
Tunhan DEMİRCİ, Asst. Prof. Dr
Süleyman Demirel University
Yalçın ERZURUMLU, Asst. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University

ADVISORY BOARD

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

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

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

TECHNICAL EDITORS

Niyazi Erdem DELİKANLI,
Res. Asst. Dr. Bartın University
Sercan ÖNDER, Res. Asst.
Isparta University of Applied Sciences

Yaşar Kemal ERDOĞAN, Res. Asst.
Isparta University of Applied Sciences

OFFICE WORK

Uğur KARATEPE, Staff
Süleyman Demirel University

COVER DESIGN

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

Optimization of Electrostatic Quadrupole Profile to Reduce Image Charge Effects <i>İmaj Yükü Etkilerinin Azaltılması için Elektrostatik Kuadrupol Profilinin Optimize Edilmesi</i> Selcuk HACİÖMEROĞLU	149-154
Determination of Germination Parameters of Safflower (<i>Carthamus tinctorius L.</i>) Cultivars Under Salt Stress <i>Aspir (Carthamus tinctorius L.) Çeşitlerinin Tuz Stresi Altında Çimlenme Parametrelerinin Belirlenmesi</i> Muhammet TONGUÇ, Sercan ÖNDER, Murat MUTLUCAN	155-161
Lie Cebroidleri Üzerindeki Lagrange Dinamiğinin Eşlenmesi Problemi Üzerine <i>On The Problem of Matched Lagrangian Dynamics on Lie Algebroids</i> Oğul ESEN, Hanife Kübra KAYA, Serkan SÜTLÜ	162-171
Bir Eğri ve Üç Denklem Üzerine Bir Çalışma <i>A Study on a Curve and Three Equations</i> Tuba AĞIRMAN AYDIN, Mehmet SEZER, Seda ÇAYAN, Rabil AYAZOĞLU	172-184
Tıbbi Sakız Yapımı Üzerine Ön Denemeler <i>Preliminary Trials on Medical Gum Production</i> Hasan ÖZÇELİK, Şeyda KÜNDÜK	185-194
Küçük Menderes Havzası Örneğinde Su Kalitesinde Mevsimselliğin Parametrik Olmayan İstatistiksel Yöntemlerle Değerlendirilmesi <i>Evaluation of Seasonality in Water Quality Using Non-Parametric Statistical Methods in the Case of Küçük Menderes Basin</i> Filiz BARBAROS, Gülay ONUŞLUEL GÜL, Hülya BOYACIOĞLU	195-207
Kastamonu'da Tüketilen Ticari Ayranların Bazı Mikrobiyolojik ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi <i>Investigation of Some Microbiological and Physicochemical Properties of Commercial Ayran Consumed in Kastamonu</i> Betül Hilal DİNÇ, Deren TAHMAS KAHYAOĞLU	208-216
Phytoremediation of Boron Containing Synthetic Aqueous Solutions and Real Geothermal Water using <i>Lemna minor</i> <i>Bor İçeren Sentetik Sulu Çözeltilerin ve Jeotermal Suların Lemna minor Kullanılarak Bitkisel Arıtım Tekniği ile Islahı</i> Hatice Eser ÖKTEN, Ayşegül Yağmur GÖREN	217-228
Kentsel-Kamusal Mekânların Kullanılabilirliği Üzerine Bir Araştırma: Nazilli Atatürk Parkı Örneği <i>A Study on The Usability of Urban-Public Spaces: of Nazilli Atatürk Park</i> Gamze BAYKURT, Barış KARA	229-237
Relaxation of Conditions of Lyapunov Functions <i>Lyapunov Fonksiyonunun Koşullarının Gevşetilmesi</i> Gökhan ŞAHAN	238-244
Exergetic Performance Analysis of HFO Based Refrigerants <i>HFO Bazlı Soğutucu Akışkanların Ekserjetik Performans Analizi</i> Mehmet ALTINKAYNAK	245-254
Lanthanum Oxide Doped Calcium Silicates Particles: Preparation and Characterization <i>Lantanyum Oksit Katkılı Kalsiyum Silikat Partikülleri: Hazırlanışı ve Karakterizasyonu</i> İsmail Seçkin ÇARDAKLI	255-261
Ortak Bertrand-B Isoasimptotik Eğriye Sahip Yüzey Aileleri <i>Surface Family with A Common Bertrand-B Isoasymptotic Curve</i> Gülnur ŞAFFAK ATALAY, Kebire Hilal AYYACI	262-268
A Novel Adaptive OFO-OFDM Modulation for Visible Light Communicati <i>Görünür Işık İletişimi için Yeni Bir Adaptif OFO-OFDM Modülasyonu</i> Augustus E. İBHAZE, Frederick O. EDEKO, Patience E. ORUKPE	269-282
Solving Capacitated Vehicle Routing Problem (CVRP) for the Environments with Circular Obstacles <i>Kapasiteli Araç Rotalama Probleminin (KARP) Dairesel Engeller İçeren Ortamlar için Çözümü</i> Mehmet KARAKOÇ, Aybars UĞUR	283-296

Farklı Soğutma Kanallarına Bir Kokil Kalıp Çekirdeğinin Termal Davranışlarının Nümerik Olarak İncelenmesi	297-313
<i>Numerical Investigation of Thermal Behavior of a Permanent Mold Core to Different Cooling Channels</i>	
Osman İPEK, Mehmet KAN	
Bazı Vasküler Bitkilerin Yaprak Damar Ağının Karşılaştırılması.....	314-323
<i>Comparative Leaf Vein Architectures of Some Vascular Plants</i>	
Mustafa Kemal AKBULUT, Gülcan ŞENEL, Şenay SÜNGÜ ŞEKER	
Sit Sınırlarının Koruma Bağlamında Değerlendirilmesi: Niğde Kalesi ve Eskisaray Mahallesi Kentsel Sit Alanı	324-334
<i>Evaluation of Site Boundaries in The Context of Conservation: Example of Niğde Castle and Eskisaray District Urban Conservation Site</i>	
Emel EFE YAVAŞCAN, Zehra GEDİZ URAK	
Rulmanlı Yatak Uygulamaları İçin Grafit Katkılı PTFE ve PTFE Katkılı Poliamit-6 Polimerlerinin Aşınma ve Sürtünme Performanslarının Karşılaştırılması	335-344
<i>Comparison of Wear and Friction Performance of Graphite filled PTFE and PTFE Filled Polyamide Polymers for Bearing Applications</i>	
Hüseyin ÜNAL, Salih Hakan YETGİN	
Şanlıurfa İli Çevresinde Yetişen Papatya (<i>Matricaria chamomilla (L.)</i>) Türlerinde Enzim Miktar Tayini	345-350
<i>Determination of Enzyme Activity in Chamomile (Matricaria chamomilla (L.)) Species Growing in Sanliurfa Province</i>	
Mahmut DOĞAN, Yağmur SEDETALTUN, Ceren ODABAŞIOĞLU, M. İlhan ODABAŞIOĞLU	
Riske Maruz Değer ve Borsa İstanbul'da İşlem Gören Bazı Enerji Sektörü Hisse Senetleri Üzerine Bir Uygulama.....	351-364
<i>An Application on Value at Risk and Some Energy Sector Stocks Traded on Borsa Istanbul</i>	
Fatih ÇEMREK, Tuğba BİTİRGEN	
In-Silico Mutajenisite Tahmininde İstatistiksel Öğrenme Modeli.....	365-370
<i>Statistical Learning Model for In-Silico Mutagenicity Prediction</i>	
Enis GÜMÜŞTAŞ, Ayça ÇAKMAK PEHLİVANLI	
Gaziantep İli Meteorolojik Kuraklık Analizi ve KAS İlişkisi.....	371-382
<i>Meteorological Drought Analysis of Gaziantep Province and NAO</i>	
Emine Dilek TAYLAN, Asena Merve BAŞI	
Yeni Piridin Halkası Taşıyan SNS Pincer Tipi Ligand ile Cu, Ni ve Pd Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Çalışmaları.....	383-389
<i>Synthesis, Characterization and Thermal Studies of Cu, Ni and Pd Complexes with New SNS Pincer Type Ligand Bearing Pyridine Ring</i>	
Güler DEGER, Hatice Gamze SOGUKOMEROGULLARI, Mehmet SÖNMEZ	
[Pd(SCN)4]-2 ve Boroksin İçeren Yeni [C15H16B3N3O5].[Pd(SCN)4].2(H2O) Bileşiğinin Sentezi ve 3D Kristal Yapısı	390-394
<i>Synthesis and 3D Crystal Structure of New [C15H16B3N3O5].[Pd(SCN)4].2(H2O) Compound of Containing [Pd(SCN)4]-2 and Boroxine</i>	
Fümet Duygu ÜSTÜNDAĞ, Hülya KARA SUBAŞAT, Elif GÜNGÖR	
Detailed Fruit Anatomy of the Genus <i>Grammosciadium</i> DC. (Apiaceae)	395-400
<i>Grammosciadium DC. (Apiaceae) Cinsinin Detaylı Meyve Anatomisi</i>	
Muhammet Ali KARAKAYA, Dudu Özlem MAVİ İDMAN, Barış BANİ	
Cyclo(Tyr-Tyr) Dipeptidinin Teorik IR, Raman ve Moleküler Yapı Analizi.....	401-409
<i>Theoretical IR, Raman and Molecular Structure Analysis of Cyclo (Tyr-Tyr) Dipeptide</i>	
Sefa ÇELİK, Sevim AKYÜZ, Ayşen E. ÖZEL	
İlerleyen Sansürlü Örneklemelere Dayalı Olarak Weibull Dağılımının Şekil Parametresinin Sağlam Tahmin Edicileri	410-418
<i>Robust Estimators of the Shape Parameter of Weibull Distribution Based on Progressively Censored Sample</i>	
Arzu Altın YAVUZ	
Microstructure Investigation of Thermally Induced Phase Transformation in Fe-Mn-Mo-Si Alloys.....	419-431
<i>Fe-Mn-Mo-Si Alaşımalarında Termal Etkili Faz Dönüşümlerinin Mikro Yapı İncelemeleri</i>	
Osman ARMAĞAN, Talip KIRINDI	

- Otobüs İçi Yoğunluk Oranını Dikkate Alan Bulanık Optimal Güzergah Öneri Modeli ve Çözüm Algoritması..... 432-440
A Fuzzy Optimal Route Suggestion Model and Solution Algorithm Considering Inside Bus Occupation Rate
Resmiye NASİBOĞLU
- Bozçay Havzası Su Kalitesi Özelliklerinin Belirlenmesi ve Çevresel Baskılar Açısından Değerlendirilmesi 441-451
Water Quality Assessment and Determination of Environmental Pressures on Bozçay Basin
Selma AYZ, Nail ERDOĞAN
- Sakarya Meydan Muharebesi Savaş Alanındaki Erozyona Uğramış Siper Hatlarının Yer Radarı (GPR) Yöntemi ile Belirlenmesi..... 452-458
Determination of Erosion Trench Lines in the Battlefield of the Sakarya Pitched Battle by Ground Radar (GPR) Method
Sinan KOŞAROĞLU, Züheyr KAMACI, Özcan BEKTAŞ
- Determination Essential and Toxic Metals in Bitter, Milk and White Chocolate Samples from Eight Different Manufacturers..... 459-465
Sekiz Farklı Üreticiden Temin Edilen Siyah, Sütlü ve Beyaz Çikolata Örneklerindeki Gerekli ve Zehirli Metallerin Tayini
Kevser BEYHAN, Diğdem TRAK, Burcu KABAK, Yasin ARSLAN
- Mezo-gözenekli SnO₂ Nanokompozitlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi..... 466-472
Investigation of Photocatalytic Activities of Meso-porous SnO₂ Nanocomposites
Teoman ÖZTÜRK

Optimization of Electrostatic Quadrupole Profile to Reduce Image Charge Effects

Selcuk HACIÖMEROĞLU*¹

¹Center for Axion and Precision Physics Research, Institute for Basic Science, 34051, Daejeon, Republic of Korea

(Alınış / Received: 27.11.2020, Kabul / Accepted: 29.12.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Keywords

Electrostatic quadrupole,
Particle accelerator,
Image charge

Abstract: Vertical electric fields need to remain orders of magnitude smaller than the horizontal electric field in storage ring electric dipole moment experiments. Otherwise, the coupling with the magnetic dipole moment dominates the spin precession, eventually leading to a false signal. This work presents first quantitative studies regarding electrostatic quadrupole profile optimization, which helps suppressing image beam induced vertical electric fields. Besides the demonstration of the profile optimization, its suppression performance is also studied for various beam offsets and beam size configurations. It is found that with the optimum profile, the vertical electric field can be reduced by two orders of magnitude.

İmaj Yükü Etkilerinin Azaltılması için Elektrostatik Kuadrupol Profiline Optimize Edilmesi

Anahtar Kelimeler

Elektrostatik kuadrupol,
Parçacık hızlandırıcısı,
İmaj yükü

Özet: Saklama halkasında yapılan elektrik dipol momenti deneylerinde dikey yönlü elektriksel alan, yatay yönlü elektriksel alandan mertebelerce düşük olmak zorundadır. Aksi halde manyetik dipol momenti ile olan etkileşim baskın gelir ve yanlış sonuçlar verecek bir sinyale yol açar. Bu çalışma ile ilk defa ışın demeti üzerindeki imaj yüklerinden kaynaklı dikey yönlü elektriksel alanı baskılamak amacıyla elektrostatik kuadrupol profiline optimizasyonu üzerine yapılan çalışmalar gösterilmektedir. Çalışmada profil optimizasyonun gösterilmesinin yanı sıra, çeşitli parçacık demeti konum ve büyüklükleri için dikey yönlü elektrik alanı baskılama performansı da incelenmiştir. Optimum profil bulunduğundan sonra dikey yönlü elektriksel alanı iki mertebeye azaltmanın mümkün olduğu görülmüştür.

1. Introduction

Storage ring electric dipole moment (EDM) experiments aim to measure the EDM of proton [1] and deuteron [2] with $d_p \approx 10^{-29} e \cdot \text{cm}$ sensitivity. They are designed to measure the vertical spin component of longitudinally polarized beams inside storage rings. During the beam's storage inside the ring with the presence of electric and magnetic fields, its EDM couples with the main field, leading to an out-of-plane spin precession. Ideally, a nonzero measurement indicates a coupling with EDM and the main field.

The major systematic errors in those experiments originate from the magnetic dipole moment (MDM),

whose coupling with magnetic field is orders of magnitude larger than the coupling between EDM and the electric field. Hence, under certain conditions, even tiny fields (as low as atto-Tesla level magnetic field) can couple with the MDM, and dominate the EDM signal [3]. The systematic error sensitivity of the experiment is mainly determined by how well this effect can be reduced. While a certain reduction can be achieved by means of measurement and compensation, an inhibitory design feature in the experiment is usually more preferable.

According to the T-BMT equation [4, 5], in the presence of only electric field \vec{E} , the spin precession is given as

$$\frac{d\vec{s}}{dt} = -\frac{e}{m} \vec{s} \times \left[\left(G + \frac{1}{\gamma + 1} \right) \frac{\vec{\beta} \times \vec{E}}{c} - \frac{\eta}{2} \left(\frac{\vec{E}}{c} - \frac{\gamma}{\gamma + 1} \frac{\vec{\beta} \cdot \vec{E}}{c} \vec{\beta} \right) \right], \quad (1)$$

where \vec{s} is the spin vector, c is the speed of light, e and m are the electric charge and the mass of the particle, G is the magnetic anomaly (i.e. MDM coupling term), η is the EDM coupling term, γ and $\vec{\beta}$ are the relativistic Lorentz factor and velocity, respectively. Coupling between η and the electric field in the second term determines the EDM signal, while the first term is a source of a false EDM signal.

For particles with a positive G , the in-plane precession due to first term can ideally be aligned with momentum by means of the “frozen spin method” [6, 7] with a specific momentum requirement. For proton, which has $G \approx 1.8$, that momentum is $0.7 \text{ GeV}/c$ and it corresponds to $\gamma = 1.248$ and $\beta = 0.59$. Even in the presence of a momentum spread, to first order, every particle can be forced to have that specific momentum by means of RF bunching [8]. However, second order effects like transverse oscillations of the beam around the design orbit still cause a non-negligible spin precession, which can be fixed by means of sextupoles [9, 10]. Therefore, one can safely assume a longitudinal beam polarization during storage time ($\|\vec{s}\| \approx s_l$). The transverse components of the velocity are also expected to be negligible compared to the longitudinal ($\|\vec{\beta}\| \approx \beta_l$). Finally, assuming a mainly radial electric field ($\|\vec{E}\| \approx E_r$), the vertical component of Equation (1) simplifies to

$$\frac{ds_v}{dt} = \frac{es_l}{mc} \left[\left(G + \frac{1}{\gamma + 1} \right) \beta_l E_v + \frac{\eta E_r}{2} \right], \quad (2)$$

Here v , l , and r represent the vertical, longitudinal and radial directions, respectively. As mentioned above, the second term results in the EDM signal, while the first term is a source of systematic error, which must be suppressed.

For the proton EDM experiment parameters with $E_r = 5 \text{ MV/m}$, in order to suppress the systematic error, average vertical electric field must be $E_v^{avg} < 5 \text{ mV/m}$. The vertical electric fields can originate from external sources, or misalignments of the ring elements. In many cases, effects from those fields cancel due to symmetries of the ring. In some cases, they need to be measured and cancelled. Another source of the vertical electric field is the image charges at the surrounding material¹, including the vacuum chamber, quadrupole elements, sextupole elements, and so on. For most of the ring elements, including magnetic quadrupoles and sextupoles, vertically oriented parallel plates can shield the electric fields from the vertical image charges². However, limited apertures of electrostatic quadrupoles and sextupoles do not allow such a setup. Therefore, as the quadrupoles occupy 0.1% of the storage ring circumference [1], the vertical electric field at those sections must be kept at $E_v < 5 \text{ V/m}$.

¹ First estimated by William M. Morse.

² Proposed by Yannis K. Semertzidis.

In this work, we propose an alternative method, namely an optimized quadrupole profile to reduce E_v significantly inside electric quadrupoles, and provide first numerical estimations regarding several experimental conditions, such as beam size, beam offset, and so on. We also demonstrate the optimization of the quadrupole profile.

2. Material and Method

Optimization of the electric quadrupole profile and related estimations are conducted numerically by finite difference method, using the 2-dimensional cross section as seen by the beam. Despite being beyond the scope of this works, the method can easily be applied for sextupole profile optimization as well. We basically locate a charge at certain points inside the calculation region, and calculate the image charge induced vertical electric field at those locations.

2.1. Estimation of the electric field inside a grounded quadrupole profile

Figure 1 shows the cross section of a vertically off-center, 1 mm radius beam inside a grounded quadrupole-like profile, and the electric potential around it as calculated by solving the Poisson's equation. White and black colors represent the ground and maximum potential, respectively. The beam radius can change at different simulations.

The square shaped surface that includes the profile and the inner area (vacuum) is divided into 151×151 meshes. Each mesh has $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ dimensions. The shapes of the top/bottom and right/left edges of the quadrupole electrodes are determined by $Y = \pm(a_0 + a_2x^2)$ and $X = \pm(b_0 + b_2y^2)$, respectively, where (x, y) is the mesh position with respect to the center of the square, and a_i and b_i are constants that define the curvature and the aperture. In all of the simulations, $b_0 = 4 \text{ cm}$ (a_0 and b_0 are shown in Figure 2).

The region of interest (gray area) is surrounded by quadrupole plates (shown as white), which are fixed at zero potential. The edges of the square are also fixed at zero potential to avoid floating boundaries. The electrode shapes are determined by a_i and b_i in such a way that the electric potential on them produces quadrupole electric fields at the region of interest. Despite this specific choice, this method works for a wide range of a_i and b_i values as long as the profile does not have too flat or sharp curves. The beam is defined in all simulations by fixed potential meshes (shown in black) with a total of 10^9 protons. Regardless of the beam size, this region contains as small number of meshes as possible to obtain image charge induced potential distribution at (almost) every point.

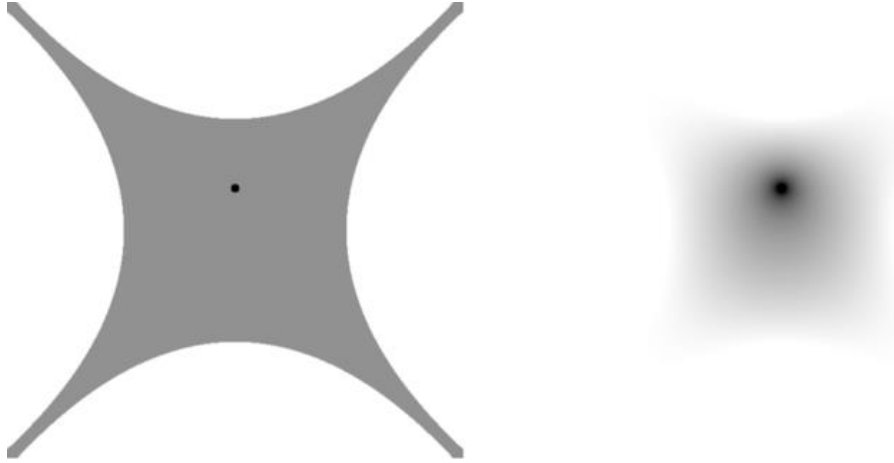


Figure 1. *Left:* Cross-sectional drawing of the quadrupole profile (shown in white) and a beam (shown in black) inside. The gray area is vacuum. The electric potential is not shown on this figure. *Right:* Electric potential within the profile is given, as estimated from Poisson's equation. The potential values span the gray tones between white (ground) and black (maximum).

The potential distribution around the beam is determined by solving the Poisson's equation numerically, by means of finite difference method. At every point within the boundaries, it is given by the average potential of the surrounding points:

$$V_{i,j} = \frac{1}{4}(V_{i-1,j} + V_{i+1,j} + V_{i,j+1} + V_{i,j-1}), \quad (3)$$

where i and j are the mesh indices that are mapped from x and y , respectively. It is calculated iteratively on every mesh until the average change between iterations becomes insignificant (<1 ppm). Then, the average vertical electric field on the beam is calculated by integrating the gradient of the electric potential within the beam coverage.

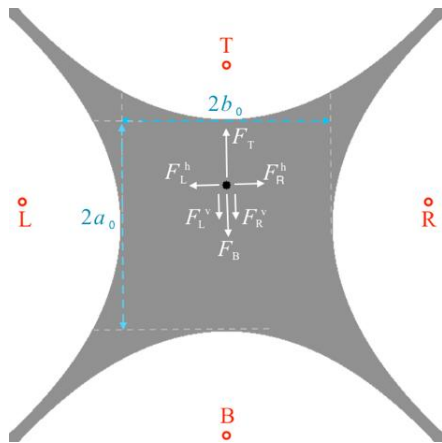


Figure 2. Depiction of the simulated setup. The beam is shown by the black circle. The red circles at every electrode, whose locations are not necessarily accurate in this drawing, represent the image beams. They apply a net vertical electric field/force on the beam. As will be shown below, the vertical field can be cancelled by a correct choice of a_0/b_0 .

A beam does not experience a vertical electric field from a symmetric quadrupole profile if it is at the geometrical center. On the other hand, when the beam is off the center, the top/bottom electrodes

cause vertical, and right/left plates cause both horizontal and vertical forces on the beam, which can be attributed to the asymmetrically distributed image beams. Figure 2 shows the image beams and the corresponding electric forces. It will be shown below that the vertical electric field/force can be cancelled significantly with the correct choice of the aspect ratio a_0/b_0 .

Finally, let's assume that as in the proton EDM experiment proposal [1], the charged particle beams and the quadrupole elements (with $2a_0 \approx 2b_0 = 8$ cm aperture) have comparable longitudinal length (at the order of 50 cm). In such a configuration, the potential due to the image beams on a plate is approximately 1.5-2 times the 2-dimensional (2D) solution. As the difference is insignificant, the conclusions of these 2D simulations can be generalized to a realistic 3D scenario.

3. Results

Figure 3 shows the vertical electric field on the beam due to the image beams as a function of its vertical offset. The simulations are made for a beam of 5 mm radius and 10^9 particles, unless stated otherwise. The aspect ratio of the profile is $a_0/b_0 = 1$. The slope of the line indicates that the image beams apply a 180 V/m net vertical electric field per 1 mm vertical beam offset. Then, following the conclusions of Equation 2, the vertical beam offset must be kept smaller than 25 μ m to avoid related systematic errors.

Clearly, the effect becomes more significant for larger beam currents, eventually requiring a beam and quadrupole alignment with a few micrometers of precision. As will be shown below, beam width also has an enhancing effect. It is worth emphasizing that the vertical offset can originate from external fields as well as quadrupole misalignments. Therefore, suppressing the effect rather than monitoring the misalignments is a more robust solution.

As mentioned above, different quadrupole profiles can produce different vertical electric fields. This behavior originates from the balance between the side plates and the top and bottom plates (See Figure 2). Figure 4 shows the net vertical electric field on the beam as a function of the aspect ratio (a_0/b_0). The beam is located 1 mm above the geometrical center. As a_0/b_0 approaches to 1.7, the vertical electric field components due to the image charges cancel each other out and E_v crosses through zero. Then, it starts growing in the opposite direction.

In the proton EDM experiment proposal, the proton beam oscillates around the design orbit with approximately 1 cm amplitude. Figure 5 shows the vertical electric field on the beam as a function of vertical beam offset y within ± 1 cm range. The beam radius is 5 mm, and the aspect ratio is kept at 1.7 in the simulations. As expected, irrespective of the aspect ratio, $E_v \rightarrow 0$ as $y \rightarrow 0$. For nonzero y values, E_v remains roughly two orders of magnitude smaller

than the $a_0/b_0 = 1$ case of Figure 3. Similar to the $a_0/b_0 = 1$ case, E_v has opposite sign at positive and negative y positions. The zero crossings at around ± 7 mm could be due to numerical error. Despite being less clear because of the scale, the same wavy behavior is visible in Figure 3, as well.

One concern for the cost-effective production of the quadrupoles is the machining precision. For a quadrupole with $b_0 \approx 4$ cm, a_0 differs by roughly 1.2 mm between $a_0/b_0 = 1.67$ and $a_0/b_0 = 1.7$ profiles. That is, machining a profile within $1.67 < a_0/b_0 < 1.7$ requires 0.6 mm accuracy, which is easily achievable with the current technology.

Figure 6 shows E_v as a function of radius for a beam located at $y = 1$ mm. The simulations are done with two different aspect ratios. In both cases, the vertical electric field is almost flat over the simulated beam radii. Comparison of the two plots implies that the method works better at $a_0/b_0 \approx 1.67$ if the vertical beam offset is around 1 mm.

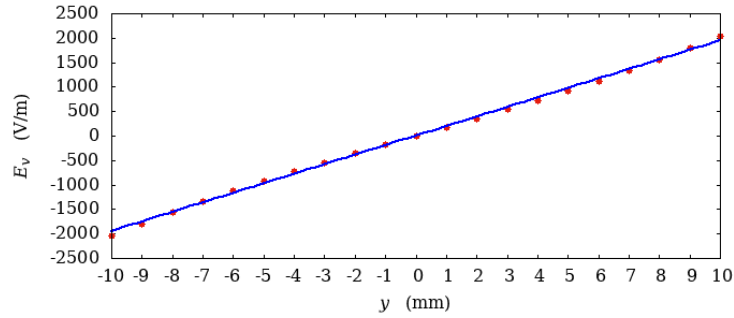


Figure 3. Average vertical electric field (E_v) on the beam inside a quadrupole profile with $a_0/b_0 = 1$, as a function of vertical offset. The vertical electric field that originates from the image beams on the quadrupole electrodes grows linearly with the vertical position.

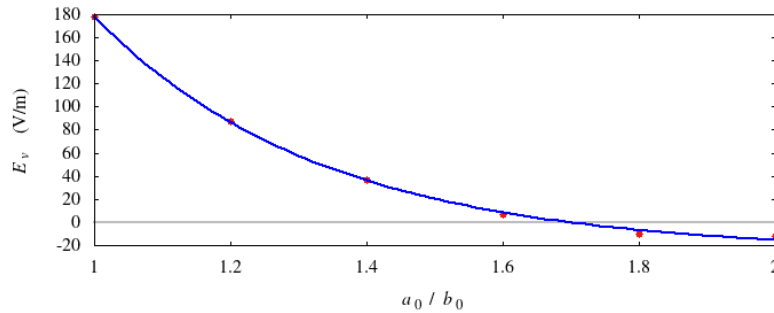


Figure 4. Net vertical electric field as a function of the aspect ratio. The beam is located 1 mm above the geometrical center. E_v passes through zero at $a_0/b_0 = 1.7$. The blue curve aims to lead the eye.

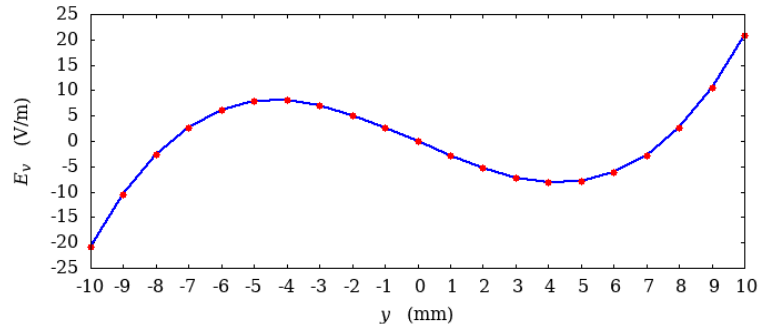


Figure 5. Net vertical electric field that is induced by the image beams, as a function of vertical beam offset y . The aspect ratio a_0/b_0 of the quadrupole aperture is 1.7, and the beam radius is 5 mm. The improvement with respect to the $a_0/b_0 = 1$ case is roughly two orders of magnitude.

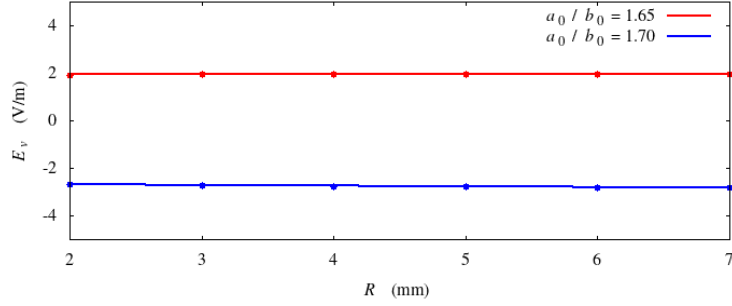


Figure 6. The vertical electric field on the beam is almost flat as a function of the beam radius. Comparison of the two plots implies that a better performance can be obtained with the aspect ratio of $a_0/b_0 = 1.67$.

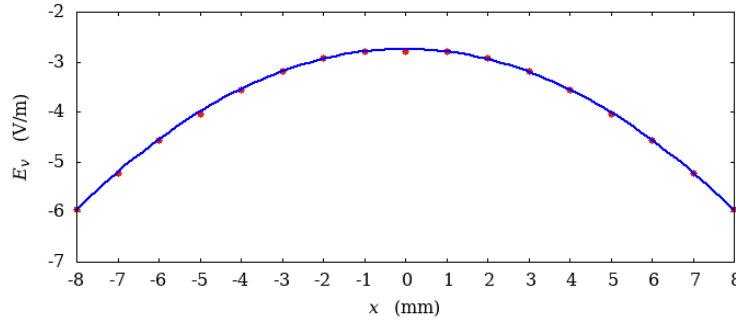


Figure 7. Vertical electric field as a function of horizontal offset. The simulations are conducted with $a_0/b_0 = 1.7$ and a vertical beam offset $y = 1$ mm. The increase in E_v is insignificant, even though the effect does not cancel on opposite sides of $x = 0$.

Finally, horizontal beam offset is also investigated. These simulations are conducted with a beam of 5 mm radius and $y = 1$ mm vertical offset inside a quadrupole of $a_0/b_0 = 1.7$ aspect ratio. The x range is within ± 8 mm, which is comparable to the oscillation amplitude of the beam in the proton EDM experiment proposal. As shown in Figure 7, the vertical electric field for this range is growing as the beam moves away from the origin. Even though the left and right sides do not cancel each other, the horizontal oscillation can cause an increase in average E_v only by a small fraction. Overall, the two orders of magnitude improvement is roughly conserved for all x values. Figure 8 shows E_v as obtained by moving the beam simultaneously on x and y directions. The magnitude of E_v remains less than 40 V/m, which is consistent with Figures 5 and 7.

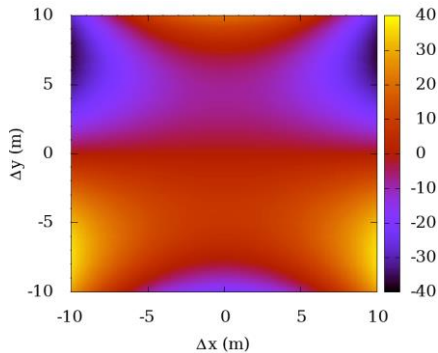


Figure 8. Vertical electric field E_v in presence of simultaneous x and y offsets. Similar to the previous simulations, $a_0/b_0 = 1.7$

4. Discussion and Conclusion

Even small electromagnetic fields can cause large systematic errors in spin physics experiments. In this work, it is shown that image charges at a normal electric quadrupole can result a non-negligible effect on the spin precession for the proton EDM experiment. One solution to this systematic error is optimizing the quadrupole profile. To our knowledge, this is the first study that provides numerical estimates of the effect, and how it changes with the aspect ratio of the quadrupole and other beam parameters.

According to the finite difference simulations, the vertical electric field on a beam inside a quadrupole can be reduced by approximately two orders of magnitude by rescaling quadrupole profile aspect ratio. Insignificant performance degradation with varying beam radii and horizontal offset is promising for usability in a variety of experimental cases. A 0.6 mm machining tolerance ensures a feasible manufacturing. In conclusion, this method becomes a useful tool for reducing image beam related vertical electric fields with no significant additional cost.

It is worth noting that application of the method is not limited to electric quadrupoles. A similar approach can be applied to electric sextupoles, as well. Moreover, in case the installation of vertical plates is not feasible, a grounded quadrupole profile can be installed inside other accelerator elements

such as magnetic quadrupoles, magnetic sextupoles, magnetic deflectors, straight sections, and so on.

Acknowledgment

This work was supported by IBS-R017-D1 of the Republic of Korea. I would like to thank Yannis K. Semertzidis and William M. Morse for helpful discussions.

Declaration of Ethical Code

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

References

- [1] Anastassopoulos, V., Andrianov, S., Baartman, R., Baessler, S., Bai, M., Benante, J., Berz, M., Blaskiewicz, M., Bowcock, T., Brown, K., et al. 2016. A Storage Ring Experiment to Detect a Proton Electric Dipole Moment. *Review of Scientific Instruments*, 87(11), 115116.
- [2] Abusaif, F., Aggarwal, A., Aksentev, A., Alberdi-Esuain, B., Atanasov, A., Barion, L., Basile, A., Berz, M., Beyß, M., Böhme, C., et al. 2019. Storage Ring to Search for Electric Dipole Moments of Charged Particles - Feasibility Study. ArXiv: 1912.07881 [hep-ex].
- [3] Hacıomeroglu, S., Kawall, D., Lee, Y. H., Matlashov, A., Omarov, Z., Semertzidis, Y. K. 2018. SQUID-Based Beam Position Monitor. The 39th International Conference on High Energy Physics (ICHEP2018), 4-11 July, Seoul, Korea, 279.
- [4] Bargmann, V., Michel, L., Telegdi, V. L. 1959. Precession of the Polarization of Particles Moving in a Homogeneous Electromagnetic Field. *Physical Review Letters*, 2(10), 435.
- [5] Fukuyama, T., Silenko, A. J. 2013. Derivation of Generalized Thomas–Bargmann–Michel–Telegdi Equation for a Particle with Electric Dipole Moment. *International Journal of Modern Physics A*, 28(29), 1350147.
- [6] Farley, F. J. M., Jungmann, K., Miller, J. P., Morse, W. M., Orlov, Y. F., Roberts, B. L., Semertzidis, Y. K., Silenko, A., Stephenson, E. J. 2004. New Method of Measuring Electric Dipole Moments in Storage Rings. *Physical Review Letters*, 93(5), 052001.
- [7] Semertzidis, Y. K., Brown, H., Danby, G. T., Jackson, J. W., Larsen, R., Lazarus, D. M., Meng, W., Morse, W. M., Ozben, C., Prigl, R. 2000. Sensitive Search for a Permanent Muon Electric Dipole Moment. ArXiv: 0012087 [hep-ph].
- [8] Hacıomeroglu, S., Semertzidis, Y. K. 2014. Results of Precision Particle Simulations in an All-Electric Ring Lattice Using Fourth-Order Runge–Kutta Integration. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 743, 96-102.
- [9] Hacıomeroglu, S. 2020. Real-Time Sextupole Tuning for a Long in-Plane Polarization at Storage Rings. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 982, 164550.
- [10] Guidoboni, G., Stephenson, E., Adrianov, S., Augustyniak, W., Bagdasarian, S., Bai, M., et al. 2016. New Method of Measuring Electric Dipole Moments in Storage Rings. *Physical Review Letters*, 117(5), 054801.

Determination of Germination Parameters of Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) Cultivars Under Salt Stress

Muhammet TONGUÇ¹, Sercan ÖNDER², Murat MUTLUCAN³

^{1,2}Isparta University of Applied Science, Faculty of Agricultural, Department of Agricultural Biotechnology, 32200, Isparta, Turkey

³Isparta University of Applied Science, Faculty of Agricultural, Department of Field Crops, 32200, Isparta, Turkey

(Alınış / Received: 15.06.2021, Kabul / Accepted: 16.07.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Keywords

Germination indices,
Germination stress index,
Abiotic stress

Abstract: The present study was carried out to characterize germination capacity of 10 safflower cultivars under saline conditions. Five salt (NaCl) levels (0, 60, 120, 180, 240 mM) were used to test safflower seeds. Germination of seeds was counted every day for 14 days and germination percentage, Timson's germination index, mean germination time, mean germination rate and germination stress index were calculated. Cultivar and salinity treatments were important for all parameters; however mean germination time and mean germination rate interactions were not important. Germination percentage, Timson's germination and germination stress indices decreased significantly with increased salt concentrations. However, mean germination time increased with higher salt concentrations. The most significant reductions in germination percentage were observed at 180 and 240 mM salt concentrations. Correlation coefficients were all important for germination indices. Based on germination indices, Leed and FO2 were more sensitive to salt stress at germination stage and Royal was more resistant than the other cultivars tested. Germination percentage, Timson's germination index and germination stress index were better to assess germination capacity of safflower cultivars under salt stress conditions. Mean germination time and rate were not suitable to assess differences in germination parameters of the cultivars under stress conditions.

Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) Çeşitlerinin Tuz Stresi Altında Çimlenme Parametrelerinin Belirlenmesi

Anahtar Kelimeler

Çimlenme endeksleri,
Çimlenme stres indeksi,
Abiyotik stres

Özet: Bu çalışma, tuz stresi koşulları altında 10 aspir çeşidinin çimlenme kapasitesini belirlemek için yapılmıştır. Beş farklı tuz (NaCl) konsantrasyonu (0, 60, 120, 180, 240 mM) aspir tohumlarının çimlenme kapasitesini test etmek için kullanılmıştır. Tohum çimlenmeleri 14 gün boyunca her gün sayılarak çimlenme yüzdesi, Timson's çimlenme indeksi, ortalama çimlenme zamanı, ortalama çimlenme oranı ve çimlenme stres endeksleri hesaplanmıştır. Çeşit ve tuz konsantrasyonlarının etkileri tüm çimlenme parametreleri için önemli olarak bulunurken, ortalama çimlenme zamanı ve ortalama çimlenme oranlarının interaksiyon etkileri önemsiz bulunmuştur. Çimlenme yüzdesi, Timson's çimlenme ve çimlenme stres endeksleri artan tuz konsantrasyonları ile önemli ölçüde azalmıştır. Ancak, yüksek tuz konsantrasyonu seviyelerinde ortalama çimlenme zamanı artmıştır. Çimlenme parametreleri arasında hesaplanan korelasyon katsayılarının tamamı önemli çıkmıştır. Çimlenme yüzdesindeki en önemli azalma 180 ve 240 mM tuz konsantrasyonlarında gözlenmiştir. Çimlenme indeksi parametrelerine göre, Leed ve FO2 çeşitleri çimlenme aşamasında tuz stresine karşı daha hassas ve Royal çeşidi ise test edilen diğer çeşitlere göre daha dayanıklı olarak bulunmuştur. Çimlenme yüzdesi, Timson's çimlenme indeksi ve çimlenme stres indeksi tuz stresi altındaki aspir çeşitlerinde çimlenme kapasitesini değerlendirmek için uygun iken; ortalama çimlenme zamanı ve çimlenme oranı uygun bulunmamıştır.

1. Introduction

Soil salinity is a major problem of agricultural lands, and it is caused by accumulation of salts in the soil through over watering and evaporation, irrigation with saline water and lack of adequate drainage systems. It is especially problematic in arid and semi-arid parts of the world [1, 2]. Soil salinization affects approximately 800 million hectares of agricultural land in the world. Over 1.5 million hectares of land is affected by salinity and alkalinity in Turkey [3].

Salinity affects many physiological processes in plants, such as sodium accumulation, reduction in water and nutrient absorption, production of reactive oxygen species leading to cellular damage, toxicity, water loss and decreased photosynthesis. As a result of these changes, plant growth is reduced and yields are decreased [4].

Safflower is an important oil seed crop and it has been grown for its oiliferous seeds and flowers since ancient times. Safflower is cultivated more than 60 countries with production area of more than 650.000 hectares around the world. Turkey ranks as the 8th largest producer and the safflower is cultivated more than 15.000 hectares with over 21 million tons of seed production [5]. Oil demand and consumption exceeds the production in Turkey and oil deficit covered by import of oils and oiliferous seeds. Therefore it is necessary to increase oil seed crop production in Turkey. In order to increase crop production, it is also necessary to alleviate the effects of environmental stress conditions on crops for increased yields [6].

Drought and salinity are the major causes of yield reduction in crop plants [2]. Therefore, it is necessary to investigate germination, growth and adaptation capabilities of crop plants required for food production under stress conditions. Safflower is known to be tolerant to drought and salinity stress and could be used as an alternative crop suitable to be grown under drought and saline conditions [7, 8]. Application of stress conditions and their timing are important screening factors to determine tolerant and susceptible genotypes. Germination and seedling development phases of safflower are the most sensitive development periods to salinity stress [4]. Therefore, the aim of the present study was to

evaluate diverse safflower cultivars under varying salt concentrations to determine their germination abilities and to calculate germination indices under salinity stress.

2. Material and Method

Seed of 10 safflower cultivars from 4 different countries were evaluated for their germination behaviors under different salt concentrations. Five safflower cultivars UC-1 (PI 572434), Royal (PI 537694), US-10 (PI 572414), Leed (PI 572436) and Gila (PI 537692) were from United States, FO2 (PI 506426) was from China, Lesaf 414 (PI 603206) and AC Sunset (PI 592391) were from Canada, Quiriego 88 (PI 537110) and San Jose 89 (PI 561703) were from Mexico. Cultivars oil contents ranged from 25% to 31% in field trails and they were linoleic type with the exception of US-10, which was oleic type [9].

Seed surface sterilization was carried out by soaking seeds in 1% sodium hypochlorite solution for 10 min. After sterilization, all seeds were rinsed under running tap water for 5 min and dried at room temperature. Seeds were sown in 15 cm wide petri dishes and 5 different concentrations (0, 60, 120, 180, 240 mM) of NaCl solution was added on filter papers. Control groups were wetted with distilled water. Germination tests were carried out in a germination cabinet under 25 °C for 14 days [10]. Each petri dish contained 40 seeds and germination tests were conducted with 3 replications. Number of germinated seeds was counted every day and germinated seeds were removed from petri dishes.

Germination data were logit transformed for normality of results. Germination percentage, mean germination time, Timson's germination index [11], mean germination rate [12] and germination stress index [13] were calculated according to formulas in Table 1. Results were subjected to analysis of variance (ANOVA) using IBM SPSS Statistics 22.0 software (SPSS Inc., Chicago, IL, USA). Duncan's multiple range test ($p \leq 0.05$) was used to discriminate the differences between the means. To show the relationship between measured parameters, Pearson linear correlation analysis (heatmap correlation) was calculated using OriginPro software (version 2021, OriginLab, Northampton, MA).

Table 1. Formulas used to calculate different germination parameters in the study

Parameter	Formula for calculation	Description
Germination percentage	$(N_p / N_t) \times 100$	N_p – the number of germinated seeds, N_t – the total number of seeds
Timson's germination index	Σn	n – cumulative daily germination percentage for each day of the test
Mean germination time	$\Sigma(n_i \times d_i) / N$	d_i – day, n_i – number of seeds germinated at day d_i , N – total number of seeds germinated in the test
Mean germination rate	$1/T$	T – mean germination time
Germination stress index	S_i / K_i	S_i – germination percentage under stress condition, K_i – germination percentage under non-stress condition

3. Results

Safflower cultivars were germinated under controlled conditions under 5 different salinity levels for 14 days and germination was recorded every day. Germination percentage and germination stress index were calculated at the end of the germination period. Daily counted germination values were used to calculate the other germination parameters. After germination tests, results were subjected to variance analysis and means were separated according to their importance levels. Germination results were used to calculate 5 germination parameters, and effects of cultivars, treatments and their interaction. Results of variance analysis were presented in Table 2. Cultivar and salt concentrations had significant effects on all germination indices ($P < 0.01$). However interaction effects on mean germination time and mean germination rate was not important.

Germination percentage was higher for control groups for safflower cultivars. The lowest germination percentage was found in FO2 (73.3%) and the highest germination percentage was observed in Leed (89.2%) for the controls. Seeds subjected to germination test under different salt concentration exhibited reduced germination percentages than the control seeds. Increased salt concentrations from 60 mM to 240 mM caused reduced germination for all cultivars tested. Reduction in germination percentage was more severe for 180 and 240 mM salt concentrations, hence these salt concentrations started to differ safflower cultivars for their germination ability under salt stress. Leed and FO2 had the highest germination decline at 180 and 240 mM salt concentrations (Table 3). Gila, UC-1 and Lesaf 414 showed significant decline for germination percentage for 240 mM salt concentration as well.

Timson's germination index values based on germination data were similar to germination percentage. Higher germination index values were found for control seeds. As salt concentrations increased, germination index values started to decrease and the lowest germination index values were found in seeds germinated in 240 mM salt concentrations (Table 3).

Mean germination times of cultivars belong to control group were generally lower than 2 days and only 4

cultivars had mean germination times higher than 2 days. Increased salt concentrations affected Leed, Royal, AC Sunset and FO2 mean germination times more those of other cultivars. Salt stress increased mean germination times of cultivars. Even though Royal and AC Sunset germination percentages were not greatly reduced by increased salt concentrations, their mean germination times increased as much as Leed and FO2, and these cultivars had the highest increase in mean germination time in the study.

Mean germination rate ranged from 0.28 to 0.73 among the genotypes under different salt concentrations. Control groups had the highest mean germination rates in the study and the lowest mean germination rates were found in seeds germinated under high salt concentrations (Table 3).

Since control groups was not exposed salt stress conditions, it was not possible to calculate germination stress index for them. Seeds germinated under different salt concentrations showed different results for germination stress index depending on their germination capacity. Germination stress index was high at low salt concentrations; however, germination stress index values started to become lower as salt concentrations increased, showing germination of genotypes under salt stress was significantly affected by salt concentrations. The lowest germination stress index score was found in FO2 at 240 mM salt concentration.

The result of the correlation analysis for germination parameters were given in Fig 1. All the 10 coefficients are significant at the $p \leq 0.001$ levels. Among the 10 significant coefficients, 6 were positively and 4 were negatively correlated with each other. Germination percentage was positively correlated to Timson's germination index (0.98), mean germination rate (0.43) and germination stress index (0.93) and negatively correlated to Mean germination time (-0.45).

4. Discussion and Conclusion

Salinization of agricultural soils is an important environmental stress factor that limit seed germination, plant growth and yield. In addition, salinization exacerbates soil conditions for plant growth by increasing soil sodium content and soil pH, creating suboptimal conditions for plant growth and

Table 2. Variance analysis of cultivars, treatments and their interactions on germination parameters of safflower seeds

Variables	DF	Mean of squares				
		Germination percentage	Timson's germination index	Mean germination time	Mean germination rate	Germination stress index
Cultivars	9	427.77**	128374.35**	2.60**	0.14**	0.12**
Treatments	4	2142.90**	699040.73**	4.20**	0.21**	4.09**
Interaction	36	74.95**	17853.73**	0.09 ^{ns}	0.005 ^{ns}	0.031**
Erör	100	11.46	2882.79	0.072	0.004	0.0001
CV (%)		5.97	7.87	12.34	13.32	1.98

^{ns} not significant, ** Significant at $p \leq 0.01$ level

further reduces crop yields. Safflower and many other crop species are adversely affected by such conditions [14-17]. Different treatments were tested to alleviate these environmental conditions, such as chitosan application to seeds [18], seed priming [19] and foliar applications to plants [20]. Another way to increase crop productivity is to find suitable genotypes resistant to abiotic stress factors through screening [21, 22] and to incorporate necessary genes to elite lines through breeding [23].

In the present study, diverse safflower cultivars were screened for their germination capacities under 5 different salt concentrations. Different seed parameters were calculated using germination data. Seed germination parameters could be used to identify salinity tolerance of different genotypes at germination stage [24]. All tested cultivars had more than 50% germination up to 120 mM salt concentration (Table 3). However, increasing salt concentration to 180 and 240 mM differentiated

Table 3. The mean values of germination parameters in safflower cultivars under salt stress

Genotype	NaCl concentration (mM)	Germination percentage	Timson's germination index	Mean Germination Time	Mean germination rate	Germination stress index
Gila	0 (Control)	85.8 a-d	845.83 a-e	2.15 j-p	0.47 f-m	-
	60	77.5 d-i	737.50 e-n	2.47 e-l	0.41 i-p	0.90 e
	120	67.5 i-n	639.17 k-s	2.53 d-k	0.40 j-p	0.79 k-o
	180	60.8 l-o	574.17 o-u	2.58 c-j	0.39 k-p	0.71 s
	240	52.5 o-s	473.33 uv	2.98 b-e	0.34 m-p	0.61 t
UC-1	0 (Control)	79.2 c-h	831.67 a-f	1.49 t-y	0.67 a-c	-
	60	77.5 d-i	810.00 a-i	1.55 s-y	0.66 a-c	0.98 b
	120	66.7 j-n	691.67 g-p	1.62 p-y	0.62 a-e	0.84 g-i
	180	60.0 m-p	601.67 n-u	1.99 l-u	0.52 e-k	0.76 o-r
	240	49.2 r-s	488.33 t-v	2.06 j-s	0.49 f-l	0.62 t
Royal	0 (Control)	87.5 ab	924.17 ab	1.43 vy	0.70 a	-
	60	85.8 a-d	895.83 a-c	1.56 r-y	0.65 a-d	0.98 b
	120	84.2 a-e	855.00 a-e	1.84 n-y	0.55 c-h	0.96 b-d
	180	75.8 e-j	763.33 c-l	1.94 m-v	0.52 e-j	0.87 fg
	240	71.7 g-l	660.00 j-r	2.79 b-g	0.36 l-p	0.82 h-k
US-10	0 (Control)	86.7 a-c	920.00 ab	1.37 y	0.73 a	-
	60	73.3 f-k	773.33 c-k	1.45 vy	0.69 ab	0.85 gh
	120	70.8 h-m	745.83 d-m	1.47 u-y	0.69 ab	0.82 h-l
	180	67.5 i-n	686.67 h-p	1.83 n-y	0.56 c-g	0.78 m-p
	240	66.7 j-n	676.67 i-r	1.85 n-y	0.55 c-h	0.77 n-p
Leed	0 (Control)	89.2 a	944.17 a	1.41 vy	0.71 a	-
	60	70.0 h-n	703.33 f-o	2.02 k-t	0.55 c-h	0.79 l-o
	120	50.0 p-s	486.67 uv	2.27 g-o	0.45 f-n	0.56 u
	180	31.7 t	306.67 y	2.32 f-o	0.43 g-o	0.36 v
	240	28.3 t	262.50 y	2.77 b-h	0.36 l-p	0.32 y
AC Sunset	0 (Control)	84.2 a-e	820.83 a-h	2.24 h-o	0.45 f-n	-
	60	82.5 a-f	790.83 b-j	2.39 f-m	0.42 h-o	0.98 b
	120	81.7 a-f	746.67 d-m	2.79 b-g	0.36 l-p	0.97 bc
	180	68.3 i-n	627.50 l-s	2.84 b-f	0.36 l-p	0.81 i-l
	240	61.7 l-o	518.33 s-v	3.62 a	0.28 p	0.73 rs
Lesaf 414	0 (Control)	85.0 a-d	896.67 a-c	1.46 u-y	0.71 a	-
	60	84.2 a-e	884.17 a-c	1.48 u-y	0.70 a	0.99 a
	120	80.8 b-g	825.83 a-g	1.78 o-y	0.57 b-f	0.95 b-d
	180	70.8 h-m	698.33 f-o	2.15 j-p	0.47 f-m	0.83 h-j
	240	44.2 s	431.67 v	2.22 i-o	0.45 f-n	0.52 u
Quiriego 88	0 (Control)	86.7 a-c	880.83 a-d	1.83 n-y	0.55 c-h	-
	60	80.8 a-g	816.67 a-h	1.89 m-y	0.53 d-i	0.93 d
	120	70.0 h-n	700.83 f-o	1.99 l-u	0.50 e-k	0.81 j-m
	180	65.0 k-n	617.50 m-t	2.50 e-l	0.40 i-p	0.75 pr
	240	60.8 l-o	560.00 p-v	2.80 b-g	0.36 l-p	0.70 s
San Jose 89	0 (Control)	82.5 a-f	817.50 a-h	2.09 j-r	0.48 f-l	-
	60	73.3 f-k	720.00 e-n	2.18 i-o	0.46 f-n	0.89 ef
	120	67.5 i-n	651.67 k-s	2.36 f-n	0.43 h-o	0.82 h-l
	180	65.8 j-n	624.17 m-s	2.52 d-l	0.40 i-p	0.80 k-n
	240	59.2 n-r	550.00 r-v	2.71 c-i	0.37 l-p	0.72 s
FO2	0 (Control)	73.3 f-k	728.33 e-n	2.07 j-s	0.49 f-l	-
	60	71.7 g-l	702.50 f-o	2.21 i-o	0.46 f-n	0.98 b
	120	69.2 h-n	620.83 m-s	3.03 b-d	0.33 n-p	0.94 cd
	180	48.3 s	431.67 v	3.08 bc	0.33 n-p	0.66 t
	240	15.0 u	130.83 z	3.26 ab	0.31 op	0.20 z

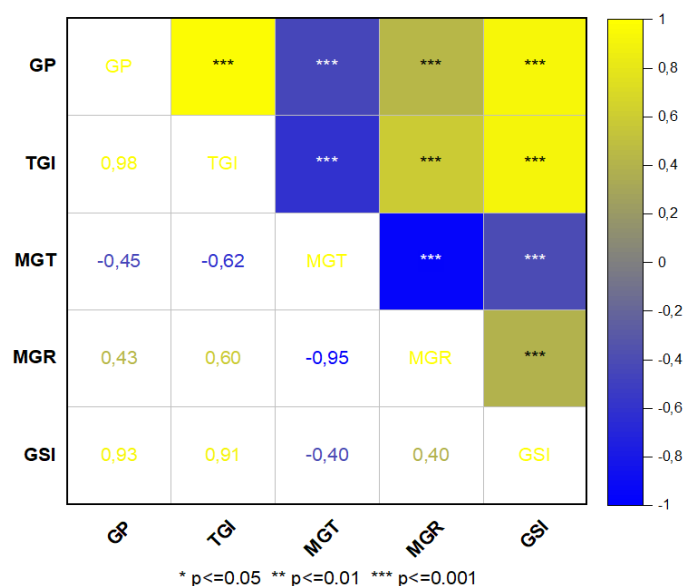


Figure 1. Relationships and correlation between germination parameters generated by Heat map using mean values of studied traits in safflower genotypes under salt. Color scale displays the intensity of normalized mean values of different parameters. (GP, Germination percentage; TGI, Timson's germination index; MGT, Mean germination time; MGR, Mean germination rate; GSI, Germination stress index)

cultivars based on their germination capacities. Leed (28.3%), FO2 (15%), Lesaf 414 (44.2%) and UC-1 (49.2%) had lower than 50% germination at 240 mM salt concentration. The other safflower cultivars all had higher than 50% germination percentages.

Timson's germination index uses daily cumulative germination percentage and the higher value of Timson's index correlates to speedy germination. Consequently, control seeds, which have not been exposed to salt stress, had higher values for Timson's index, hence speedier germination as observed by mean germination times as well. As germination percentage decreased and mean germination time increased with higher salt concentrations, Timson's germination index, speed of germination, decreased. The lowest values for Timson's germination index was found for FO2 and Leed, which had the lowest germination percentages and high mean germination times at 240 mM salt concentrations.

Mean germination time is another germination parameter used to calculate relative germination speed. It is used to compare effects of different treatments on speed of germination but it does not always correlate with time to germinate to reach a specific germination percentage [25]. Increased salt concentrations caused an increase in mean germination times of cultivars. However, mean germination times of FO2 (3.26) and Leed (2.77) was lower than AC Sunset (3.62) at 240 mM salt concentration, whose germination percentage was higher than FO2 and Leed. Mean germination time did not correspond to germination percentages at 240 mM salt concentration may have overestimated speed of germination in FO2 and Leed. Similarly, San Jose 89 had high mean germination time at 0 mM but

mean germination time increase for 240 mM was 0.62, lower than Royal's mean germination time.

Mean germination rate is based on mean germination time and they have inverse relationship to each other. As mean germination time is higher, mean germination rate gets lower. Consequently, higher mean germination rates were observed in control seeds, but mean germination rate values did not correspond to germination percentages. Both San Jose 89 and Lesaf 414 had similar germination percentages for their controls, their mean germination rates were very different (Table 3) due to differences in mean germination times, and negative correlation (-0.95) observed between the two parameters (Table 3).

Germination stress index was also calculated to determine effects of salt stress on germination capacity of seeds. Leed showed 29% decrease in germination stress index from 60 mM to 120 mM salt concentration. The highest decreases after Leed at the same salt concentrations was observed in Quiriego 88 and Gila by 13% and 12%; respectively. At 180 and 240 mM salt concentrations, both Leed and FO2 had the lowest germination stress index values compared to other genotypes. Based on germination stress index, Leed was more susceptible than FO2 and Royal was the most tolerant cultivar to salt stress at germination stage.

Based on germination indices, it could be concluded that the germination percentage, Timson's germination index and germination stress index were the best indices for the assessment of the germination capacity compared to mean germination time and mean germination rate. These two indices

might be affected by the seed quality and seed features, such as imbibition time. These indices might reflect differences related to those characters rather than the differences in germination capacity under stress conditions. Based on these indices, Leed and FO2 were sensitive and Royal and US-10 were resistant to salt stress at the germination stage.

Acknowledgment

Sercan Önder and Murat Mutlucan were financially supported by Council of Higher Education under YÖK 100/2000 fellowship program for graduate students.

Declaration of Ethical Code

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

References

- [1] Ekmekçi, E., Apan, M., Kara, T. 2005. Tuzluluğun Bitki Gelişimine Etkisi. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 20(3), 118-125.
- [2] Çulha, Ş., Çakırlar, H. 2011. Tuzluluğun Bitkiler Üzerine Etkileri ve Tuz Tolerans Mekanizmaları. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11 (2), 11-34.
- [3] Türkan, I., Demiral, T. 2009. Recent Developments in Understanding Salinity Tolerance. *Environmental and Experimental Botany*, 67(1), 2-9.
- [4] Hussain, M. I., Lyra, D. A., Farooq, M., Nikoloudakis, N., Khalid, N. 2016. Salt and Drought Stress in Safflower: A Review. *Agronomy and Sustainable Development*, 36(1), 1-31.
- [5] Food and Agriculture Organization (FAO), 2021. Statistical Data for Safflower Agriculture. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (Erişim Tarihi: 20.05.2021).
- [6] Frona, D., Szenderak, J., Harangi-Rakos, M. 2019. The Challenge of Feeding the World. *Sustainability*, 11(20), 5816.
- [7] Baydar, H., Turgut İ. 1992. Aspir (*Carthamus tinctorius* L.)'in Antalya Koşullarında Kışlık Olarak Yetiştirme Olanakları. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 5(1-2):75-92.
- [8] Beg, A. 1994. Status and Potential of Some Oilseed Crops in the WANA Region. International Center for Agricultural Research in the Dry Areas (ICARDA), 6-8 July, Aleppo, 38.
- [9] Erbaş, S., Tonguç, M., Şanlı, A. 2016. Variations in the Agronomic and Quality Characteristics of Domestic and Foreign Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) Genotypes. *Turkish Journal of Field Crops*, 21(1), 110-119.
- [10] ISTA, (2009). International Rules for Seed Testing. International Seed Testing Association, Bassersdorf.
- [11] Al-Ansari, F., Ksiksi, T. 2016. A Quantative Assessment of Germination Parameters: The Case of *Crotalaria persica* and *Tephrosia apollinea*. *The Open Ecology Journal*, 9(1), 13-21.
- [12] Ranal, M. A., Santana, D. G. D., Ferreira, W. R., Mendes-Rodrigues, C. 2009. Calculating Germination Measurements and Organizing Spreadsheets. *Brazilian Journal of Botany*, 32(4), 849-855.
- [13] Bouslama, M., Schapaugh, W. T. (1984). Stress Tolerance in Soybeans. I. Evaluation of Three Screening Techniques for Heat and Drought Tolerance. *Crop Science*, 24(5), 933-937.
- [14] Irwing, D. W., Shannon, M. C., Breda, V. A., Mackey, B. E. 1988. Salinity Effects on Yield and Oil Quality of High-Linoleate and High-Oleate Cultivars of Safflower (*Carthamus tinctorius* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 36(1), 37-42.
- [15] Gadallah, M. A. A., Ramadan, T. 1997. Effects of Zinc and Salinity on Growth and Anatomical Structure of *Carthamus tinctorius* L. *Biologia Plantarum*, 39(3), 411-418.
- [16] Kaya, M. D, İpek, A., Öztürk, A. 2003. Different Soil Salinity Levels on Germination and Seedling Growth of Safflower (*Carthamus tinctorius* L.). *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 27(4), 221-227.
- [17] Çulha, Ş., Çakırlar, H. 2011. Effects of Salt Stress Induced by NaCl on Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) Cultivars at Early Seedling Stages. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 39(1), 61-64.
- [18] Gürsoy, M. 2020. Effect of Chitosan Pretreatment on Seedling Growth and Antioxidant Enzyme Activity of Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) Cultivars Under Saline Conditions. *Applied Ecology and Environmental Research*, 18(5), 6589-6603.
- [19] Ashrafi, E., Razmjoo, J. 2015. Seed Treatment to Overcome Salt and Drought Stresses During Germination in Safflower (*Carthamus tinctorius* L.). *Journal of Plant Nutrition*, 38(14), 2151-2158.
- [20] Jabeen, N., Ahmad, R. 2012. Improving Tolerance of Sunflower and Safflower During Growth

- Stages to Salinity Through Foliar Spray of Nutrient Solutions. Pakistan Journal of Botany, 44(2), 563-572.
- [21] Jabeen N, Ahmad R. 2013. Variations in accessions of sunflower and safflower under stress conditions. Pakistan Journal of Botany, 45(2), 383-390.
- [22] Kaya, M. D., Akdoğan, G., Kulan, E. G., Dağhan, H., Sari, A. 2019. Salinity Tolerance Classification of Sunflower (*Helianthus annuus* L.) and Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) by Cluster and Principal Component Analysis. Applied Ecology and Environmental Research, 17(2), 3849-3857.
- [23] Pahlavani, M. H., Saeidi, G., Mirlohi, A. F. 2006. Estimates of Genetic Parameters for Seed Germination of Safflower in Different Salinity Levels. Asian Journal of Plant Sciences, 5(1), 133-138.
- [24] Aflaki, F., Sedghi, M., Pazuki, A., Pessarakli, M. 2017. Investigation of Seed Germination Indices for Early Selection of Salinity Tolerant Genotypes: A Case Study in Wheat. Emirates Journal of Food and Agriculture, 29(3), 222-226.
- [25] Soltani, E., Ghaderi-Far, F., Baskin, C. C., Baskin, J. M. 2015. Problems with Using Mean Germination Time to Calculate Rate of Seed Germination. Australian Journal of Botany, 63(8), 631-635.

Lie Cebroidleri Üzerindeki Lagrange Dinamiğinin Eşlenmesi Problemi Üzerine

Oğul ESEN¹, Hanife Kübra KAYA*², Serkan SÜTLÜ³

^{1,2}Gebze Teknik Üniversitesi, Temel Bilimler Fakültesi, Matematik Bölümü, 41400, Kocaeli, Türkiye

^{2,3}İşık Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, 34980, İstanbul, Türkiye

(Alınış / Received: 19.10.2020, Kabul / Accepted: 02.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Lie grupoidi,
Lie cebroidi,
Euler-Lagrange denklemleri

Özet: Lie cebroidleri, bir anlamda tanjant demetini ve Lie cebri yapısını beraber ihtiva eden ve fakat daha genel olan geometrik inşaalardır. Lagrange dinamiğinin en genel ifadesi Lie cebroidleri üzerinde mümkündür. Bu makalede, karşılıklı (Lie cebroidi üzerinde tanımlı) etki içindeki iki Lagrange dinamiğinin beraber davranışı, geometrik ve cebirsel bir yol ile elde edilecektir. Bu bakış açısı ile etkileşim, Lie cebroidlerinin birbirleri üzerine olan lineer temsilleri (etkileri) ifade edilecektir. Böylece, belirli uyumluluk şartını sağlayan karşılıklı etki içindeki iki Lie cebroidinin eşlenmesi, diğer bir ifade ile tek bir Lie cebroidi olarak yazılması sağlanacaktır. Sonrasında ise eşlenmiş Lie cebroidi üzerinde Lagrange dinamiği yazılacaktır. Elde edilecek kollektif (eşlenmiş) hareket denklemleri, bireysel davranışların gözlemlenmesinin yanı sıra karşılıklı etki terimlerinin de belirlenmesine olanak verecektir. Çalışmamız esnasında bir çok örnek sunulularak teorik tanımların daha net anlatımı yakalanmaya çalışılacaktır.

On The Problem of Matched Lagrangian Dynamics on Lie Algebroids

Keywords

Lie groupoid,
Lie algebroid,
Euler-Lagrange equations

Abstract: Lie algebroids are geometric constructions generalizing both tangent bundles and Lie algebras. Lagrangian dynamics is possible on Lie algebroid frameworks in its most general form. In this work, we obtain the joint behaviour of two mutually interacting Lagrangian systems in a geometric and an algebraic way. Here, the interaction is decoded into linear representations (actions) of two Lie algebroids onto each other. By this means, mutually interacting two Lie algebroids those satisfying some certain compatibility condition are matched, in other words, they are recast as trivially intersecting Lie subalgebroids of a single Lie algebroid. Then, Lagrangian dynamics is recast on the matched Lie algebroid. In this framework, the equations involve both the dynamics of constitutive subsystems and the action terms. Along with the theory, we provide several examples.

1. Giriş

Klasik anlamda, konfigürasyon uzayı bir M katmanı olan bir fiziksel sistem için hareketi belirleyen Euler-Lagrange denklemleri, tanjant demeti TM üzerinde tanımlı bir Lagrange fonksiyonu L aracılığıyla belirlenir [1, 2]. Eğer M üzerindeki yerel koordinatları (q^i) , TM üzerindeki koordinatları (q^i, \dot{q}^i) ile gösterirsek etki integrali $\int L dt$ için sabit sınır koşullarını sağlayan eğriler üzerinde varyasyon alınarak ve Hamilton prensibi uygulanarak Euler-Lagrange denklemlerine

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}^i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q^i} = 0 \quad (1)$$

ulaşılır.

Diğer yandan, eğer fiziksel sistemin konfigürasyon uzayı bir Lie grubu G ise, tanjant demeti TG de bir Lie grubu olacaktır [3]. Burada, eğer TG üzerinde tanımlı Lagrange fonksiyonu G grubunun TG üzerine sol etkisi altında değişmiyorsa, diğer bir ifade ile G grubu L Lagrange fonksiyonu için bir simetri ise, Lagrange indirgeme teoremi uygulanır [2, 4]. Bu da (Lie grubu G 'nin) Lie cebri g üzerinde tanımlı indirgenmiş bir Lagrange fonksiyonu l ve yine cebir üzerinde tanımlı Euler-Poincaré denklemlerini

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\delta l}{\delta \xi} \right) - ad_{\xi}^* \left(\frac{\delta l}{\delta \xi} \right) = 0 \quad (2)$$

verir. Burada, ξ Lie cebirinin bir elemanı, $\delta l / \delta \xi$ Lagrange fonksiyonunun Fréchet türevi, ad^* ise Lie cebri g 'nin dual uzayı g^* üzerinde adjoint temsilidir.

*İlgili yazar: hanifekubra.kaya@gtu.edu.tr

Güncel sorulardan biri Euler-Lagrange denklemleri (1) ve Euler-Poincaré denklemleri (2)'nin tek bir denklemin özel durumu olarak yazılıp yazılmayacağı sorusu idi. Bu, Lie cebroidi üzerinde Lagrange dinamiği yazılarak 90'ların sonunda çözüldü [5]. Bu yaklaşım daha geometrik analizi, Lie cebroidi üzerindeki tensör alanlarının marifetiyle yazılması [6, 7]'de verildi.

Bu makalede ilgilendiğimiz soru ise bahsettiğimiz ilk temel üzerinde kurulu ve fakat şu şekildedir: İki fiziksel sistem ele alalım. Bunlar karşılıklı etki tepki içinde olsunlar. Yani beraber hareketleri esnasında bireysel hareketlerini sürdüremesinler. Bu durumda kolektif hareketi belirleyen Lagrange dinamik denklemleri de bireysel denklemlerin üst üste yazılması ile belirlenemez. Hareketi kontrol eden diferansiyel denklemlerde karşılıklı etki tepkiyi işaret eden terimler gözükülecektir. Bu problem tek taraflı etki için yarı çarpım teorisi olarak ifade edilmiş ve klasik mekanikten [8], akışkanlar ve plazma teorisine [9] kadar çok geniş uygulama alanı bulmuştur. Karşılıklı etki tepki içindeki iki Lagrange sisteminin kolektif davranışı, [10] çalışmasında iki Euler-Poincaré denkleminin eşlenmesi ile başarılmıştır. Bu makalede eşlenmiş Lie cebroidleri üzerinde Lagrange denklemleri yazılarak en genel şekilde Lagrange denklemlerinin eşlenmesi hedeflenmiştir.

Bu çalışma iki ana bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde Lie groupoidi ve Lie cebroidi formal olarak tanımlanmış, Lagrange denklemleri yazılmıştır. İkinci bölümde, sırasıyla, karşılıklı etki tepki içindeki iki Lie groupoidinin ve iki Lie cebroidinin eşlenmesi yapılmıştır. Eşlenmiş geometriler üzerinde ise etki tepki içindeki iki Lagrange sisteminin geometrik/cebirsal olarak eşlenmesi başarılmıştır. Teorik kavramlar bir çok örnek eşliğinde sunulularak tartışma zenginleştirilmeye çalışılmıştır.

2. Lie Cebroidleri Üzerindeki Lagrange Dinamiği

2.1. Lie grupoidi ve Lie cebroidi

Lie grupoidi: \mathcal{G} ve B katmanları arasında

$$\mathcal{G} \xrightarrow{\alpha} B, \quad \mathcal{G} \xrightarrow{\beta} B \quad (3)$$

daldırma fonksiyonlarını düşünelim. Bu fonksiyonlara, sırasıyla, *kaynak* ve *hedef* fonksiyonları diye sesleneceğiz. Bunlara ilave olarak, bir de (*nesne*) *gömme* fonksiyonunun

$$\varepsilon: B \rightarrow \mathcal{G}, \quad b \mapsto \tilde{b}, \quad (4)$$

varlığını farz edelim. $\mathcal{G} \times \mathcal{G}$ kartezyen çarpım uzayının

$$\mathcal{G} * \mathcal{G} := \{(g, g') \in \mathcal{G} \times \mathcal{G} \mid \beta(g) = \alpha(g')\} \quad (5)$$

alt kümesine *çarpılabilir elemanlar* kümesi denir. Bu küme üzerindeki *kısmi çarpma işlemi*

$$\mathcal{G} * \mathcal{G} \rightarrow \mathcal{G}, \quad (g, g') \mapsto gg'. \quad (6)$$

ile gösterilir. İşte bu kısmi çarpma işlemi ile donatılan, her $(g, g'), (g', g'') \in \mathcal{G} * \mathcal{G}$, $b \in B$, ve $g \in \mathcal{G}$ için

$$\begin{aligned} \alpha(gg') &= \alpha(g), \beta(gg') = \beta(g'), \\ g(g'g'') &= (gg')g'', \\ \alpha(\tilde{b}) &= \beta(\tilde{b}) = b, \\ g\beta(\tilde{g}) &= g = \alpha(\tilde{g})g, \\ \text{her } g \in \mathcal{G} \text{ için } \alpha(g^{-1}) &= \beta(g), \beta(g^{-1}) = \alpha(g) \end{aligned}$$

özelliklerini sağlayan $(\mathcal{G}, B, \alpha, \beta, \varepsilon)$ beşlisine *Lie grupoidi* denir, burada ters eleman $g^{-1} \in \mathcal{G}$ için $g^{-1}g = \beta(\tilde{g})$, $gg^{-1} = \alpha(\tilde{g})$ şeklindedir. B katmanının elemanları *nesnelere*, \mathcal{G} 'nin elemanları ise *oklar*, ya da *morfizmalar* olarak anılır. B tabanı üzerindeki böyle bir \mathcal{G} Lie grupoidi $\mathcal{G} \rightrightarrows B$, ya da kısaca \mathcal{G} ile gösterilir.

Örnek 2.1: M bir katman ve G bir Lie grubu olsun. $M \times G \rightarrow M$ türevlenebilir sağ etkisini göz önünde bulunduralım. Bu etki sayesinde $M \times G \rightrightarrows M$ olarak göstereceğimiz bir Lie grupoidi yapısı elde edilir. Bu grupoidine M üzerinde *etki Lie grupoidi* denir. Kaynak ve hedef fonksiyonları ile gömme fonksiyonu

$$\begin{aligned} \alpha: M \times G &\rightarrow M, & \alpha(m, g) &:= m, \\ \beta: M \times G &\rightarrow M, & \beta(m, g) &:= mg, \\ \varepsilon: M &\rightarrow M \times G, & \varepsilon(m) &:= (m, e). \end{aligned}$$

ile verilir. Kısmi çarpım ise, $mg = m'$ olduğunda,

$$(m, g) \cdot (m', g') := (m, gg') \quad (7)$$

ile yazılır [11].

Örnek 2.2: M katmanı üzerinde kartezyen çarpım uzayı $M \times M$, M üzerinde bir Lie grupoidi yapısıyla donatılabilir ve bu oluşan Lie grupoidi, $M \times M \rightrightarrows M$ *ikili grupoidi* olarak adlandırılır. İkili grupoidinin kaynak ve hedef fonksiyonları ile gömme fonksiyonu şu şekildedir:

$$\begin{aligned} \alpha: M \times M &\rightarrow M, & \alpha(m, m') &:= m, \\ \beta: M \times M &\rightarrow M, & \beta(m, m') &:= m', \\ \varepsilon: M &\rightarrow M \times M, & \varepsilon(m) &:= (m, m). \end{aligned}$$

Kısmi çarpımı $m' = n$ ise,

$$(m, m') \cdot (n, n') := (m, n') \quad (8)$$

şeklindedir [11].

Örnek 2.3: Yine, M bir katman ve G bir Lie grubu için, M üzerinde üçlü Kartezyen çarpım uzayı $M \times G \times M$ bir Lie grupoidi yapısı olarak düşünülebilir. Bu grupoide ise *aşık grupoidi* adı verilir ve $M \times G \times M \rightrightarrows M$ notasyonu ile gösterilir. Bu Lie grupoidinin kaynak, hedef ve gömme fonksiyonları

$$\begin{aligned}\alpha: M \times G \times M &\rightarrow M, & \alpha(m, g, m') &:= m, \\ \beta: M \times G \times M &\rightarrow M, & \beta(m, g, m') &:= m', \\ \varepsilon: M &\rightarrow M \times G \times M, & \varepsilon(m) &:= \tilde{m} := (m, e, m),\end{aligned}$$

şeklinde olup kısmi çarpım ise, $m' = n$ olduğunda,

$$(m, g, m') \cdot (n, g', n') := (m, gg', n') \quad (9)$$

olacaktır [11].

Lie cebroidi: Bir M katmanı üzerinde bir \mathcal{A} Lie cebroidi bir $\tau_{\mathcal{A}}: \mathcal{A} \rightarrow M$ vektör demeti olup üzerinde her $X, Y \in \Gamma(\mathcal{A})$, ve M üzerinde tanımlı her f fonksiyonu için

$$[X, fY]_{\mathcal{A}} = f[X, Y]_{\mathcal{A}} + \mathcal{L}_{a_{\mathcal{A}}(X)}(f)Y \quad (10)$$

eşitliğini sağlayan ve *çapa* adı verilen bir $a_{\mathcal{A}}: \mathcal{A} \rightarrow TM$ dönüşümü vardır. Burada çerçeve işlemi $[\bullet, \bullet]_{\mathcal{A}}$ kesitler uzayı $\Gamma(\mathcal{A})$ üzerinde (iki-lineer, anti-simetrik, ve Jacobi özdeşliğini sağlayan) bir Lie çerçevesi olup, $\mathcal{L}_{a_{\mathcal{A}}(X)}(f)$ ile f fonksiyonunun $a_{\mathcal{A}}(X)$ vektörü doğrultusundaki yönlü türevini gösterilmektedir. Çapa fonksiyonunun kesitler uzayına kısıtlanması $a_{\mathcal{A}}: \Gamma(\mathcal{A}) \rightarrow \Gamma(TM)$ bir $C^\infty(M)$ -modül homomorfizmasıdır. Yani, her $X, Y \in \Gamma(\mathcal{A})$ için

$$a_{\mathcal{A}}([X, Y]_{\mathcal{A}}) = [a_{\mathcal{A}}(X), a_{\mathcal{A}}(Y)] \quad (11)$$

eşitliği vardır. Bir Lie cebroidi $(\mathcal{A}, \tau_{\mathcal{A}}, M, a_{\mathcal{A}}, [\bullet, \bullet]_{\mathcal{A}})$ beşlisi ile belirlenir [6, 12-14].

M üzerinde bir yerel koordinat sistemi (x^i) , \mathcal{A} üzerinde bir yerel koordinat sistemi (x^i, y^α) olsun. Bunlara paralel olarak \mathcal{A} 'nın kesit uzayı $\Gamma(\mathcal{A})$ için (e_α) baz takımını seçelim.

Bu durumda sırasıyla çapa dönüşümü $a_{\mathcal{A}}$ 'nın matris gösterimini ve Lie cebroidi çerçevesi için yapı sabitlerini şu şekilde elde ederiz:

$$a_{\mathcal{A}}(e_\alpha) = (a_{\mathcal{A}})_\alpha^i \frac{\partial}{\partial x^i}, \quad [e_\alpha, e_\beta]_{\mathcal{A}} = C_{\alpha\beta}^\gamma e_\gamma. \quad (12)$$

Bir Lie grupoidinin Lie cebroidi: Nasıl türev alınarak bir Lie grubuna karşı gelen bir Lie cebri var ise, bir Lie grupoidine karşı gelen Lie cebroidi de mevcuttur. Şimdi bu durumu [14-17] kaynakları ışığında inceleyelim. $(\mathcal{G}, B, \alpha, \beta, \varepsilon)$ bir Lie grupoidi olsun. Kaynak fonksiyonu $\alpha: \mathcal{G} \rightarrow B$ ve $g \in \mathcal{G}$ noktasında tanjantı $T_g\alpha: T_g\mathcal{G} \rightarrow T_{\alpha(g)}B$ olsun. \mathcal{G} Lie grupoidi ile ilişkilendirilen Lie cebroidi iplikleri

$$\mathcal{A}_b\mathcal{G} := \ker T_{\varepsilon(b)}\alpha, \quad (13)$$

şeklinindedir. Bu sayede $(\mathcal{A}\mathcal{G}, \tau, B)$ vektör demeti tanımlanır. Bir başka deyişle $\mathcal{A}\mathcal{G}, \mathcal{G}$ üzerinde $\alpha: \mathcal{G} \rightarrow B$ fonksiyonuna göre alınan dikey demetine karşılık gelir. $\tau: \mathcal{A}\mathcal{G} \rightarrow B$ vektör demetinin kesitlerini $X \in \Gamma(\mathcal{A}\mathcal{G})$ ile gösterelim. Çapa fonksiyonu $a: \mathcal{A}\mathcal{G} \rightarrow TB$ ise

$$a(X(b)) = T_{\tilde{b}}\beta \circ X(b) \quad (14)$$

ile verilir, burada $T_{\tilde{b}}\beta: T_{\tilde{b}}\mathcal{G} \rightarrow T_bB$ ile $\beta: \mathcal{G} \rightarrow B$ hedef fonksiyonunun $\tilde{b} = \varepsilon(b) \in \mathcal{G}$ noktasındaki tanjantıdır. $\mathcal{A}\mathcal{G} \rightarrow B$ kesitleri üzerindeki Lie çerçevesi $[\bullet, \bullet]_{\mathcal{A}\mathcal{G}}$, grupoidi üzerindeki sol (veya sağ) vektör alanlarının Jacobi-Lie çerçevesi yardımıyla tanımlanır. Bir $X \in \Gamma(\mathcal{A}\mathcal{G})$ için, ona karşılık gelen bir sol değişmez vektör alanı $\tilde{X} \in \Gamma(T\mathcal{G})$ vardır ve

$$\tilde{X}(g) := T_{\overline{\beta(g)}}\ell_g X(\beta(g)) \quad (15)$$

ile tanımlanır. Bu sayede Lie çerçeve işlemi, $X, Y \in \Gamma(\mathcal{A}\mathcal{G})$ kesitleri için

$$[X, Y]_{\mathcal{A}\mathcal{G}}(b) := [\tilde{X}, \tilde{Y}](\tilde{b}) \quad (16)$$

şeklinde yazılır, burada sağ tarafta verilen Jacobi-Lie çerçeve işlemidir. Öte yandan bir $X \in \Gamma(\mathcal{A}\mathcal{G})$ için, ona karşılık gelen bir sağ değişmez vektör alanı $\vec{X} \in \Gamma(T\mathcal{G})$ ise

$$\vec{X}(g) := -T_{\overline{\alpha(g)}}r_g \circ T_{\overline{\alpha(g)}}\text{inv}(X(\alpha(g))), \quad (17)$$

ile tanımlanır, burada $\text{inv}: \mathcal{G} \rightarrow \mathcal{G}$ tersine çevirme ve $T_{\overline{\alpha(g)}}r_g: T_{\overline{\alpha(g)}}\mathcal{G} \rightarrow T_g\mathcal{G}$ ise $\varepsilon(\alpha(g)) = \overline{\alpha(g)} \in \mathcal{G}$ noktasında $g \in \mathcal{G}$ ile verilen sağ ötelemenin tanjantıdır. Çerçeve işlemi $X, Y \in \Gamma(\mathcal{A}\mathcal{G})$ kesitleri için

$$\overline{[X, Y]_{\mathcal{A}\mathcal{G}}} = -[\vec{X}, \vec{Y}], \quad (18)$$

şeklinde yazılır [11].

Örnek 2.4: Tanjant demetini, (TM, τ_M, M) üçlüsünü, düşünelim. Bu demet Jacobi-Lie çerçevesi ile donatılmış ve çapa fonksiyonu id_{TM} olarak düşünüldüğünde bir Lie cebroidi yapısına kavuşur. Tanjant demeti, Örnek (2.2) ile verilen $M \times M \rightrightarrows M$ ikili Lie grupoidinin cebroidi olarak düşünülebilir [11].

Örnek 2.5: Bir Lie grubu $G, \{p\}$ ile göstereceğimiz tek bir nokta üzerinde Lie grupoidi yapısına sahip olacağı açıktır. Bu grupoidi özelinde her elemanın bir biri ile çarpılabildiğine dikkat edelim. $G \rightrightarrows \{p\}$ grupoidine karşı gelen Lie cebroidi ise \mathfrak{g} Lie cebirinin aynı tek nokta üzerindeki demet yapısıdır. Lie cebir çerçevesi Lie cebroidi çerçevesi olacak, çapa fonksiyonu ise (tek nokta $M = \{p\}$ katmanının tanjant demeti $TM = 0_p$ olduğundan) sıfır fonksiyonu olacaktır.

Bir başka örneğimize geçmeden önce bir \mathfrak{g} Lie cebirinin sol etkisinin nasıl verildiğine bakalım. \mathfrak{g} bir sonlu boyutlu reel bir Lie cebir olsun ve $\Phi: \mathfrak{g} \rightarrow \Gamma(TM)$ ile tanımlanan \mathfrak{g} Lie cebirinin M katmanı üzerindeki bir sol etkisi, her $\xi, \zeta \in \mathfrak{g}$ için,

$$\Phi([\xi, \zeta]_{\mathfrak{g}}) = [\Phi(\xi), \Phi(\zeta)] \quad (19)$$

özelliğini sağlayan bir \mathbb{R} -lineer fonksiyondur, burada sağ taraftaki çerçeve, Jacobi-Lie çerçevesidir [18].

Örnek 2.6: Bir \mathfrak{g} Lie cebirinin bir sol etkisine olanak tanıyan bir M katmanı alalım. Lie çerçeve işlemini koruyan böyle bir $\mathfrak{g} \rightarrow \Gamma(TM)$, $\xi \mapsto X_\xi$ lineer fonksiyon vardır. Birinci bileşene göre izdüşüm olan aşikar demet $M \times \mathfrak{g} \rightarrow M$ üzerinde $m \in M$ ve $\xi \in \mathfrak{g}$ için, $a: M \times \mathfrak{g} \rightarrow TM$, $a(m, \xi) := X_\xi(m)$ ve çerçeve işlemi

$$[u, v]_{(M \times \mathfrak{g})}(m) := [u(m), v(m)]_{\mathfrak{g}} + (\mathcal{L}_{X_{u(m)}}v)(m) - (\mathcal{L}_{X_{v(m)}}u)(m) \quad (20)$$

şeklinde verilir. Burada $u, v: M \rightarrow \mathfrak{g}$ fonksiyonları ile $(M \times \mathfrak{g})$ aşikar demetinin kesitleri, $\mathcal{L}_X(w)$ ile $X \in \Gamma(TM)$ vektör alanı boyunca bir Lie cebir değerli $w: M \rightarrow \mathfrak{g}$ fonksiyonunun Lie türevi ve $[\bullet, \bullet]_{\mathfrak{g}}$ ile \mathfrak{g} üzerindeki Lie çerçeve işlemi gösterilmiştir. Bu Lie cebroidine *etki Lie cebroidi* veya *dönüşüm Lie cebroidi* denir. Bu Lie cebroidi Örnek (2.1) ile verilen $M \times \mathfrak{g} \rightrightarrows M$ etki Lie grupoidine karşı gelen Lie cebroididir [11].

2.2 Lie cebroidi üzerindeki Lagrange dinamiği

Bu bölümde ise [5]'i takip ederek, Lie cebroidi üzerindeki Lagrange mekaniğinin Lie cebroidinin duali yardımıyla nasıl tanımlandığını yazalım. Öncelikle; \mathcal{A} bir Lie cebroidi, \mathcal{A}^* da onun duali (vektör demeti olarak duali) olsun. Yukarıda, \mathcal{A} Lie cebroidinin yerel koordinat takımını (x^i, y^α) diye yazmıştık. Bu durumda, dual vektör demeti \mathcal{A}^* üzerindeki bir yerel koordinat takımını da (x^i, μ_α) diye gösterelim.

Öte yandan, $a_{\mathcal{A}}: \mathcal{A} \rightarrow TM$ çapa fonksiyonunun da katılımıyla

$$a_{\mathcal{A}}(e_\alpha) = (a_{\mathcal{A}})_\alpha^i \frac{\partial}{\partial x^i}, \quad [e_\alpha, e_\beta] = C_{\alpha\beta}^\gamma e_\gamma \quad (21)$$

eşitliklerinden doğan $(a_{\mathcal{A}})_\alpha^i, C_{\alpha\beta}^\gamma \in C^\infty(M)$ fonsiyonlarını da hatırlayalım. İspatı için okuyucularımızı [5] nolu çalışmaya yönlendireceğimiz aşağıdaki ilke teoremimizi verelim

Teorem 2.1: \mathcal{A} bir Lie cebroidi olmak üzere, dual vektör demeti \mathcal{A}^* üzerinde doğal bir Poisson yapısı vardır. Bu yapı Denklem (21)'de verilen yerel koordinatlar cinsinden

$$\begin{aligned} \{x^i, x^j\} &= 0, \\ \{\mu_\alpha, \mu_\beta\} &= C_{\alpha\beta}^\gamma \mu_\gamma, \\ \{x^i, \mu_\alpha\} &= (a_{\mathcal{A}})_\alpha^i \end{aligned} \quad (22)$$

ile verilir.

Bir $L \in C^\infty(\mathcal{A})$ Lagrange fonksiyonunun (yerel koordinat takımı ile $L(x^i, y^\alpha)$) belirlediği enerji fonksiyonunu

$$E_L := \frac{\partial L}{\partial y^\alpha} y^\alpha - L \quad (23)$$

ve Legendre dönüşümünü,

$$\mathcal{A} \rightarrow \mathcal{A}^*, \quad (x^i, y^\alpha) \mapsto \left(x^i, \mu_\alpha = \frac{\partial L}{\partial y^\alpha}\right) \quad (24)$$

tanımlayalım. Eğer Lagrange fonksiyonu (regüler) düzgün ise, yani Legendre dönüşümü (yerel) bir difeomorfizma ise, \mathcal{A}^* üzerindeki Poisson yapısını \mathcal{A} 'ya çekmek mümkündür. \mathcal{A} üzerinde bu şekilde elde edilen Poisson yapısına Lagrange-Poisson yapısı denilir, ve Poisson çerçevesi

$$\begin{aligned} \{x^i, x^j\} &= 0, \\ \left\{ \frac{\partial L}{\partial y^\alpha}, \frac{\partial L}{\partial y^\beta} \right\} &= C_{\alpha\beta}^\gamma \frac{\partial L}{\partial y^\gamma}, \\ \left\{ x^i, \frac{\partial L}{\partial y^\alpha} \right\} &= (a_{\mathcal{A}})_\alpha^i \end{aligned} \quad (25)$$

ile belirlidir.

İşte \mathcal{A} üzerinde, seçilen $L \in C^\infty(\mathcal{A})$ Lagrange fonksiyonunun tanımladığı Euler-Lagrange denklemleri de, yukarıdaki Lagrange-Poisson çerçevesi marifetiyle

$$\frac{dx^i}{dt} = \{x^i, E_L\}, \quad \frac{dy^\alpha}{dt} = \{y^\alpha, E_L\} \quad (26)$$

ile verilir. Bunlardan ilkinii kullanarak

$$\begin{aligned} \frac{dx^i}{dt} = \{x^i, E_L\} &= \left\{ x^i, \frac{\partial L}{\partial y^\alpha} y^\alpha - L \right\} \\ \frac{dx^i}{dt} &= (a_{\mathcal{A}})_\alpha^i y^\alpha \end{aligned} \quad (27)$$

ikincisini kullanarak ise,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial y^\alpha} \right) &= \left\{ \frac{\partial L}{\partial y^\alpha}, E_L \right\} \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial y^\alpha} \right) &= (a_{\mathcal{A}})_\alpha^i \frac{\partial L}{\partial x^i} + C_{\alpha\beta}^\gamma \frac{\partial L}{\partial y^\gamma} y^\beta \end{aligned} \quad (28)$$

buluruz [5, 6, 19]. Bulduğumuz bu sonuç Lie cebroidi üzerindeki hareket denklemleridir. Bu sonucu aşağıdaki teoreme not edelim.

Teorem 2.2: Lie cebroidi üzerinde Euler-Lagrange denklemleri mevcuttur. Denklem (21)'de verilen yerel koordinatlar cinsinden

$$\begin{aligned} \frac{dx^i}{dt} &= (a_{\mathcal{A}})_\alpha^i y^\alpha, \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial y^\alpha} \right) &= (a_{\mathcal{A}})_\alpha^i \frac{\partial L}{\partial x^i} + C_{\alpha\beta}^\gamma \frac{\partial L}{\partial y^\gamma} y^\beta \end{aligned} \quad (29)$$

şeklinde bulunur.

Örnek 2.7: $(M \times \mathfrak{g})$ etki Lie cebroidi için Lagrange dinamiğini yazalım. Etki Lie cebroidinin çapa fonksiyonunun, $m \in M$ ve $\xi \in \mathfrak{g}$ için,

$$a: M \times \mathfrak{g} \rightarrow TM, \quad a(m, \xi) := X_\xi(m)$$

şeklinde olduğunu Örnek 2.6'dan hatırlayalım. \mathfrak{g} Lie cebirinin bazlarını $\{e_\alpha\}$ ile ve M katmanının koordinatlarını ise (x^i) ile gösterirsek $\xi = \xi^\alpha e_\alpha$ olarak yazabiliriz. Şimdi bu notasyonlar ile

$$a_m: \mathfrak{g} \rightarrow T_m M, \\ a_m(\xi) = (a_m)_\alpha^i (\xi^\alpha) = (X_\xi(m))^i \quad (30)$$

$$a_m^*: T_m^* M \rightarrow \mathfrak{g}^*, \\ a_m^*(\varphi) = (a_m)_\alpha^i \varphi_i e^\alpha \quad (31)$$

fonksiyonlarını yazalım. Burada $(a_m)_\alpha^i$ matris gösterimi ve $\{e^\alpha\}, \{e_\alpha\}$ 'nin dual bazıdır. $(M \times \mathfrak{g})$ Lie cebroidinin kesitlerinin bazlarını

$$\bar{e}_\alpha: M \rightarrow M \times \mathfrak{g}, \quad \bar{e}_\alpha(m) := (m, e_\alpha)$$

ile ifade edebiliriz. Böylece etki Lie cebroidinin çerçeve işlemi

$$[\bar{e}_\alpha, \bar{e}_\beta]_{(M \times \mathfrak{g})}(m) = (m, [e_\alpha, e_\beta]_\mathfrak{g}) \\ = (m, c_{\alpha\beta}^\gamma e_\gamma)$$

şeklinde ifade edilebilir, yine burada $c_{\alpha\beta}^\gamma$, \mathfrak{g} Lie cebirinin yapı sabitidir.

Bu bilgiler ışığında $(M \times \mathfrak{g})$ etki Lie cebroidi üzerindeki Euler-Lagrange denklemleri,

$$\dot{x}^i = a_\alpha^i \xi^\alpha = (X_\xi(m))^i \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \xi^\alpha} \right) = a_\alpha^i \frac{\partial L}{\partial x^i} + c_{\alpha\beta}^\gamma \frac{\partial L}{\partial \xi^\gamma} \xi^\beta \quad (32)$$

şeklinde olur. Koordinatlar olmadan ifade etmek istersek, bu durumda Euler-Lagrange denklemleri

$$\dot{m} = X_\xi(m) \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\delta L}{\delta \xi} \right) = a_m^* \left(\frac{\delta L}{\delta m} \right) - a d_\xi^* \left(\frac{\delta L}{\delta \xi} \right) \quad (33)$$

şeklinde hesaplanır ve burada $\delta L / \delta m \in T^* M$, $\delta L / \delta \xi \in \mathfrak{g}^*$ ile verilir.

3. Lie Cebroidleri Üzerindeki Eşlenmiş Lagrange Dinamiği

3.1. Eşlenmiş Lie grupoidi

Eşlenmiş Lie grupoidinden bahsetmeden önce Lie grupoidi etkilerini verelim. \mathcal{G}, B tabanı üzerinde bir Lie grupoidi ve $f: P \rightarrow B$ de bir P katmanından grupoidinin tabanı B 'ye düzgün bir fonksiyon olsun. Kısmi çarpım uzayı

$$P * \mathcal{G} := \{(p, g) \in P \times \mathcal{G} \mid f(p) = \alpha(g)\}, \quad (34)$$

için, bir

$$\triangleleft: P * \mathcal{G} \rightarrow P, \quad (p, g) \mapsto p \triangleleft g \quad (35)$$

düzgün fonksiyonu her $(p, g) \in P * \mathcal{G}, (g, g') \in \mathcal{G} * \mathcal{G}$, ve $p \in P$ için

$$f(p \triangleleft g) = \beta(g), \\ (p \triangleleft g) \triangleleft g' = p \triangleleft (gg'), \\ p \triangleleft \overline{f(p)} = p,$$

özellikleri sağlıyorsa bu fonksiyona \mathcal{G} 'nin f üzerine (sağ) etkisi denir. Bir Lie grupoidinin bir düzgün fonksiyon üzerine sol etkisi de benzer şekilde tanımlanır, [12, 20].

Böylelikle, bir Lie grupoidinin bir başka Lie grupoidi üzerine etkisini tanımlamaya hazırız. \mathcal{G}, B tabanı üzerinde bir Lie grupoidi, \mathcal{H} de bir C tabanı üzerinde başka bir Lie grupoidi olsun. Şimdi \mathcal{H} 'nin \mathcal{G} 'ye sol etkisi \mathcal{H} 'nin $\alpha: \mathcal{G} \rightarrow B$ hedefi üzerine sol etkisi, \mathcal{G} 'nin \mathcal{H} 'ye sağ etkisi de \mathcal{G} 'nin $\beta: \mathcal{H} \rightarrow C$ hedef fonksiyonuna sağ etkisi olarak tanımlanır, [20, 21].

Şimdi [13, 20] takip ederek daha önce Lie gruplar için [22, 23]'da verilmiş olan eşlenmiş Lie gruplar teorisinin Lie grupoidi karşılığını özetleyeceğiz. Başlangıç olarak, $\mathcal{G} \rightrightarrows B$ ve $\mathcal{H} \rightrightarrows B$ aynı bir B tabanı üzerinde iki Lie grupoidi olsunlar, \mathcal{H} de \mathcal{G} üzerine soldan

$$\triangleright: \mathcal{H} * \mathcal{G} \rightarrow \mathcal{G}, \quad (h, g') \mapsto h \triangleright g' \quad (36)$$

ile etki etsin, yani her $(h, g') \in \mathcal{H} * \mathcal{G}, (h', h) \in \mathcal{H} * \mathcal{H}$, ve $h \in \mathcal{H}$ için

$$\alpha(h) = \alpha(h \triangleright g'), \\ (h'h) \triangleright g' = h' \triangleright (h \triangleright g') \\ \text{herhangi bir } h \in \mathcal{H} \text{ için } \overline{\alpha(h)} \triangleright g' = g'$$

olsun. Aynı şekilde \mathcal{G} de \mathcal{H} üzerine sağdan

$$\triangleleft: \mathcal{H} * \mathcal{G} \rightarrow \mathcal{H}, \quad (h, g') \mapsto h \triangleleft g' \quad (37)$$

ile etki etsin, yani her $(h, g') \in \mathcal{H} * \mathcal{G}, (g', g) \in \mathcal{G} * \mathcal{G}$, ve $g' \in \mathcal{G}$ için

$$\beta(g') = \beta(h \triangleleft g'), \\ h \triangleleft (g'g) = (h \triangleleft g') \triangleleft g, \\ h \triangleleft \overline{\beta(g')} = h,$$

sağlansın. Tüm bunlara ilave olarak, eğer her $(h, g') \in \mathcal{H} * \mathcal{G}, (g', g) \in \mathcal{G} * \mathcal{G}$, ve $(h', h) \in \mathcal{H} * \mathcal{H}$ için

$$\beta(h \triangleright g') = \alpha(h \triangleleft g'), \\ h \triangleright (g'g) = (h \triangleright g')((h \triangleleft g') \triangleright g), \\ (h'h) \triangleleft g' = (h' \triangleleft (h \triangleright g'))(h \triangleleft g'),$$

sağlanırsa $(\mathcal{G}, \mathcal{H})$ 'ye eşlenmiş Lie grupoidi çifti denilir.

Bu durumda

$$\begin{aligned} \mathcal{G} \bowtie \mathcal{H} &:= \mathcal{G} * \mathcal{H} \\ &= \{(g, h) \in \mathcal{G} \times \mathcal{H} \mid \beta(g) = \alpha(h)\}, \end{aligned} \quad (38)$$

olmak üzere kısmi çarpım uzayı

$$\begin{aligned} (\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}) * (\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}) \\ := \{((g, h), (g', h')) \in (\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}) \times (\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}) : \\ \beta(h) = \alpha(g')\}, \end{aligned} \quad (39)$$

üzerinde tanımlanan

$$\begin{aligned} (\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}) * (\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}) &\rightarrow (\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}), \\ ((g, h), (g', h')) &\mapsto (g(h \triangleright g'), (h \triangleleft g')h') \end{aligned} \quad (40)$$

marifetiyle bir Lie grupoidi olur. Bu Lie grupoidi ise eşlenmiş Lie grupoidi olarak anılır. Eşlenmiş Lie grupoidi $\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}$ 'nin kaynak ve hedef fonksiyonları sırasıyla

$$\begin{aligned} \alpha: \mathcal{G} \bowtie \mathcal{H} &\rightarrow B, & (g, h) &\mapsto \alpha(g), \\ \beta: \mathcal{G} \bowtie \mathcal{H} &\rightarrow B, & (g, h) &\mapsto \beta(h), \end{aligned}$$

olarak tanımlanır. Gömme fonksiyonu ise

$$\varepsilon: B \rightarrow \mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}, \quad b \mapsto (\tilde{b}, \tilde{b}) \quad (41)$$

olarak verilir.

Eşlenmiş Lie grupoidi $\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}$ ile kendisini oluşturan \mathcal{G} ve \mathcal{H} Lie grupoidleri arasındaki ilişki [20, Teo. 2.10]'de verilmiş olup, burada aşağıdaki önermede hatırlatılmaktadır.

Teorem 3.1: $(\mathcal{G}, \mathcal{H})$ Lie grupoidi çiftinin bir eşlenmiş Lie grupoidi çifti olması için gerek ve yeter şartlar

- $\mathcal{G} * \mathcal{H}$ katmanının bir Lie grupoidi yapısına sahip olması,
- $g \mapsto (g, \overline{\beta(g)})$ ile verilen $\mathcal{G} \rightarrow \mathcal{G} * \mathcal{H}$ fonksiyonu ile $h \mapsto (\overline{\alpha(h)}, h)$ şeklinde tanımlanan $\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{G} * \mathcal{H}$ fonksiyonunun Lie grupoidi homomorfizmaları olmaları,
- çarpma fonksiyonu $((g, \overline{\beta(g)}), (\overline{\alpha(h)}, h)) \mapsto (g, h) \in \mathcal{G} * \mathcal{H}$ 'nin bir difeomorfizma olmasıdır.

Örnek 3.2: Bir etki grupoidi $\mathcal{G}: = M \times G$ ve bir ikili grupoidi $\mathcal{H}: = M \times M$ verilsin. Aşağıdaki kümeyi göz önüne alalım.

$$\begin{aligned} \mathcal{H} * \mathcal{G} &= (M \times M) * (M \times G) \\ &= \{(m', m; m, g) \in (M \times M) \times (M \times G)\} \end{aligned} \quad (42)$$

$\mathcal{G} = M \times G$ grupoidinin $\mathcal{H} = M \times M$ üzerine sol etkisi

$$\begin{aligned} \triangleright: (M \times M) * (M \times G) &\rightarrow (M \times G), \\ (m', m) \triangleright (m, g) &:= (m', g) \end{aligned} \quad (43)$$

ve sağ etkisi

$$\begin{aligned} \triangleleft: (M \times M) * (M \times G) &\rightarrow (M \times M), \\ (m', m) \triangleleft (m, g) &:= (m'g, mg) \end{aligned} \quad (44)$$

(i)-(ix) ile verilen koşulları sağlar. Böylece küme

$$\begin{aligned} \mathcal{G} * \mathcal{H} &= (M \times G) * (M \times M) \\ &= \{(m, g; mg, m') \in (M \times G) \times (M \times M)\} \end{aligned} \quad (45)$$

M baz katmanı üzerinde bir eşlenmiş Lie grupoidi $\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H} = (M \times G) \bowtie (M \times M)$ olur. Kaynak ve hedef fonksiyonları ile gömme fonksiyonu

$$\begin{aligned} \alpha: (M \times G) \bowtie (M \times M) &\rightarrow M, \\ (m, g; mg, m') &\mapsto m, \end{aligned} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} \beta: (M \times G) \bowtie (M \times M) &\rightarrow M, \\ (m, g; mg, m') &\mapsto m', \end{aligned} \quad (47)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon: M &\rightarrow (M \times G) \bowtie (M \times M), \\ m &\mapsto (m, e; m, m) \end{aligned} \quad (48)$$

olarak verilir. Ayrıca, çarpım uzayı üzerinde

$$\begin{aligned} ((M \times G) \bowtie (M \times M)) \\ * ((M \times G) \bowtie (M \times M)) \\ := \{(m, g; mg, m'), (m', h; m'h, n) : \\ m', m, n \in M \text{ ve } g, h \in G\} \end{aligned}$$

kısmi çarpımı,

$$\begin{aligned} (m, g; mg, m') * (m', h; m'h, n) \\ = ((m, g)(mg, m') \triangleright (m', h)); \\ ((mg, m') \triangleleft (m', h))(m'h, n) \\ = ((m, g)(mg, h); (mgh, m'h)(m'h, n)) \\ = (m, gh; mgh, n) \end{aligned}$$

olur. Buna göre örneğin tersini alma işlemi

$$(m, g; mg, n)^{-1} = (n, g^{-1}; ng^{-1}, m). \quad (49)$$

olarak yazılır [11, 13].

Eşlenmiş Lie grupoidi $(M \times G) \bowtie (M \times M)$, aşikar grupoidi $M \times G \times M$ ile ilişkisi

$$\begin{aligned} \phi: M \times G \times M &\rightarrow (M \times G) \bowtie (M \times M), \\ (m, g, n) &\mapsto (m, g; mg, n), \end{aligned} \quad (50)$$

şeklinde tanımlanır [13].

3.2. Eşlenmiş Lie cebroidi

[13, 24, 25]'den bir Lie cebroidinin bir vektör demeti üzerine olan etkisini hatırlayalım. Bu amaçla, $(\mathcal{A}, \tau_{\mathcal{A}}, M, a_{\mathcal{A}}, [\bullet, \bullet]_{\mathcal{A}})$ bir Lie cebroid, ve (E, π, M) de aynı M tabanı üzerinde bir vektör demeti olsun. $(\mathcal{A}, \tau_{\mathcal{A}}, M)$ 'nin (E, π, M) 'ye sol etkisi her $X, \tilde{X} \in \Gamma(\mathcal{A})$, $Y \in \Gamma(E)$, ve $f \in C^{\infty}(M)$ için

$$\begin{aligned}\rho_{fX}(Y) &= f\rho_X(Y), \\ \rho_X(fY) &= f\rho_X(Y) + (a_{\mathcal{A}}(X)f)Y, \\ \rho_{[X,\tilde{X}]_{\mathcal{A}}}(Y) &= \rho_X(\rho_{\tilde{X}}(Y)) - \rho_{\tilde{X}}(\rho_X(Y)),\end{aligned}$$

özelliklerini sağlayan iki-lineer bir

$$\begin{aligned}\rho: \Gamma(\mathcal{A}) \times \Gamma(E) &\rightarrow \Gamma(E), \\ (X, s) &\mapsto \rho_X(s) = \rho(X, s)\end{aligned}\quad (51)$$

fonksiyonu olarak tanımlanır. Bir Lie cebroidinin bir vektör demeti üzerine sağ etkisi de benzer şekilde tanımlanır.

\mathcal{A} ve \mathcal{B} aynı bir M katmanı üzerinde iki Lie cebroidi olsunlar. Eğer vektör demeti direkt toplamı $\mathcal{A} \oplus \mathcal{B}$ de aynı M katmanı üzerinde bir Lie cebroidi oluyorsa ve \mathcal{A} ile \mathcal{B} de direk toplam Lie cebroidi $\mathcal{A} \oplus \mathcal{B}$ 'nin Lie alt-cebroidi oluyorsa, bu $(\mathcal{A}, \mathcal{B})$ çiftine *eşlenmiş Lie cebroidi* *çifti* denir, [13].

Teorem 3.2: Aynı M katmanı üzerinde tanımlı $(\mathcal{A}, \tau_{\mathcal{A}}, M, a_{\mathcal{A}}, [\bullet, \bullet]_{\mathcal{A}})$ ve $(\mathcal{B}, \tau_{\mathcal{B}}, M, a_{\mathcal{B}}, [\bullet, \bullet]_{\mathcal{B}})$ Lie cebroidlerinin birbirleri üzerine olan

$$\begin{aligned}\rho: \Gamma(\mathcal{B}) \times \Gamma(\mathcal{A}) &\rightarrow \Gamma(\mathcal{A}), \\ \rho': \Gamma(\mathcal{A}) \times \Gamma(\mathcal{B}) &\rightarrow \Gamma(\mathcal{B}),\end{aligned}\quad (52)$$

etkileri her $X, \tilde{X} \in \Gamma(\mathcal{A})$, ve her $Y, \tilde{Y} \in \Gamma(\mathcal{B})$ için

$$\begin{aligned}\bullet \rho_Y[X, \tilde{X}]_{\mathcal{A}} &= [\rho_Y(X), \tilde{X}]_{\mathcal{A}} + [X, \rho_Y(\tilde{X})]_{\mathcal{A}} \\ &\quad - \rho_{\rho'_X(Y)}(\tilde{X}) + \rho_{\rho'_{\tilde{X}}(Y)}(X), \\ \bullet \rho'_X[Y, \tilde{Y}]_{\mathcal{B}} &= [\rho'_X(Y), \tilde{Y}]_{\mathcal{B}} + [Y, \rho'_X(\tilde{Y})]_{\mathcal{B}} + \\ &\quad - \rho'_{\rho_Y(X)}(\tilde{Y}) + \rho'_{\rho_{\tilde{Y}}(X)}(Y), \\ \bullet [a_{\mathcal{B}}(Y), a_{\mathcal{A}}(X)] &= a_{\mathcal{A}}(\rho_Y(X)) - a_{\mathcal{B}}(\rho'_X(Y)),\end{aligned}$$

şartlarını sağlarsa direkt toplam vektör demeti $\mathcal{A} \bowtie \mathcal{B} := \mathcal{A} \oplus \mathcal{B}$ üzerinde bir Lie cebroidi yapısı tanımlı olur.

Bu Lie cebroidinin kesitler uzayındaki Lie çerçevesi her $X \in \Gamma(\mathcal{A})$ ve her $Y \in \Gamma(\mathcal{B})$ için

$$[Y, X]_{\bowtie} = \rho(Y, X) - \rho'(X, Y)\quad (53)$$

ile belirlidir. İşte böyle $(\mathcal{A}, \mathcal{B})$ Lie cebroidi çiftine eşlenmiş Lie cebroidi çifti, Lie cebroidi yapısını haiz vektör demeti $\mathcal{A} \bowtie \mathcal{B}$ 'ye de *eşlenmiş Lie cebroidi* denir.

Eşlenmiş Lie cebroidi çiftinin yerel koordinatlardaki ifadelerini belirtelim. $(\mathcal{A}, \tau_{\mathcal{A}}, M, a_{\mathcal{A}}, [\bullet, \bullet]_{\mathcal{A}})$ ve $(\mathcal{B}, \tau_{\mathcal{B}}, M, a_{\mathcal{B}}, [\bullet, \bullet]_{\mathcal{B}})$, aynı bir M katmanı üzerinde tanımlı iki Lie cebroidi olsunlar. Yukarıda verilmiş olan gösterilimleri takip ederek; M üzerinde bir yerel koordinat sistemimi yine (x^i) ile, \mathcal{A} 'nın kesitler uzayı $\Gamma(\mathcal{A})$ 'nın izdüşümsel $C^\infty(M)$ -modül tabanını $\{e_\alpha\}$ ile, ve benzer şekilde \mathcal{B} 'nin kesitler uzayı $\Gamma(\mathcal{B})$ 'nin izdüşümsel $C^\infty(M)$ -modül tabanını da $\{f_a\}$ ile gösterelim. Böylece, $(a_{\mathcal{A}})_\alpha^i, (a_{\mathcal{B}})_a^i, C_{\beta\gamma}^\alpha, C_{ab}^d \in C^\infty(M)$ olmak üzere

$$\begin{aligned}a_{\mathcal{A}}(e_\alpha) &= (a_{\mathcal{A}})_\alpha^i \frac{\partial}{\partial x^i}, & [e_\beta, e_\gamma]_{\mathcal{A}} &= C_{\beta\gamma}^\alpha e_\alpha, \\ a_{\mathcal{B}}(f_a) &= (a_{\mathcal{B}})_a^i \frac{\partial}{\partial x^i}, & [f_b, f_d]_{\mathcal{B}} &= C_{bd}^a f_a\end{aligned}\quad (54)$$

olup \mathcal{A} üzerinde bir yerel koordinat sistemi (x^i, y^α) ile, \mathcal{B} üzerinde bir yerel koordinat sistemi ise (x^i, z^a) ile gösterilebilir. Şimdi (yine aynı M katmanı üzerindeki) eşlenmiş Lie cebroidi $\mathcal{A} \bowtie \mathcal{B}$ 'yi de $(\mathcal{A} \bowtie \mathcal{B}, \tau_{\bowtie}, M, a_{\bowtie}, [\bullet, \bullet]_{\bowtie})$ beşlisi ile gösterelim. Böylece,

$$\begin{aligned}e_\alpha \in \Gamma(\mathcal{A}) &\rightarrow (e_\alpha, 0) \in \Gamma(\mathcal{A} \bowtie \mathcal{B}), \\ f_a \in \Gamma(\mathcal{B}) &\rightarrow (0, f_a) \in \Gamma(\mathcal{A} \bowtie \mathcal{B})\end{aligned}\quad (55)$$

ışığında, eşlenmiş Lie cebroidinin kesitler uzayı $\Gamma(\mathcal{A} \bowtie \mathcal{B})$ için

$$\{e_\alpha, f_a\} := \{(e_\alpha, 0), (0, f_a)\}\quad (56)$$

bazına varırız. Bununla birlikte, $\mathcal{A} \bowtie \mathcal{B}$ üzerinde bir yerel koordinat sistemini de $(x^i, \bar{y}^k) := (x^i, y^\alpha, z^a)$ olarak düşünebiliriz. Burada, \bar{y}^k hem y^α , hem de z^a yerini tutmaktadır. Daha açık bir söyleyişle, k ile gösterilen etiketler α ile gösterilenler üzerinde değerler aldıklarında $\bar{y}^\alpha := y^\alpha$, a ile gösterilenler üzerinde değerler aldıklarında ise $\bar{y}^a := z^a$ kabul edilmektedir. Bu sade gösterilişi kullanarak, eşlenmiş Lie cebroidi $\mathcal{A} \bowtie \mathcal{B}$ 'nin kesitler uzayı $\Gamma(\mathcal{A} \bowtie \mathcal{B})$ 'nin bazını kısaca $\{\bar{e}_k\}$, yani $\bar{e}_\alpha := e_\alpha$ ve $\bar{e}_a := f_a$, şeklinde düşünebiliriz. Dahası, böylece, $\mathcal{A} \bowtie \mathcal{B}$ üzerindeki çapa fonksiyonunu da basitçe

$$a_{\bowtie}(\bar{e}_k) = \tilde{a}_k^i \frac{\partial}{\partial x^i}\quad (57)$$

olarak ifade edebiliriz. Burada da, $\tilde{a}_\alpha^i := (a_{\mathcal{A}})_\alpha^i$, ve $\tilde{a}_a^i := (a_{\mathcal{B}})_a^i$ anlamına gelmektedir. Öte yandan, bu iki Lie cebroidinin birbirleri üzerine olan etkilerini de

$$\begin{aligned}\triangleright: \Gamma(\mathcal{B}) \times \Gamma(\mathcal{A}) &\rightarrow \Gamma(\mathcal{A}), \\ (f_a, e_\gamma) &\mapsto f_a \triangleright e_\gamma := C_{a\gamma}^\alpha e_\alpha\end{aligned}\quad (58)$$

$$\begin{aligned}\triangleleft: \Gamma(\mathcal{B}) \times \Gamma(\mathcal{A}) &\rightarrow \Gamma(\mathcal{B}), \\ (f_a, e_\gamma) &\mapsto f_a \triangleleft e_\gamma := C_{a\gamma}^a f_a\end{aligned}\quad (59)$$

ile gösterelim. Böylece, $\Gamma(\mathcal{A} \bowtie \mathcal{B})$ üzerindeki çerçeve işlemi

$$\begin{aligned}[f_a, e_\gamma]_{\bowtie} &:= [(0, f_a), (e_\gamma, 0)]_{\bowtie} \\ &= (f_a \triangleright e_\gamma, f_a \triangleleft e_\gamma) = (C_{a\gamma}^\alpha e_\alpha, C_{a\gamma}^a f_a), \\ [(e_\beta, 0), (e_\gamma, 0)]_{\bowtie} &= C_{\beta\gamma}^\alpha (e_\alpha, 0), \\ [(0, f_b), (0, f_d)]_{\bowtie} &= C_{bd}^a (0, f_a)\end{aligned}$$

ile tam olarak belirlenir.

Örnek 3.3: Bir g Lie cebirinin bir sol etkisine olanak tanıyan bir M katmanı alalım. $M \times g$ bir etki Lie cebroidi olmak üzere, $TM \bowtie (M \times g)$ bir eşlenmiş Lie cebroidi oluşturur [13]. Bu $TM \bowtie (M \times g)$ eşlenmiş Lie cebroidinin çapa fonksiyonu

$$\begin{aligned} a_{\bowtie} &= TM \bowtie (M \times \mathfrak{g}) \rightarrow TM, \\ a_{\bowtie}(X + u) &= Id_{TM}(X) + a(u) = X + X_u \end{aligned} \quad (60)$$

izdüşüm fonksiyonu olarak tanımlanır ve buradaki $a(u)$ ile ifade edilen Örnek 2.6 ile verilen çapa fonksiyonudur. $X, Y \in \Gamma(TM)$ kesitleri ile $u, v: M \rightarrow \mathfrak{g}$ fonksiyonları için, $TM \bowtie (M \times \mathfrak{g})$ Lie cebroidinin kesitleri üzerinde

$$\begin{aligned} &[X + u, Y + v]_{\bowtie} \\ := &[X, Y]_{JL} + [u, v]_{(M \times \mathfrak{g})} + \mathcal{L}_X(v) - \mathcal{L}_Y(u) \end{aligned} \quad (61)$$

şeklinde çerçeve işlemi tanımlanır ve burada $\mathcal{L}_X(v)$ ile $X \in \Gamma(TM)$ vektör alanı boyunca bir Lie cebir değerli $v: M \rightarrow \mathfrak{g}$ fonksiyonunun Lie türevini ifade etmektedir [26]. Eşlenmiş Lie cebroidini oluşturan Lie cebroidlerinin karşılıklı etkilerini

$$\begin{aligned} \triangleright: &\Gamma(M \times \mathfrak{g}) \times \Gamma(TM) \rightarrow \Gamma(TM), \\ &(u, Y) \mapsto u \triangleright Y = 0 \end{aligned} \quad (63)$$

$$\begin{aligned} \triangleleft: &\Gamma(M \times \mathfrak{g}) \times \Gamma(TM) \rightarrow \Gamma(M \times \mathfrak{g}), \\ &(u, Y) \mapsto u \triangleleft Y = -\mathcal{L}_Y(u) \end{aligned} \quad (64)$$

olarak hesaplarız.

Eşlenmiş Lie grupoidinin Lie cebroidi: $(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}, B, \alpha, \beta, \varepsilon)$ bir eşlenmiş Lie grupoidi olsun. Kaynak fonksiyonu $\alpha: \mathcal{G} \bowtie \mathcal{H} \rightarrow B$ ve $(g, h) \in \mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}$ noktasında tanjantı $T_{(g,h)}\alpha: T_{(g,h)}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}) \rightarrow T_{\alpha(g,h)}B$ olsun. $\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}$ Lie grupoidi ile ilişkilendirilen Lie cebroidi iplikleri

$$\mathcal{A}_b(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}) := \ker T_{\varepsilon(b)}\alpha, \quad (65)$$

şeklinde dir. $(\mathcal{A}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}), \tau, B)$ vektör demeti olarak tanımlanır. Bir başka deyişle $\mathcal{A}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H})$, $\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}$ üzerinde $\alpha: \mathcal{G} \bowtie \mathcal{H} \rightarrow B$ fonksiyonuna göre alınan dikey demetine karşılık gelir. $\tau: \mathcal{A}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}) \rightarrow B$ vektör demetinin kesitlerini $X \in \Gamma(\mathcal{A}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}))$ ile gösterelim. Çapa fonksiyonu $a: \mathcal{A}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}) \rightarrow TB$ ise

$$a(X(b)) = T_{(\tilde{b}, \tilde{b})}\beta \circ X(b) \quad (66)$$

ile verilir, burada $T_{(\tilde{b}, \tilde{b})}\beta: T_{(\tilde{b}, \tilde{b})}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}) \rightarrow T_bB$ ile $\beta: \mathcal{G} \bowtie \mathcal{H} \rightarrow B$ hedef fonksiyonunun $(\tilde{b}, \tilde{b}) = \varepsilon(b) \in \mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}$ noktasındaki tanjantıdır. $\mathcal{A}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}) \rightarrow B$ kesitleri üzerindeki Lie çerçevesi $[\bullet, \bullet]_{\mathcal{A}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H})}$, grupoidi üzerindeki sol (veya sağ) vektör alanlarının Jacobi-Lie çerçevesi yardımıyla tanımlanır. $\mathcal{A}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H})$ demetinin kesiti $X \in \Gamma(\mathcal{A}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}))$ için, karşılık gelen bir sol değişmez vektör alanı $\tilde{X} \in \Gamma(T(\mathcal{A}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H})))$ vardır ve

$$\tilde{X}(g, h) := T_{(\beta(\tilde{g}, h), \beta(\tilde{g}, h))}\ell_{(g, h)}X(\beta(g, h)) \quad (67)$$

ile tanımlanır. Bu sayede Lie çerçeve işlemi, $X, Y \in \Gamma(\mathcal{A}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}))$ kesitleri

$$[X, Y]_{\mathcal{A}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H})}(b) = [\tilde{X}, \tilde{Y}](\tilde{b}, \tilde{b}) \quad (68)$$

şeklinde yazılır, burada sağ tarafta verilen Jacobi-Lie çerçeve işlemidir. Öte yandan bir $X \in \Gamma(\mathcal{A}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}))$ için, ona karşılık gelen bir sağ değişmez vektör alanı $\tilde{X} \in \Gamma(T(\mathcal{A}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H})))$ ise

$$\begin{aligned} \tilde{X}(g, h) &:= -T_{(\alpha(\tilde{g}, h), \alpha(\tilde{g}, h))}r_{(g, h)} \circ \\ &T_{(\alpha(\tilde{g}, h), \alpha(\tilde{g}, h))}inv(X(\alpha(g, h))) \end{aligned}$$

ile tanımlanır, burada $inv: \mathcal{G} \bowtie \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}$ tersine çevirme ve $T_{\alpha(\tilde{g}, h)}r_{(g, h)}: T_{\alpha(\tilde{g}, h)}\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H} \rightarrow T_{(g, h)}\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}$ ise $\varepsilon(\alpha(g, h)) = (\alpha(\tilde{g}, h), \alpha(\tilde{g}, h))$ noktasında $(g, h) \in \mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}$ ile verilen sağ ötelemenin tanjantıdır. Çerçeve işlemi $X, Y \in \Gamma(\mathcal{A}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}))$ kesitleri için

$$[\tilde{X}, \tilde{Y}]_{\mathcal{A}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H})} = -[\tilde{X}, \tilde{Y}], \quad (70)$$

şeklinde yazılır, daha fazla ayrıntı için bakınız [11]. Bütün bu hesaplar sonucunda aşağıdaki teorem, Teorem 3.2'nin sonucu olarak gelecektir.

Teorem 3.3: $\mathcal{A}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H})$ ile gösterdiğimiz eşlenmiş Lie grupoidi $\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}$ 'ye karşı gelen Lie cebroidi, \mathcal{G} Lie groupoidine karşı gelen \mathcal{AG} Lie cebroidi ve \mathcal{H} Lie groupoidine karşı gelen \mathcal{AH} Lie cebroidinin eşlenmesi ile eşyapılıdır:

$$\mathcal{A}(\mathcal{G} \bowtie \mathcal{H}) \simeq \mathcal{AG} \bowtie \mathcal{AH}. \quad (71)$$

3.3. Eşlenmiş Lie cebroidi üzerindeki Lagrange dinamiği

$\mathcal{A} \bowtie \mathcal{B}$ üzerinde bir yerel koordinat sistemini de yine $(x^i, \bar{y}^k) := (x^i, y^\alpha, z^a)$ olarak düşünelim ve yukarıdakine benzer bir yol izleyerek eşlenmiş Lie cebroidi $\mathcal{A} \bowtie \mathcal{B}$ üzerinde verilen bir Lagrange fonksiyonu $L \in C^\infty(\mathcal{A} \bowtie \mathcal{B})$ 'nin ürettiği Euler-Lagrange denklemleri Teorem 2.2'nin bir özel durumu olarak

$$\begin{aligned} \frac{dx^i}{dt} &= \tilde{a}_k^i \bar{y}^k, \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \bar{y}^k} \right) &= \tilde{a}_k^i \frac{\partial L}{\partial x^i} + C_{kl}^s \bar{y}^l \frac{\partial L}{\partial \bar{y}^s}, \end{aligned}$$

şeklinde elde edilir. Şimdi yapı eşlenmiş Lie cebroidinin sabitleri C_{kl}^s yerine Denklem (54), (58) ve (59)'de hesap ettiğimiz yapı sabitleri ve etkileri belirleyen etki sabitlerini, çapa fonksiyonu \tilde{a}_k^i yerinede Denklem (54)'teki yerel gösterimleri alalım. Tüm bu özel gösterimleri denklem sistemimizde yerine yerleştirerek hesap sonucunda eşlenmiş Euler-Lagrange denklemlerini elde ederiz. Aşağıdaki teorem bu hesabın sonucudur.

Teorem 3.4: $\mathcal{A} \bowtie \mathcal{B}$ eşlenmiş Lie cebroidi üzerindeki eşlenmiş Euler-Lagrange denklemleri Denklem (54), (58) ve (59)'daki yerel gösterimler ışığında

$$\frac{dx^i}{dt} = (a_{\mathcal{A}})_\alpha^i y^\alpha + (a_{\mathcal{B}})_a^i z^a$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial y^\beta} \right) &= (a_{\mathcal{A}})_\beta^i \frac{\partial L}{\partial x^i} + C_{\beta\gamma}^\alpha y^\gamma \frac{\partial L}{\partial y^\alpha} \\ &\quad + C_{\beta d}^\alpha Z^d \frac{\partial L}{\partial y^\alpha} + C_{\beta d}^a Z^d \frac{\partial L}{\partial z^a} \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial z^b} \right) &= (a_{\mathcal{B}})_b^i \frac{\partial L}{\partial x^i} + C_{bd}^a Z^d \frac{\partial L}{\partial z^a} \\ &\quad + C_{b\gamma}^\alpha y^\gamma \frac{\partial L}{\partial y^\alpha} + C_{b\gamma}^a y^\gamma \frac{\partial L}{\partial z^a} \end{aligned} \quad (72)$$

olarak elde edilir.

(72) ile verilen denklem takımının ikinci satırına yoğunlaşalım. Sağ tarafındaki ilk iki terim \mathcal{A} üzerindeki Euler-Lagrange denklemini verir, üçüncü terim \mathcal{B} 'nin \mathcal{A} 'ya sol etkisinden gelen terimdir ve dördüncü terim ise \mathcal{A} 'nın \mathcal{B} 'ye sağ etkisinden gelen terimdir. Üçüncü satıra baktığımızda ise, benzer şekilde, sağ taraftaki ilk iki terim \mathcal{B} üzerindeki Euler-Lagrange denklemini verir, üçüncü terim \mathcal{B} 'nin \mathcal{A} 'ya sol etkisinden gelen terimdir ve dördüncü terim ise \mathcal{A} 'nın \mathcal{B} 'ye sağ etkisinden gelen terimdir.

Son olarak iki açık problem belirleyerek makalemizi noktalayalım. Yüksek mertebeden Euler-Lagrange denklemlerinin Lie cebroidleri üzerindeki analizi [27] nolu çalışmada ele alınmıştır. [28] nolu çalışma ise yüksek mertebeden Lagrange sistemleri için eşlenme problemini Lie cebirleri üzerinde çalışmıştır. Bir açık problem olarak Lie cebroidleri üzerinde yüksek mertebeden Lagrange sistemlerinin eşlenme problemini verebiliriz. İleriki çalışmalarımızda bu konuya değinmeyi planlamaktayız. Hamilton sistemlerinin Lie cebirlerin duali üzerinde eşlenme problemi [29] nolu çalışmamızda vermiştik. Bu çalışmanın daha genel bir ifadesi Lie cebroidlerinin duali üzerinde mümkündür. Bir diğer açık problem olarak da ileriki çalışmalarımızı bu noktayı tartışmayı planlamaktayız.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK, 117F426 numaralı "Eşlenmiş Lagrange ve Hamilton Sistemleri" isimli projenin bir parçasıdır. Destek için TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

[1] Abraham, R., Marsden, J. E., Marsden, J. E. 1978. Foundations of mechanics. Reading, Massachusetts: Benjamin/Cummings Publishing Company.

- [2] Holm, D. D., Schmah, T., Stoica, C. 2009. Geometric mechanics and symmetry: from finite to infinite dimensions. Vol. 12. Oxford University Press.
- [3] Yaremko, Y. 2000. The Tangent Groups of a Lie Group and Gauge Invariance in Lagrangian Dynamics. In Proceedings of Institute of Mathematics of NAS of Ukraine. 30(2), 544-550.
- [4] Marsden, J. E., Ratiu, T. S. 1995. Introduction to mechanics and symmetry. Physics Today, 48 (12), 65.
- [5] Weinstein, A. 1996. Lagrangian mechanics and groupoids. Fields Institute Proc. AMS, 7, 207-231.
- [6] Martínez, E. 2001. Lagrangian mechanics on Lie algebroids. Acta Applicandae Mathematica, 67 (3), 295-320.
- [7] Martínez, E. 2009. Lie algebroids and Mechanics. In AIP Conference Proceedings, American Institute of Physics, 1130(1), 3-33.
- [8] Ratiu, T., Moerbeke, P. V. 1982. The Lagrange rigid body motion. In Annales de l'institut Fourier. 32(1), 211-234.
- [9] Holm, D. D., Marsden, J. E., Ratiu, T. S. 1998. The Euler-Poincaré equations and semidirect products with applications to continuum theories. Advances in Mathematics, 137(1), 1-81.
- [10] Esen, O., Sütlü, S. 2017. Lagrangian dynamics on matched pairs. Journal of Geometry and Physics, 111, 142-157.
- [11] Esen, O., Sütlü, S. 2021. Discrete dynamical systems over double cross-product Lie groupoids. International Journal of Geometric Methods in Modern Physics. 18(04), 2150057.
- [12] Mackenzie, K., Kirill, M., Mackenzie, K. C. 1987. Lie groupoids and Lie algebroids in differential geometry. Cambridge university press.
- [13] Mokri, T. 1997. Matched pairs of Lie algebroids. Glasgow Mathematical Journal, 39(2), 167-181.
- [14] Pradines, J. 1967. Theorie de Lie pour les groupoides differentiable. CR Acad. Sci. Paris, 264, 245-248.
- [15] Crampin, M., Saunders, D. 2016. Cartan geometries and their symmetries: a Lie algebroid approach. Springer.
- [16] Mackenzie, K. C., Mackenzie, K. C. 2005. General theory of Lie groupoids and Lie algebroids. Cambridge University Press.
- [17] Marrero, J. C., de Diego, D. M., Martínez, E. 2006. Discrete Lagrangian and Hamiltonian mechanics on Lie groupoids. Nonlinearity, 19(6), 1313.

- [18] Iglesias, D., Marrero, J. C., Martín de Diego, D., Martínez, E., Padrón, E. 2007. Reduction of symplectic Lie algebroids by a Lie subalgebroid and a symmetry Lie group. *SIGMA. Symmetry, Integrability and Geometry: Methods and Applications*, 3, 049.
- [19] Cortés, J., de Leon, M., Marrero, J. C., de Diego, D. M., Martínez, E. 2006. A survey of Lagrangian mechanics and control on Lie algebroids and groupoids. *International Journal of Geometric Methods in Modern Physics*, 3(03), 509-558.
- [20] Mackenzie, K. C. 1992. Double Lie algebroids and second-order geometry, I. *Advances in Mathematics*, 94(2), 180-239.
- [21] Brown, R. 1972. Groupoids as coefficients. *Proceedings of the London Mathematical Society*, 3(3), 413-426.
- [22] Majid, S. 1990. Matched pairs of Lie groups associated to solutions of the Yang-Baxter equations. *Pacific Journal of Mathematics*, 141(2), 311-332.
- [23] Majid, S. 2000. *Foundations of quantum group theory*. Cambridge university press.
- [24] Higgins, P. J., Mackenzie, K. 1990. Algebraic constructions in the category of Lie algebroids. *Journal of Algebra*, 129(1), 194-230.
- [25] Lu, J. H. 1997. Lie algebroids associated to Poisson actions. In *Duke Math. J.*
- [26] Mackenzie, K. C. 1995. Lie algebroids and Lie pseudoalgebras. *Bulletin of the London Mathematical Society*, 27(2), 97-147.
- [27] Martínez, E. 2015. Higher-order variational calculus on Lie algebroids. *Journal of Geometric Mechanics*, 7(1), 81-108.
- [28] Esen, O., Kudeyt, M., Sütlü, S. 2021. Second order Lagrangian dynamics on double cross product groups. *Journal of Geometry and Physics*, 159, 103934.
- [29] Esen, O., Sütlü, S. 2016. Hamiltonian dynamics on matched pairs. *International Journal of Geometric Methods in Modern Physics*, 13(10), 1650128.

Bir Eğri ve Üç Denklem Üzerine Bir Çalışma

Tuba AĞIRMAN AYDIN*¹ , Mehmet SEZER² , Seda ÇAYAN³ , Rabil AYAZOĞLU⁴ 

^{1,4}Bayburt Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, 69000, Bayburt, Türkiye
^{2,3}Celal Bayar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, 45000, Manisa, Türkiye

(Alınış / Received: 04.11.2020, Kabul / Accepted: 09.03.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Bernstein polinom yaklaşımı,
Hermite polinom yaklaşımı,
Sabit genişlikli eğri,
Frenet çatısı

Özet: Kinematik, mühendislik, sanat, cam dizayn ve geometri gibi birçok alanda çok özel bir yere sahip olan sabit genişlikli eğriler bu başlık altında özel olarak ele alınmıştır. Bu çalışmada sabit genişlikli eğrileri karakterize eden bir diferansiyel denklem sisteminin vasıtasıyla elde edilen üç diferansiyel denklem irdelenmiştir. Bu diferansiyel denklemler farklı değişkenlere bağlı üçüncü mertebeden, değişken katsayılı, homojen, lineer diferansiyel denklemlerdir. Bu denklemlerin farklı iki polinom yaklaşımı ile yaklaşık çözümleri hesaplanıp hata analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar sayısal bir örnek üzerinden analiz edilerek en iyi sonuç veren yaklaşım metodu tespit edilmiştir. Bu denklemler farklı uzaylarda farklı çatılara göre farklı eğri tipleri için de bir karakterizasyon teşkil edebilmektedir. Dolayısıyla bu çalışma sadece bu eğri tipi için değil benzer denklemlerle ifade edilebilen tüm eğrilerin geometrisi için önem arz etmektedir.

A Study on a Curve and Three Equations

Keywords

Bernstein polynomial
approximation,
Hermite polynomial
approximation,
Fixed-width curves,
Frenet frame

Abstract: The fixed-width curves, which have a very special place in many fields such as kinematics, engineering, art, cam design and geometry, are specially discussed under this title. In this study, three differential equations obtained by means of a system of differential equations characterizing fixed-width curves are examined. These differential equations are third order, variable coefficient, homogeneous, linear differential equations based on different variables. Approximate solutions of these equations are calculated with two different polynomial approximations and error analysis is made for the solutions. Thus, the best approach method is determined for the most accurate result. Also, these equations can constitute a characterization for different types of curves according to different frames in different spaces. Therefore, this study is important not only for this curve type but also for the geometry of all curves that can be expressed with similar equations.

1. Giriş

Bir eğri üzerinde teğetlerin paralel ve zıt yönlü olduğu iki nokta, "karşit noktalar" olarak adlandırılır. Bu iki nokta arasındaki mesafe eğrinin genişliği olarak ifade edilir. Bir doğrultu ve bu doğrultuya dik, birine paralel bir çift destek doğrusu arasındaki mesafe de bir figürün seçilen doğrultuda genişliği olarak tanımlanır. Üzerindeki tüm karşit noktalar arasındaki mesafe sabit ve birbirine eşit olan eğri sabit genişlikli eğri olarak tanımlanırken her doğrultuda aynı genişliğe sahip olan şekiller de sabit genişlikli şekiller olarak adlandırılır [1, 2].

Bu özel eğri ve şekiller özelliklerinin bir kısmı ile birlikte uzun süredir bilinmektedir. İlk olarak Euler onları daire şeklindeki eğriler için Latince "orbiforms" adı altında inceledi. Euler sınırları bir

hiposikloidin evrimi olarak gösterilebilecek sabit genişlikli eğrilerle ilgilendi [3]. Sonrasında bir mühendis ve matematikçi olan Reuleaux, mühendislikteki kinematik üzerine yayınladığı kitabında sabit genişlikteki şekilleri de ele aldı. Bu kitapta, daireden sonra belki de en basit sabit genişlikli şekil olan ve bugün kendi adını taşıyan üçgeni tanımladı. Bu geometrik şekil zaten uzun zamandır biliniyordu ancak Reuleaux sabit genişlik özelliklerine ilk odaklanan kişi oldu [4]. Reuleaux üçgeni bir eşkenar üçgenden yola çıkılarak elde edilir, benzer mantıkla farklı düzgün çokgenler üzerine sabit genişlikli birçok şekil oluşturmak mümkündür.

Sabit genişlikli şekiller kendi yüzey alanından geçmeyen konveks şekillerdir. Onları farklı kılan özelliklerinden dolayı birçok geometrici bu eğri tipine ilgi göstermiştir [1, 5, 6]. Bilginin birçok

*İlgili yazar: tubaaydin@bayburt.edu.tr

dalında bu karakterizasyona sahip şekillerin kullanımını gözlemlemek mümkündür. Bu eğrilerin mühendislikte kamlar (mil dirsekleri, makine parçası), kare delik açan matkaplar ve döner, içten yanmalı motorlardaki pistonlar, rögar kapakları gibi birçok farklı uygulaması vardır. Eski sinema filmi projektörlerinin çoğunda kullanılan basit bir cam mekanizmasının bir parçası, özel bir sabit genişlikli eğridir [7, 8]. Su çarkları bu eğri tipini kapsayan sistem üzerine kurulmuştur. Kablosuz ağların lokalizasyon ve kapsama alanlarında kullanılan temel eğriler bu türdedir [9-11]. Sanatta, sabit genişlikli eğri figürlerinin önemli rol oynadığı birçok dekoratif uygulama vardır. Özellikle en yaygın bilinen sabit genişlikli şekil olan çember veya dairesel kesitlere sahip silindirik birçok mekanizmada, mimaride, tasarımda kullanılmaktadır. Çemberin ve dairesel parçanın daha çok tercih edilmesini sağlayan, denklem ve uygulama anlamında erişilebilir olmasıdır. Oysaki çember dışında sabit genişlikli farklı eğrilerin kullanılmasının birtakım avantajlar ortaya koyduğu farklı çalışma alanlarında gözlemlenmiştir. Örneğin yan arakesiti Reuleaux üçgeni biçiminde olan bir karayolu tankerinin devrilme olasılığının yan arakesiti çember biçiminde olan tankerin devrilme olasılığından daha az olduğu yapılan hesaplamalarla ortaya konulmuştur [12]. Bunun gibi örnekler çoğaltılabilir. Burada daha avantajlı bir durumun tercih edilmemesinin gerekçesi olarak alternatiflere ilişkin bilginin yetersiz olması gösterilebilir. Bu noktada böyle bir açığı kapatmak adına farklı uzaylarda yapılmış birçok çalışma bulmak mümkündür [13, 14].

Bu makalede öncelikle diferansiyel denklem sistemi yoluyla bu eğrileri karakterize eden benzer yapıda üç farklı üçüncü mertebeden, değişken katsayılı, homojen, lineer diferansiyel denklem elde edilmiştir. Sonra bu diferansiyel denklemler için farklı iki yöntemle yaklaşık çözümler hesaplanarak hata analizleri yapılmıştır. Sayısal bir örnekle bu eğriler için en uygun yaklaşım metodu hata analizleri yardımıyla saptanmıştır. Sabit genişlikli eğri tipinin diferansiyel denklemlerle ifadesi her alanda rahatça kullanımına ortam hazırlayacaktır. Ayrıca aynı başlık altındaki farklı modellerin deneyimlenebilme imkanı, kullanımda daha yüksek verim sağlayabilecektir.

Bu çalışmada hesaplamalar Mathematica programı ile yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu bölümde sabit genişlikli eğrileri karakterize eden üç farklı diferansiyel denklem elde edilerek bu denklemlerin yaklaşık çözümleri için iki farklı metot verilir.

2.1. Sabit genişlikli uzay eğrileri

γ Öklid uzayında eğrilik ve torsiyonu sıfır olmayan C^3 sınıfından birim hızlı basit kapalı bir eğri ve eğri

üzerindeki $\gamma(s)$ ve γ^* karşıt iki nokta olsun. γ eğrisinin vektör pozisyonu

$$\gamma^*(s) = \gamma(s) + \lambda(s)\vec{t} + \mu(s)\vec{n} + \delta(s)\vec{b} \quad (1)$$

ile ifade edilir, burada $\vec{t}, \vec{n}, \vec{b}$ Frenet çatı bileşenleridir [2]. Bu eşitlik s yay uzunluğu parametresine göre diferansiyellenerek ve Frenet formülleri kullanılarak

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma^*}{ds} = \vec{t}^* \frac{ds^*}{ds} = & \left(1 + \frac{d\lambda}{ds} - \mu(s)\kappa\right) \vec{t} \\ & + \left(\lambda(s)\kappa + \frac{d\mu}{ds} - \delta(s)\tau\right) \vec{n} \\ & + \left(\frac{d\delta}{ds} + \mu(s)\tau\right) \vec{b} \end{aligned}$$

ifadesi elde edilir. Karşıt noktalarda $\vec{t} = -\vec{t}^*$ olduğundan

$$\begin{aligned} -\frac{ds^*}{ds} = 1 + \frac{d\lambda}{ds} - \mu(s)\kappa \\ \lambda(s)\kappa + \frac{d\mu}{ds} - \delta(s)\tau = 0 \\ \frac{d\delta}{ds} + \mu(s)\tau \end{aligned} \quad (2)$$

bulunur. $\Delta\varphi$ kontengenez açısı olmak üzere γ eğrisinin eğriliğinin $\kappa = \lim_{\Delta s} \frac{\Delta\varphi}{\Delta s} = \frac{d\varphi}{ds}$ olduğu bilinmektedir. Böylece (2) diferansiyel denklem sistemi

$$\frac{d\lambda}{d\varphi} = \mu - f(\varphi) \quad (3.1)$$

$$\frac{d\mu}{d\varphi} = \rho\tau\delta - \lambda \quad (3.2) \quad (3)$$

$$\frac{d\delta}{d\varphi} = -\rho\tau\mu \quad (3.3)$$

formunda yazılabilir. Burada $f(\varphi) = \rho + \rho^*$ ve $\rho = \frac{1}{\kappa}, \rho^* = \frac{1}{\kappa^*}$ eğrinin $\gamma(s)$ ve $\gamma^*(s)$ noktalarında eğrilik yarıçapıdır. Diğer taraftan eğer $\gamma(s)$ ve $\gamma^*(s)$ karşıt noktaları arasındaki mesafe sabit ise $\|\gamma^* - \gamma\|^2 = \|d\|^2 = \lambda^2 + \mu^2 + \delta^2 = \text{sabit}$ yazılır. $\lambda^2 + \mu^2 + \delta^2 = \text{sabit}$ eşitliği φ ye göre diferansiyellenirse $\lambda\lambda' + \mu\mu' + \delta\delta' = 0$ elde edilir. Bu eşitlik (3) sistemi yardımıyla $\lambda(\lambda' - \mu) = 0$ eşitliğine indirgenebilir. Burada iki temel durum mümkündür:

I. durum: $\lambda = 0$,

II. durum: $\lambda' - \mu = 0$.

I. durumda (3.1) eşitliğinden $\mu = f(\varphi)$ elde edilir. $\lambda = 0$ ve $\mu = f(\varphi)$ için (3) diferansiyel denklem sistemi

$$\begin{aligned} \mu = f(\varphi) \\ \frac{d\mu}{d\varphi} = \rho\tau\delta \\ \frac{d\delta}{d\varphi} = -\rho\tau\mu \end{aligned}$$

biçimine dönüşür. δ ve türevleri yok edilerek elde edilen μ katsayısına bağlı ikinci mertebeden değişken katsayılı lineer denklemden A ve B integrasyon sabiti olmak üzere

$$\mu = A \cos \int_0^\varphi \rho \tau d\varphi + B \sin \int_0^\varphi \rho \tau d\varphi = f(\varphi)$$

elde edilir. μ ve türevleri yok edilerek elde edilen denklemde de δ aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\delta = -A \sin \int_0^\varphi \rho \tau d\varphi + B \cos \int_0^\varphi \rho \tau d\varphi.$$

Bu eşitlikler (1) denklemde kullanılırsa, $\lambda = 0$ için eğrinin integral karakterizasyonu aşağıdaki gibi olur:

$$\gamma^* = \gamma + [A \cos \int_0^\varphi \rho \tau d\varphi + B \sin \int_0^\varphi \rho \tau d\varphi] \vec{n} + [-A \sin \int_0^\varphi \rho \tau d\varphi + B \cos \int_0^\varphi \rho \tau d\varphi] \vec{b}.$$

Ayrıca bu durumda eğrinin sabit genişlik değeri yani karşıt noktalar arasındaki mesafe $\|d\| = \sqrt{A^2 + B^2}$ olarak elde edilir.

II. durumda $\lambda' = \mu$ olacağından (3.1) eşitliğinden $f = 0$ elde edilir. $f = 0$ için d mesafesi sabit olacağından γ eğrisi sabit genişlikli olur. Öyleyse (3) sisteminde $f = 0$ alınırsa sabit genişlikli eğrileri karakterize eden aşağıdaki diferansiyel denklem sistemi elde edilir:

$$\frac{d\lambda}{d\varphi} = \mu \quad (4.1),$$

$$\frac{d\mu}{d\varphi} = \rho \tau \delta - \lambda \quad (4.2),$$

$$\frac{d\delta}{d\varphi} = -\rho \tau \mu \quad (4.3). \quad (4)$$

(4) diferansiyel denklem sisteminden μ, δ ve bunların türevleri yok edilirse aşağıdaki 3. mertebeden değişken katsayılı, homojen, lineer diferansiyel denklem elde edilir:

$$\rho \tau \lambda''' - (\rho \tau)' \lambda'' + (\rho \tau + \rho^3 \tau^3) \lambda' - (\rho \tau)' \lambda = 0 \quad (5)$$

Bu Öklid uzayında sabit genişlikli eğrileri λ katsayısına bağlı ifade eden diferansiyel denklemdir. Benzer biçimde (4) diferansiyel denklem sisteminden μ, δ ve bunların türevleri yok edilerek aşağıdaki teorem yazılabilir.

Teorem 1: γ Öklid uzayında eğrilik ve torsiyonu sıfır olmayan, birim hızlı, basit kapalı bir eğri olsun. γ sabit genişlikli ise eğriyi μ katsayısına bağlı karakterize eden diferansiyel denklem aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned} \frac{1}{(\rho \tau)'} \mu''' + \left(\frac{1}{(\rho \tau)'} \right)' \mu'' + \frac{1 + (\rho \tau)^2}{(\rho \tau)'} \mu' \\ + \left[\left(\frac{1 + (\rho \tau)^2}{(\rho \tau)'} \right)' + \rho \tau \right] \mu \\ = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Yine aynı düşünceyle (4) diferansiyel denklem sisteminden λ, μ ve bunların türevleri yok edilerek aşağıdaki teorem yazılabilir.

Teorem 2: γ Öklid uzayında eğrilik ve torsiyonu sıfır olmayan, birim hızlı, basit kapalı bir eğri olsun. γ sabit genişlikli ise eğriyi δ katsayısına bağlı karakterize eden diferansiyel denklem aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho \tau} \delta''' + 2 \left(\frac{1}{\rho \tau} \right)' \delta'' + \left[\left(\frac{1}{\rho \tau} \right)'' + \frac{1 + (\rho \tau)^2}{\rho \tau} \right] \delta' \\ + (\rho \tau)' \delta = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Öklid uzayında Frenet çatısına göre sabit genişlikli eğrilerin vektör pozisyonu (5), (6) ve (7) ile ifade edilebilir. Bunlar üçüncü mertebeden değişken katsayılı, homojen, lineer diferansiyel denklemlerdir. Böyle diferansiyel denklemler için nümerik çözüm elde edilemez ancak Legendre, Hermite, Taylor, Bernstein gibi farklı polinom yaklaşımlarıyla geliştirilen matris sıralama yöntemleri kullanılarak yaklaşık çözüm elde edilebilir [15,16,17]. Bu çalışmada yaklaşık çözüm için Bernstein ve Hermite polinom yaklaşımı kullanılmıştır. Öncelikle, k_1 ve k_2 eğriliklerinin s yay uzunluğu parametresine bağlı olduğu bu denklemler (5) için

$$P_0(s) = -(\rho \tau)', P_1(s) = (\rho \tau + \rho^3 \tau^3), P_2(s) = -(\rho \tau)', P_3(s) = \rho \tau$$

(6) için

$$\begin{aligned} P_0(s) &= \left(\frac{1 + (\rho \tau)^2}{(\rho \tau)'} \right)' + \rho \tau, P_1(s) \\ &= \frac{1 + (\rho \tau)^2}{(\rho \tau)'}, P_2(s) \\ &= \left(\frac{1}{(\rho \tau)'} \right)', P_3(s) = \frac{1}{(\rho \tau)'} \end{aligned}$$

(7) için

$$\begin{aligned} P_0(s) &= (\rho \tau)', P_1(s) \\ &= \left(\frac{1}{\rho \tau} \right)'' + \frac{1 + (\rho \tau)^2}{\rho \tau}, P_2(s) \\ &= 2 \left(\frac{1}{\rho \tau} \right)', P_3(s) = \frac{1}{\rho \tau} \end{aligned}$$

olmak üzere genel biçimde

$$\sum_{k=0}^m P_k(s) X^{(k)}(s) = 0 \quad (m = 3) \quad (8)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada (5) için $X = \lambda$, (6) için $X = \mu$ ve (7) için $X = \delta$ olacağı açıktır.

2.2. Bernstein polinom yaklaşımı metodu

(8) genel denkleminin

$$X(s) \cong X_N(s) = \sum_{n=0}^N a_n B_{n,N}(s) \quad (N \geq 3) \quad (9)$$

şeklinde Bernstein polinomları formunda bir yaklaşık çözüm olduğu kabul edilsin. n. dereceden Bernstein polinomları $[0, R]$ aralığında aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$B_{n,N}(s) = \binom{N}{n} \frac{s^n (R-s)^{N-n}}{R^N} \quad (n = 0, 1, \dots, N).$$

Burada

$$(R-s)^{N-n} = \sum_{i=0}^{N-n} \binom{N-n}{i} (-1)^i R^{N-n-i} s^i$$

eşitliği kullanılırsa Bernstein taban polinomu için aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$B_{n,N}(s) = \sum_{i=0}^{N-n} \binom{N}{n} \binom{N-n}{i} \frac{(-1)^i}{R^{n+i}} s^{n+i},$$

R tanımlanan aralığın maksimum değeridir [17, 18]. (9) yaklaşık çözümü ve türevi

$$\mathbf{B}_N(s) = [\mathbf{B}_{0,N}(s) \quad \mathbf{B}_{1,N}(s) \quad \dots \quad \mathbf{B}_{n,N}(s)],$$

$$\mathbf{A} = [a_0 \quad a_1 \quad \dots \quad a_N]^T$$

şeklinde tanımlanan matrisler kullanılarak

$$\mathbf{X}(s) = \mathbf{B}_N(s)\mathbf{A}, \mathbf{X}^{(k)}(s) = \mathbf{B}_N^{(k)}(s)\mathbf{A} \quad (10)$$

biçiminde ifade edilir. Bernstein taban polinomunun katsayıları

$$d_{ij} = \begin{cases} \frac{(-1)^{j-i}}{R^j} \binom{N}{i} \binom{N-i}{j-i}, & i \leq j \\ 0, & i > j \end{cases}$$

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} d_{00} & d_{01} & \dots & d_{0N} \\ d_{10} & d_{11} & \dots & d_{1N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ d_{N0} & d_{N1} & \dots & d_{NN} \end{bmatrix}$$

tanımlaması kullanılarak

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{3}{R} & \frac{3}{R^2} & -\frac{1}{R^3} \\ 0 & \frac{3}{R} & -\frac{6}{R^2} & \frac{3}{R^3} \\ 0 & 0 & \frac{3}{R^2} & -\frac{3}{R^3} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{R^3} \end{bmatrix}$$

matrisi ile ifade edilir. Dolayısıyla Bernstein taban polinomu, $\mathbf{S}(s) = [1 \quad s \quad \dots \quad s^N]$ olmak üzere aşağıdaki matris eşitliği ile ifade edilir:

$$\mathbf{B}_N(s) = \mathbf{S}(s)\mathbf{D}^T. \quad (11)$$

Diğer taraftan bu yaklaşık çözümün türevinin

$$\mathbf{B}_N^{(k)}(s) = \mathbf{S}^{(k)}(s)\mathbf{D}^T \quad (12)$$

şeklinde matris formunda ifadesi için S matrisinin türevleri

$$\begin{aligned} \mathbf{S}'(s) &= \mathbf{S}\mathbf{B} \\ \mathbf{S}''(s) &= \mathbf{S}'\mathbf{B} = \mathbf{S}\mathbf{B}^2 \\ &\vdots \\ \mathbf{S}^{(k)}(s) &= \mathbf{S}^{(k-1)}\mathbf{B} = \dots = \mathbf{S}\mathbf{B}^k \end{aligned}$$

biçiminde tanımlanır. Burada B matrisi aşağıdaki gibidir:

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & N \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{bmatrix}$$

Son olarak (11) ve (12) matris formlarının (10) da yerine konulmasıyla aşağıdaki matris bağıntıları elde edilir:

$$\mathbf{X}(s) = \mathbf{S}\mathbf{D}^T\mathbf{A}, \mathbf{X}^{(k)}(s) = \mathbf{S}\mathbf{B}^k\mathbf{D}^T\mathbf{A}. \quad (13)$$

Şimdi bu (13) eşitlikleri (8) de kullanılırsa genel formda

$$\sum_{k=0}^m \mathbf{P}_k(s)\mathbf{S}(s)\mathbf{B}^k\mathbf{D}^T\mathbf{A} = \mathbf{G} \quad (14)$$

matris denklemleri elde edilir. Bu denklemde $s_i = a + \frac{b-a}{N}i$, ($a \leq s \leq b$) sıralama noktaları kullanılarak (8) eşitliği aşağıdaki gibi matris denklemlerinin bir sistemi olarak ifade edilir:

$$\sum_{k=0}^m \mathbf{P}_k(s_i)\mathbf{S}(s_i)\mathbf{B}^k\mathbf{D}^T\mathbf{A} = \mathbf{G}(s_i),$$

($i = 0, 1, \dots, N$). Bu temel matris denklemleri kapalı formda

$$\sum_{k=0}^m \mathbf{P}_k\mathbf{S}\mathbf{B}^k\mathbf{D}^T\mathbf{A} = \mathbf{G}. \quad (15)$$

biçiminde yazılabilir. Bu bağıntı

$$\mathbf{W}_B = \sum_{k=0}^m \mathbf{P}_k\mathbf{S}\mathbf{B}^k\mathbf{D}^T,$$

$$\mathbf{W}_B = [w_{kh}], \quad (k, h = 0, \dots, m)$$

olmak üzere

$$W_B A = G \text{ veya } [W_B; G] = A \quad (16)$$

biçiminde kısaltılabilir. Diğer taraftan koşulların matris denklemi

$$S(0)B^k D^T A = [\alpha_k], \quad (k = 0, 1, \dots, N - 1)$$

eşitliği yardımıyla matris formunda

$$U_k A = [\alpha_k] \text{ veya } [U_k; \alpha_k] \quad (k = 0, 1, \dots, N - 1) \quad (17)$$

biçiminde ifade edilir. (17) satır matrisleri (16) matrisinin herhangi (N) satırı ile değiştirilerek, $[\widetilde{W}_B; \widetilde{G}]$ arttırılmış matrisi hesaplanır ve $A = (\widetilde{W}_B)^{-1} \widetilde{G}$ olmak üzere bilinmeyenler matrisi bulunur. Son olarak bu α_k değerleri (9) denkleminde yerine yazılırsa (8) denkleminin Bernstein polinom yaklaşımı ile yaklaşık çözümü elde edilir.

Özel olarak kesme sınırı $N = 3$ alınıp $0 \leq s \leq 2\pi$ aralığında (8) denkleminin (9) formunda yaklaşık çözümü elde edilecektir. Öncelikle $N = 3$ için yaklaşık çözüm ve türevleri

$$B_3(s) = [B_{0,3}(s) \quad B_{1,3}(s) \quad \dots \quad B_{3,3}(s)] \\ A = [a_0 \quad a_1 \quad a_2 \quad a_3]^T$$

olmak üzere

$$X(s) = B_3(s)A \text{ ve } X^{(k)}(s) = B_3^{(k)}(s)A$$

şeklinde elde edilir. Burada $[0, 2\pi]$ aralığında

$$D = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{3}{2\pi} & \frac{3}{4\pi^2} & -\frac{1}{8\pi^3} \\ 0 & \frac{3}{2\pi} & -\frac{3}{2\pi^2} & \frac{3}{8\pi^3} \\ 0 & 0 & \frac{3}{4\pi^2} & -\frac{3}{8\pi^3} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{8\pi^3} \end{bmatrix}, \\ B = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, S(s) = [1 \quad s \quad s^2 \quad s^3]$$

matrisleri kullanılarak

$$B_3(s) = S(s)D^T, B_3^{(k)}(s) = S^{(k)}(s)D^T$$

eşitlikleri yazılır ve aşağıdaki matris bağıntıları elde edilir:

$$X(s) = SD^T A, X'(s) = SBD^T A, \\ X''(s) = SB^2 D^T A, X'''(s) = SB^3 D^T A.$$

Bu eşitlikler (8) de kullanılırsa

$$\sum_{k=0}^{m=3} P_k(s)S(s)B^k D^T A = G$$

matris denklemi elde edilir. Bu denklemde

$$s_0 = 0, \quad s_1 = \frac{2\pi}{3}, \quad s_2 = \frac{4\pi}{3}, \quad s_3 = 2\pi$$

sıralama noktaları kullanılırsa aşağıdaki matrislerin oluşacağı açıktır:

$$P_k = \begin{bmatrix} P_k(0) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & P_k\left(\frac{2\pi}{3}\right) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & P_k\left(\frac{4\pi}{3}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & P_k(2\pi) \end{bmatrix},$$

$$S = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \left(\frac{2\pi}{3}\right) & \left(\frac{2\pi}{3}\right)^2 & \left(\frac{2\pi}{3}\right)^3 \\ 1 & \left(\frac{4\pi}{3}\right) & \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 & \left(\frac{4\pi}{3}\right)^3 \\ 1 & (2\pi) & (2\pi)^2 & (2\pi)^3 \end{bmatrix}, G = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}.$$

Öyleyse (8) eşitliği $m = 3$ için aşağıdaki gibi matris denklemlerinin bir sistemi olarak ifade edilir:

$$\sum_{k=0}^3 P_k(s_i)S(s_i)B^k D^T A = G(s_i),$$

($i = 0, 1, \dots, 3$). Bu temel matris denklemi kapalı formda

$$\sum_{k=0}^3 P_k SB^k D^T A = G.$$

biçiminde yazılabilir. Bu bağıntı

$$W_B = \sum_{k=0}^3 P_k SB^k D^T, \\ W_B = [w_{kh}], \quad (k, h = 0, \dots, 3)$$

olmak üzere

$$W_B A = G \text{ veya } [W_B; G] = A$$

biçiminde kısaltılabilir. Diğer taraftan koşullar için matris formu

$$U_0 = [1 \quad 0 \quad 0 \quad 0] \\ U_1 = \left[-\frac{3}{2\pi} \quad \frac{3}{2\pi} \quad 0 \quad 0 \right] \\ U_2 = \left[\frac{3}{2\pi^2} \quad -\frac{3}{\pi^2} \quad \frac{3}{2\pi^2} \quad 0 \right]$$

olmak üzere

$$U_k A = [\alpha_k] \text{ veya } [U_k; \alpha_k] \quad (k = 0, 1, 2)$$

biçiminde elde edilir. Bu satır matrisleri W_B matrisinin herhangi 3 satırı ile değiştirilerek, $[\widetilde{W}_B; \widetilde{G}]$ arttırılmış matrisi aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\begin{bmatrix} w_{00} & w_{01} & w_{02} & w_{03} & ; & g(0) \\ u_{00} & u_{01} & u_{02} & u_{03} & ; & \alpha_0 \\ u_{10} & u_{11} & u_{12} & u_{13} & ; & \alpha_1 \\ u_{20} & u_{21} & u_{22} & u_{23} & ; & \alpha_2 \end{bmatrix},$$

burada w_{ij} ($i = 0, j = 0, \dots, 3$) değerleri aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\begin{aligned} w_{00} &= P_0(0) - \frac{3}{2\pi} P_1(0) + \frac{3}{2\pi^2} P_2(0) \\ &\quad - \frac{3}{4\pi^3} P_3(0), \\ w_{01} &= \frac{3}{2\pi} P_1(0) - \frac{3}{\pi^2} P_2(0) + \frac{9}{4\pi^3} P_3(0), \\ w_{02} &= \frac{3}{2\pi^2} P_2(0) - \frac{9}{4\pi^3} P_3(0), \\ w_{03} &= \frac{3}{4\pi^3} P_3(0). \end{aligned}$$

Son olarak $(\widetilde{W}_B)^{-1}$ matrisi

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \frac{2\pi}{3} & 0 \\ 0 & 1 & \frac{4\pi}{3} & \frac{2\pi^2}{3} \\ 1 & -\frac{w_{00} + w_{01} + w_{02}}{w_{03}} & -\frac{2\pi(w_{01} + 2w_{02})}{3w_{03}} & -\frac{2\pi^2 w_{02}}{3w_{03}} \end{bmatrix}$$

şeklinde hesaplanır ve $\mathbf{A} = (\widetilde{W}_B)^{-1} \widetilde{\mathbf{G}}$ olmak üzere bilinmeyenler matrisi \mathbf{A} için a_0, a_1, \dots, a_3 aşağıdaki gibi bulunur:

$$\begin{aligned} a_0 &= \alpha_0 \\ a_1 &= \alpha_0 + \frac{2\pi}{3} \alpha_1 \\ a_2 &= \alpha_0 + \left(\frac{4\pi}{3}\right) \alpha_1 + \left(\frac{2\pi^2}{3}\right) \alpha_2 \\ a_3 &= \left(-\frac{w_{00} + w_{01} + w_{02}}{w_{03}}\right) \alpha_0 \\ &\quad + \frac{2\pi(w_{01} + 2w_{02})}{3w_{03}} \alpha_1 \\ &\quad - \left(\frac{2\pi^2 w_{02}}{3w_{03}}\right) \alpha_2. \end{aligned}$$

Eğer bu a_k bilinmeyenleri (9) denklemine yerine yazılırsa (8) denkleminin Bernstein polinom yaklaşımı ile yaklaşık çözümü

$$\begin{aligned} X(s) &= a_0 + \frac{3}{2\pi} (a_1 - a_0) s \\ &\quad + \frac{3}{4\pi^2} (a_0 - 2a_1 + a_2) s^2 \\ &\quad + \frac{1}{8\pi^3} (-a_0 + 3a_1 - 3a_2 \\ &\quad + a_3) s^3 \end{aligned}$$

şeklinde elde edilir. Bu Öklid uzayında Frenet çatısına göre sabit genişlikli eğrileri temsil eden (5), (6) ve (7) diferansiyel denklemleri için Bernstein polinom yaklaşımıyla bir çözümdür. Böylece eğriyi belirleyen λ, μ, δ katsayı fonksiyonları elde edilmiş olur.

2.3. Hermite Polinom Yaklaşımı

(8) genel denkleminin

$$X_N(s) = \sum_{n=0}^N a_n H_n(s) \quad (N \geq 3) \quad (18)$$

şeklinde Hermite polinomları formunda bir yaklaşık çözümü olduğu kabul edilsin. Burada a_n bilinmeyen Hermite katsayılarıdır ve Hermite polinomları aşağıdaki gibi tanımlanır [2]:

$$H_n(s) = \sum_{k=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} (-1)^k \frac{n!}{(n-2k)! k!} 2^{n-2k} s^{n-2k}.$$

Öncelikle (18) yaklaşık çözümünden hareket edilerek çözüm ve denklem matris formunda elde edilsin. Bunun için (18) ile ifade edilen Hermite polinom çözümü ve türevleri,

$$\begin{aligned} H^{(k)}(s) &= [H_0^{(k)}(s) \ H_1^{(k)}(s) \ \dots \ H_N^{(k)}(s)], \\ H(s) &= [H_0(s) \ H_1(s) \ \dots \ H_N(s)], \\ \mathbf{A} &= [a_0 \ a_1 \ \dots \ a_N]^T \end{aligned}$$

olarak tanımlanan matrisler kullanılarak

$$\mathbf{X}(s) = \mathbf{H}(s)\mathbf{A} \text{ ve } \mathbf{X}^{(k)}(s) = \mathbf{H}^{(k)}(s)\mathbf{A} \quad (19)$$

şeklinde matris formunda yazılabilir. Ayrıca $\mathbf{H}(s)$ ve türevi matris formunda

$$\mathbf{H}(s) = \mathbf{S}(s)\mathbf{F} \text{ ve } \mathbf{H}^{(k)}(s) = \mathbf{S}^{(k)}(s)\mathbf{F}$$

şeklinde ifade edilir. Bu durumda

$$\mathbf{X}(s) = \mathbf{S}(s)\mathbf{F}\mathbf{A} \text{ ve } \mathbf{X}^{(k)}(s) = \mathbf{S}^{(k)}(s)\mathbf{F}\mathbf{A} \quad (20)$$

eşitlikleri elde edilir. Burada

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} \frac{(-1)^0 0! 2^0}{0!0!} & 0 & \frac{(-1)^1 1! 2^0}{1!0!} & \dots & \frac{(-1)^{\frac{N}{2}} N! 2^0}{\left(\frac{N}{2}\right)!0!} & 0 \\ 0 & \frac{(-1)^0 1! 2^1}{0!1!} & 0 & \dots & 0 & \frac{(-1)^{\frac{N-1}{2}} N! 2^1}{\left(\frac{N-1}{2}\right)!1!} \\ 0 & 0 & \frac{(-1)^0 2! 2^2}{0!2!} & \dots & \frac{(-1)^{\frac{N}{2}-1} N! 2^2}{\left(\frac{N}{2}-1\right)!2!} & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{(-1)^0 N! 2^N}{0!N!} & \frac{(-1)^0 N! 2^N}{N \text{ çift} \quad N \text{ tek}} \end{bmatrix}$$

şeklinde tanımlanır. (20) eşitlikleri (8) de kullanılırsa aşağıdaki matris denklemi elde edilir:

$$\sum_{k=0}^N \mathbf{P}_k(s) \mathbf{S}^{(k)}(s) \mathbf{F} \mathbf{A} = \mathbf{G}. \quad (21)$$

Bu temel matris denklemini kısaca

$$\sum_{k=0}^N P_k \mathbf{S} B^k \mathbf{F} \mathbf{A} = \mathbf{G}. \quad (22)$$

biçiminde yazılabilir. Böylece (8) e karşılık gelen denklem kapalı matris formunda (22) biçiminde ifade edilmiş olur. Bu bağıntı

$$\mathbf{W}_H = \sum_{k=0}^N P_k \mathbf{S} B^k \mathbf{F},$$

$$\mathbf{W}_H = [w_{kh}], \quad (k, h = 0, \dots, N)$$

olmak üzere

$$\mathbf{W}_H \mathbf{A} = \mathbf{G} \text{ veya } [\mathbf{W}_H; \mathbf{G}] = \mathbf{A} \quad (23)$$

biçiminde kısaltılabilir. Diğer taraftan koşulların matris denklemini

$$\mathbf{U}_k = \mathbf{S}(0) \mathbf{B}^k \mathbf{F} \mathbf{A} = [\alpha_k], \quad (k = 0, 1, \dots, N-1)$$

olmak üzere

$$\mathbf{U}_k \mathbf{A} = [\alpha_k] \text{ veya } [\mathbf{U}_k; \alpha_k] \quad (24)$$

biçiminde elde edilir. (24) satır matrisleri (23) matrisinin herhangi 3 satırı ile değiştirilerek,

$$\mathbf{A} = (\widetilde{\mathbf{W}}_H)^{-1} \widetilde{\mathbf{G}}$$

olmak üzere bilinmeyenler matrisi bulunur.

Özel olarak kesme sınırı $N = 3$ alınarak (8) denkleminin bu defa (18) formunda yaklaşık çözümü elde edilecektir. Bu kesme sınırı için $0 \leq s \leq 2\pi$ aralığında sıralama noktaları yine $0 \leq s_0 < \dots < s_3 \leq 2\pi$ şeklinde olur. $X_n(s)$, (8) denkleminin bir çözümü olduğundan sıralama noktalarında (8) denklemini sağlar. Öyleyse $X_n(s)$ yaklaşık çözümü s_i sıralama noktalarıyla birlikte (8) denkleminde yerine yazılırsa a_0, a_1, \dots, a_3 katsayılarını içeren bir lineer denklem sistemi elde edilir. Bu sistem kullanılarak denklemin her bir terimi matris formunda ifade edilebilir ve matris sıralama yöntemi kullanılarak çözüm elde edilir. Bu durumda (21) ifadesinde

$$s_0 = 0, \quad s_1 = \frac{2\pi}{3}, \quad s_2 = \frac{4\pi}{3}, \quad s_3 = 2\pi$$

sıralama noktaları kullanılırsa aşağıdaki matrislerin oluşacağı açıktır:

$$P_k = \begin{bmatrix} P_k(0) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & P_k\left(\frac{2\pi}{3}\right) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & P_k\left(\frac{4\pi}{3}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & P_k(2\pi) \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \left(\frac{2\pi}{3}\right) & \left(\frac{2\pi}{3}\right)^2 & \left(\frac{2\pi}{3}\right)^3 \\ 1 & \left(\frac{4\pi}{3}\right) & \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 & \left(\frac{4\pi}{3}\right)^3 \\ 1 & (2\pi) & (2\pi)^2 & (2\pi)^3 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{G}(s_i) = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}.$$

Ayrıca $N=3$ için

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -12 \\ 0 & 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 8 \end{bmatrix}$$

olarak hesaplanır. Öyleyse (8) eşitliği aşağıdaki gibi matris denklemlerinin bir sistemi olarak ifade edilir:

$$\sum_{k=0}^3 P_k(s_i) \mathbf{S}(s_i) \mathbf{B}^k \mathbf{F} \mathbf{A} = \mathbf{G}(s_i),$$

($i = 0, 1, \dots, 3$). Bu temel matris denklemini

$$\mathbf{W}_H = \sum_{k=0}^3 P_k \mathbf{S} B^k \mathbf{F},$$

$$\mathbf{W}_H = [w_{kh}], \quad (k, h = 0, \dots, 3)$$

olmak üzere

$$\mathbf{W}_H \mathbf{A} = \mathbf{G} \text{ veya } [\mathbf{W}_H; \mathbf{G}] = \mathbf{A} \quad (25)$$

biçiminde kısaltılabilir. Diğer taraftan koşulların matris denklemini

$$\mathbf{U}_0 = \mathbf{S}(0) \mathbf{F} = [1 \ 0 \ -2 \ 0],$$

$$\mathbf{U}_1 = \mathbf{S}(0) \mathbf{B} \mathbf{F} = [0 \ 2 \ 0 \ -12],$$

$$\mathbf{U}_2 = \mathbf{S}(0) \mathbf{B}^2 \mathbf{F} = [0 \ 0 \ 8 \ 0]$$

olmak üzere

$$\mathbf{U}_k \mathbf{A} = [\alpha_k] \text{ veya } [\mathbf{U}_k; \alpha_k] \quad (k = 0, 1, 2) \quad (26)$$

biçiminde elde edilir. (26) satır matrisleri (25) matrisinin herhangi 3 satırı ile değiştirilerek, $[\widetilde{\mathbf{W}}_H; \widetilde{\mathbf{G}}]$ matrisi aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\begin{bmatrix} w_{00} & w_{01} & w_{02} & w_{03} & ; & g(0) \\ u_{00} & u_{01} & u_{02} & u_{03} & ; & \alpha_0 \\ u_{10} & u_{11} & u_{12} & u_{13} & ; & \alpha_1 \\ u_{20} & u_{21} & u_{22} & u_{23} & ; & \alpha_2 \end{bmatrix},$$

burada w_{ij} ($i = 0, j = 0, \dots, 3$) değerleri aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$w_{00} = P_0(0), w_{01} = 2P_1(0),$$

$$w_{02} = -2P_0(0) + 8P_2(0),$$

$$w_{03} = -12P_1(0) + 48P_3(0).$$

Son olarak $(\widetilde{\mathbf{W}}_H)^{-1}$ matrisi

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{8P_3(0)} & -\frac{P_0(0)}{8P_3(0)} & -\frac{P_1(0) - 4P_3(0)}{8P_3(0)} & -\frac{P_2(0)}{8P_3(0)} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{8} \\ \frac{1}{48P_3(0)} & -\frac{P_0(0)}{48P_3(0)} & -\frac{P_1(0)}{48P_3(0)} & -\frac{P_2(0)}{48P_3(0)} \end{bmatrix}$$

şeklinde hesaplanır. $\mathbf{A} = (\widetilde{\mathbf{W}}_H)^{-1}\widetilde{\mathbf{G}}$ olmak üzere bilinmeyenler matrisi bulunur. Böylece bilinmeyenler matrisi \mathbf{A} için a_0, a_1, \dots, a_3 aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\begin{aligned} a_0 &= \alpha_0 + \frac{1}{4}\alpha_2 \\ a_1 &= -\frac{P_0(0)}{8P_3(0)}\alpha_0 - \frac{P_1(0) - 4P_3(0)}{8P_3(0)}\alpha_1 \\ &\quad - \frac{P_2(0)}{8P_3(0)}\alpha_2 \\ a_2 &= \frac{1}{8}\alpha_2 \\ a_3 &= -\frac{P_0(0)}{48P_3(0)}\alpha_0 - \frac{P_1(0)}{48P_3(0)}\alpha_1 \\ &\quad - \frac{P_2(0)}{48P_3(0)}\alpha_2. \end{aligned}$$

Eğer bu a_k bilinmeyenleri (18) denkleminde yerine yazılırsa (8) denkleminin Hermite polinom yaklaşımı ile yaklaşık çözümü aşağıdaki gibi bulunur:

$$X(s) = a_0 + 2sa_1 + (4s^2 - 4)a_2 + (8s^3 - 12s)a_3.$$

Bu Öklid uzayında Frenet çatısına göre sabit genişlikli eğrileri temsil eden (5), (6) ve (7) diferansiyel denklemleri için Hermite polinom yaklaşımıyla bir çözümdür. Böylece eğriyi belirleyen λ, μ, δ katsayı fonksiyonları elde edilmiş olur.

2.4. Rezidüel Hata Analizi

(9) denklemleri ile verilen kesilmiş Bernstein serisi ve (18) denklemleri ile verilen kesilmiş Hermite serisi, (8) denkleminin yaklaşık çözümleri olduğundan elde edilen yaklaşık çözümler ve çözümlerin türevleri (8) denkleminde yerine konulduğunda denklem yaklaşık olarak sağlanmalıdır. Bu sebeple $\rho(s)\tau(s) = \chi(s)$ olmak üzere, $0 \leq s_i \leq 2\pi$ ($i = 0, 1, \dots, N$) aralığında

$$\begin{aligned} R\lambda_N(s_i) &= |\chi(s_i)\lambda'''(s_i) - \chi'(s_i)\lambda''(s_i) \\ &\quad + (\chi(s_i) + \chi^3(s_i))\lambda'(s_i) \\ &\quad - \chi'(s_i)\lambda(s_i)| \cong 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R\mu_N(s_i) &= \left| \frac{1}{\chi'(s_i)}\mu'''(s_i) + \left(\frac{1}{\chi'(s_i)}\right)'\mu''(s_i) \right. \\ &\quad + \frac{1 + (\chi(s_i))^2}{\chi'(s_i)}\mu'(s_i) \\ &\quad + \left[\left(\frac{1 + (\chi(s_i))^2}{\chi'(s_i)}\right)' \right. \\ &\quad \left. \left. + \chi(s_i) \right] \mu(s_i) \right| \cong 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R\delta_N(s_i) &= \left| \frac{1}{\chi(s_i)}\delta'''(s_i) + 2\left(\frac{1}{\chi(s_i)}\right)'\delta''(s_i) \right. \\ &\quad + \left[\left(\frac{1}{\chi(s_i)}\right)'' \right. \\ &\quad + \frac{1 + (\chi(s_i))^2}{\chi(s_i)}\delta'(s_i) \\ &\quad \left. \left. + \chi'(s_i)\delta(s_i) \right] \right| \cong 0 \end{aligned}$$

olup, burada $R\lambda_N(s_i) \leq 10^{-k_i}$, $R\mu_N(s_i) \leq 10^{-k_i}$ ve $R\delta_N(s_i) \leq 10^{-k_i}$ ($k_i \in \mathbb{Z}^+$) sağlanmalıdır.

3. Bulgular

Bu bölümde nümerik bir örnek üzerinden eğriyi belirleyen katsayı fonksiyonları sırasıyla Bernstein matris sıralama metodu ve Hermite matris sıralama metodu ile elde edilmiştir. Ardından elde edilen yaklaşık çözümler için rezidüel fonksiyona dayalı hata analizi yapılarak elde edilen yaklaşık çözümler Tablo 1-9 ve Şekil 1-6 da karşılaştırılmıştır.

Örnek: Öklid uzayında $\rho\tau = s + 1$ için $0 \leq s \leq 1$ aralığında sabit genişlikli birim hızlı eğriyi belirleyen katsayı fonksiyonlarını hesaplayıp elde edilen çözümlerin $\lambda_0, \mu_0, \delta_0 = 1, \lambda'_0, \mu'_0, \delta'_0 = 0$ ve $\lambda''_0, \mu''_0, \delta''_0 = 0$ için hata analizlerini yapalım. Öncelikle çalışılan aralıkta sıralama noktaları $s_0 = 0, s_1 = \frac{1}{3}, s_2 = \frac{2}{3}, s_3 = 1$ olur ve Bernstein polinom yaklaşımı için

$$\mathbf{D}^T = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ -3 & 3 & 0 & 0 \\ 3 & -6 & 3 & 0 \\ -1 & 3 & -3 & 1 \end{bmatrix}$$

olarak hesaplanır. Buradan

$$\begin{aligned} w_{00} &= P_0(0) - \frac{3}{2\pi}P_1(0) + \frac{3}{2\pi^2}P_2(0) \\ &\quad - \frac{3}{4\pi^3}P_3(0), \\ w_{01} &= \frac{3}{2\pi}P_1(0) - \frac{3}{\pi^2}P_2(0) + \frac{9}{4\pi^3}P_3(0), \\ w_{02} &= \frac{3}{2\pi^2}P_2(0) - \frac{9}{4\pi^3}P_3(0), \\ w_{03} &= \frac{3}{4\pi^3}P_3(0) \end{aligned}$$

olur. Son olarak $(\widetilde{\mathbf{W}}_B)^{-1}$ matrisi

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \frac{2\pi}{3} & 0 \\ 0 & 1 & \frac{4\pi}{3} & \frac{2\pi^2}{3} \\ \frac{1}{w_{03}} & -\frac{w_{00} + w_{01} + w_{02}}{w_{03}} & -\frac{2\pi(w_{01} + 2w_{02})}{3w_{03}} & -\frac{2\pi^2 w_{02}}{3w_{03}} \end{bmatrix}$$

şeklinde hesaplanır ve $\mathbf{A} = (\widetilde{\mathbf{W}}_B)^{-1}\widetilde{\mathbf{G}}$ olmak üzere bilinmeyenler matrisi \mathbf{A} için a_0, a_1, \dots, a_3 aşağıdaki gibi bulunur:

$$\begin{aligned} a_0 &= \alpha_0, a_1 = \alpha_0 + \frac{2\pi}{3}\alpha_1 \\ a_2 &= \alpha_0 + \left(\frac{4\pi}{3}\right)\alpha_1 + \left(\frac{2\pi^2}{3}\right)\alpha_2 \\ a_3 &= \left(-\frac{w_{00} + w_{01} + w_{02}}{w_{03}}\right)\alpha_0 \\ &\quad + \frac{2\pi(w_{01} + 2w_{02})}{3w_{03}}\alpha_1 \\ &\quad - \left(\frac{2\pi^2 w_{02}}{3w_{03}}\right)\alpha_2. \end{aligned}$$

Eğer bu a_k bilinmeyenleri (9) denklemine yerine yazılırsa (8) denkleminin Bernstein polinom yaklaşımı ile yaklaşık çözümü

$$X(s) = a_0 + \frac{3}{2\pi}(a_1 - a_0)s + \frac{3}{4\pi^2}(a_0 - 2a_1 + a_2)s^2 + \frac{1}{8\pi^3}(-a_0 + 3a_1 - 3a_2 + a_3)s^3$$

Öyleyse **Bernstein polinom yaklaşımı** ile eğriyi belirleyen $\lambda(s)$ katsayısı için;

$$\begin{aligned} w_{00} &= 1 + \frac{3}{2\pi} + \frac{3}{\pi^2} + \frac{3}{4\pi^3}, \\ w_{01} &= -\frac{2\pi}{9} - \frac{\pi^2}{4\pi^3}, \\ w_{02} &= \frac{3}{\pi^2} + \frac{3}{4\pi^3}, \quad w_{03} = -\frac{3}{4\pi^3}. \end{aligned}$$

olarak hesaplanır. Bu durumda

$$\begin{aligned} a_0 &= \alpha_0 \\ a_1 &= \alpha_0 + \frac{2\pi}{3}\alpha_1 \\ a_2 &= \alpha_0 + \left(\frac{4\pi}{3}\right)\alpha_1 + \left(\frac{2\pi^2}{3}\right)\alpha_2 \\ a_3 &= \frac{4\pi^3 + 3}{3}\alpha_0 + \frac{4\pi^3 - 3\pi}{3}\alpha_1 \\ &\quad + \frac{8\pi^3 + 18\pi^2}{3}\alpha_2 \end{aligned}$$

elde edilir. Buradan

$$\begin{aligned} \lambda(s) &= \alpha_0 + \alpha_1 s + \frac{\alpha_2}{2}s^2 + \left[\frac{1}{6}\alpha_0 \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{6} - \frac{3}{8\pi^2}\right)\alpha_1 + \left(\frac{1}{3} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2\pi}\right)\alpha_2\right]s^3 \end{aligned}$$

olarak bulunur.

İkinci olarak eğriyi belirleyen $\mu(s)$ katsayısı için;

$$\begin{aligned} w_{00} &= 1 + \frac{3}{\pi^2} - \frac{9}{4\pi^3}, \quad w_{01} = -\frac{6}{\pi^2} + \frac{27}{4\pi^3}, \\ w_{02} &= \frac{3}{\pi^2} - \frac{27}{4\pi^3}, \quad w_{03} = \frac{9}{4\pi^3} \end{aligned}$$

olarak elde edilir. Buradan

$$\begin{aligned} a_0 &= \alpha_0, a_1 = \alpha_0 + \frac{2\pi}{3}\alpha_1 \\ a_2 &= \alpha_0 + \left(\frac{4\pi}{3}\right)\alpha_1 + \left(\frac{2\pi^2}{3}\right)\alpha_2 \\ a_3 &= \frac{9 - 4\pi^3}{9}\alpha_0 - 2\pi\alpha_1 - \frac{8\pi^3 - 18\pi^2}{9}\alpha_2 \end{aligned}$$

elde edilir. Buradan

$$\mu(s) = \alpha_0 + \alpha_1 s + \frac{\alpha_2}{2}s^2 + \left[-\frac{1}{18}\alpha_0 - \frac{1}{2\pi^2}\alpha_1 - \frac{1}{9}\alpha_2\right]s^3$$

olarak bulunur.

Son olarak eğriyi belirleyen $\delta(s)$ katsayısı için;

$$\begin{aligned} w_{00} &= 1 + \frac{3}{\pi} + \frac{6}{\pi^2} - \frac{3}{4\pi^3}, \\ w_{01} &= -\frac{3}{\pi} - \frac{12}{\pi^2} + \frac{9}{4\pi^3}, \quad w_{02} = \frac{6}{\pi^2} - \frac{9}{4\pi^3}, \\ w_{03} &= \frac{3}{4\pi^3} \end{aligned}$$

olarak elde edilir. Buradan

$$\begin{aligned} a_0 &= \alpha_0, a_1 = \alpha_0 + \frac{2\pi}{3}\alpha_1 \\ a_2 &= \alpha_0 + \left(\frac{4\pi}{3}\right)\alpha_1 + \left(\frac{2\pi^2}{3}\right)\alpha_2 \\ a_3 &= \frac{3 - 4\pi^3}{3}\alpha_0 - \frac{8\pi^3 + 6\pi}{3}\alpha_1 \\ &\quad - \frac{16\pi^3 - 6\pi^2}{3}\alpha_2 \end{aligned}$$

elde edilir. Buradan

$$\delta(s) = \alpha_0 + \alpha_1 s + \frac{\alpha_2}{2}s^2 + \left[-\frac{1}{6}\alpha_0 - \left(\frac{1}{2\pi^2} + \frac{1}{3}\right)\alpha_1 - \frac{2}{3}\alpha_2\right]s^3$$

bulunur.

Hermite polinom yaklaşımı için çalışılan aralıkta

$$\begin{aligned} w_{00} &= P_0(0), w_{01} = 2P_1(0), \\ w_{02} &= -2P_0(0) + 8P_2(0), \\ w_{03} &= -12P_1(0) + 48P_3(0) \end{aligned}$$

olarak hesaplanır. Buradan $(\widetilde{W}_H)^{-1}$ matrisi

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{8P_3(0)} & -\frac{P_0(0)}{8P_3(0)} & -\frac{P_1(0) - 4P_3(0)}{8P_3(0)} & -\frac{P_2(0)}{8P_3(0)} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{8} \\ \frac{1}{48P_3(0)} & -\frac{P_0(0)}{48P_3(0)} & -\frac{P_1(0)}{48P_3(0)} & -\frac{P_2(0)}{48P_3(0)} \end{bmatrix}$$

olmak üzere

$$a_0 = \alpha_0 + \frac{1}{4}\alpha_2$$

$$a_1 = -\frac{P_0(0)}{8P_3(0)}\alpha_0 - \frac{P_1(0) - 4P_3(0)}{8P_3(0)}\alpha_1 - \frac{P_2(0)}{8P_3(0)}\alpha_2$$

$$a_2 = \frac{1}{8}\alpha_2$$

$$a_3 = -\frac{P_0(0)}{48P_3(0)}\alpha_0 - \frac{P_1(0)}{48P_3(0)}\alpha_1 - \frac{P_2(0)}{48P_3(0)}\alpha_2$$

olur. Dolayısıyla yaklaşık çözüm için aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$X(s) = a_0 + 2sa_1 + (4s^2 - 4)a_2 + (8s^3 - 12s)a_3.$$

Hermite polinom yaklaşımı ile eğriyi belirleyen $\lambda(s)$ katsayısı için;

$$w_{00} = P_0(0) = 1, w_{01} = 2P_1(0) = -2,$$

$$w_{02} = -2P_0(0) + 8P_2(0) = 14,$$

$$w_{03} = -12P_1(0) + 48P_3(0) = -36$$

olarak hesaplanır. Bu durumda

$$a_0 = \alpha_0 + \frac{1}{4}\alpha_2,$$

$$a_1 = \frac{1}{8}\alpha_0 + \frac{3}{8}\alpha_1 + \frac{1}{24}\alpha_2,$$

$$a_2 = \frac{1}{8}\alpha_2, a_3 = \frac{1}{48}\alpha_0 - \frac{1}{48}\alpha_1 + \frac{1}{24}\alpha_2$$

olmak üzere

$$\lambda(s) = \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_1 + 2\alpha_2}{6}\right)s^3 + \left(\frac{\alpha_2}{2}\right)s^2$$

$$- \left(\frac{5\alpha_2}{12}\right)s + \frac{4\alpha_0 + 4\alpha_1 - \alpha_2}{4}$$

elde edilir.

İkinci olarak eğriyi belirleyen $\mu(s)$ katsayısı için;

$$w_{00} = P_0(0) = 3, w_{01} = 2P_1(0) = 2,$$

$$w_{02} = -2P_0(0) + 8P_2(0) = -6,$$

$$w_{03} = -12P_1(0) + 48P_3(0) = 24$$

olarak hesaplanır. Bu durumda

$$a_0 = \alpha_0 + \frac{1}{4}\alpha_2,$$

$$a_1 = -\frac{1}{2}\alpha_0 + \frac{1}{3}\alpha_1 + \frac{1}{12}\alpha_2, a_2 = \frac{1}{8}\alpha_2,$$

$$a_3 = -\frac{1}{12}\alpha_0 - \frac{1}{36}\alpha_1 + \frac{1}{72}\alpha_2$$

olmak üzere

$$\mu(s) = \left(\frac{-6\alpha_0 - 2\alpha_1 + \alpha_2}{9}\right)s^3 + \left(\frac{\alpha_2}{2}\right)s^2 + \alpha_1 s$$

$$+ \frac{4\alpha_0 - \alpha_2}{4}$$

elde edilir.

Son olarak eğriyi belirleyen $\delta(s)$ katsayısı için;

$$w_{00} = P_0(0) = 1, w_{01} = 2P_1(0) = 8,$$

$$w_{02} = -2P_0(0) + 8P_2(0) = -18,$$

$$w_{03} = -12P_1(0) + 48P_3(0) = 0$$

olarak hesaplanır. Bu durumda

$$a_0 = \alpha_0 + \frac{1}{4}\alpha_2, a_1 = \frac{1}{8}\alpha_0 + \frac{1}{4}\alpha_2,$$

$$a_2 = \frac{1}{8}\alpha_2, a_3 = -\frac{1}{48}\alpha_0 - \frac{1}{12}\alpha_1 + \frac{1}{24}\alpha_2$$

olmak üzere

$$\delta(s) = \left(\frac{-\alpha_0 - 4\alpha_1 + 2\alpha_2}{6}\right)s^3 + \left(\frac{\alpha_2}{2}\right)s^2$$

$$+ \left(\frac{\alpha_0 + 2\alpha_1}{2}\right)s + \frac{4\alpha_0 - \alpha_2}{4}$$

elde edilir.

Tablo 1. λ için Bernstein polinomuna dayalı elde edilen yaklaşık çözümlerin karşılaştırması

s	$\lambda_{13}(s)$	$\lambda_{15}(s)$	$\lambda_{17}(s)$
0.1	1.000166490068819	1.000166490068963	1.000166490068968
0.3	1.004452004359640	1.004452004361769	1.004452004361757
0.5	1.020148119614551	1.020148119621044	1.020148119621049
0.7	1.053116717893048	1.053116717908712	1.053116717890104
0.9	1.106061157376765	1.106061157441449	1.106061157652404
1.0	1.139584115444995	1.139584116134602	1.139584116135300

Tablo 2. λ için Hermite polinomuna dayalı elde edilen yaklaşık çözümlerin karşılaştırması

s	$\lambda_{13}(s)$	$\lambda_{15}(s)$	$\lambda_{17}(s)$
0.1	1.000166490068815	1.000166490068965	1.000166490068968
0.3	1.004452004359631	1.004452004361769	1.004452004361781
0.5	1.020148119614543	1.020148119621044	1.020148119621076
0.7	1.053116717892449	1.053116717905517	1.053116717905579
0.9	1.106061157382274	1.106061157419871	1.106061157419976
1.0	1.139584115445131	1.139584116134653	1.139584116135332

Tablo 3. Elde edilen yaklaşık çözümler için $R\lambda_N(s)$ karşılaştırması

s	Bernstein Matris Sıralama Yöntemi			Hermite Matris Sıralama Yöntemi		
	$R\lambda_{13}(s)$	$R\lambda_{15}(s)$	$R\lambda_{17}(s)$	$R\lambda_{13}(s)$	$R\lambda_{15}(s)$	$R\lambda_{17}(s)$
0.1	2.03018E-10	9.67670E-13	4.69957E-13	2.02204E-10	6.66134E-13	1.50990E-14
0.3	9.95781E-12	4.72967E-11	4.57957E-11	8.04978E-12	3.23075E-14	1.77636E-15
0.5	3.87558E-11	1.29896E-13	8.78186E-14	3.88272E-11	2.42029E-14	5.77316E-15
0.7	1.15543E-09	2.90085E-10	6.09551E-08	2.91565E-10	4.91607E-13	1.77636E-15
0.9	2.00926E-06	1.10386E-08	3.36753E-07	2.00451E-06	1.46154E-09	2.13672E-10
1.0	2.73688E-05	2.26618E-08	2.52772E-08	2.73634E-05	1.84410E-08	1.21370E-08

Tablo 4. μ için Bernstein polinomuna dayalı elde edilen yaklaşık çözümlerin karşılaştırması

s	$\mu_{13}(s)$	$\mu_{15}(s)$	$\mu_{17}(s)$
0.1	0.9994880476667710	0.9994880476661450	0.9994880476661320
0.3	0.9856463260229130	0.9856463260146350	0.9856463260144630
0.5	0.9321003095201960	0.9321003094966320	0.9321003094961900
0.7	0.8136103905420490	0.8136103905005650	0.8136103904810700
0.9	0.6143911805978874	0.6143911804675874	0.6143911806713882
1.0	0.4846460538433713	0.4846460500525277	0.4846460500124708

Tablo 5. μ için Hermite polinomuna dayalı elde edilen yaklaşık çözümlerin karşılaştırması

s	$\mu_{13}(s)$	$\mu_{15}(s)$	$\mu_{17}(s)$
0.1	0.9994880476667740	0.9994880476661400	0.9994880476661370
0.3	0.9856463260229130	0.9856463260146330	0.9856463260144790
0.5	0.9321003095202050	0.9321003094966370	0.9321003094961840
0.7	0.8136103905415000	0.8136103904973680	0.8136103904965150
0.9	0.6143911806033264	0.6143911804464828	0.6143911804448270
1.0	0.4846460538432779	0.4846460500524022	0.4846460500135315

Tablo 6. Elde edilen yaklaşık çözümler için $R\mu_N(s)$ karşılaştırması

s	Bernstein Matris Sıralama Yöntemi			Hermite Matris Sıralama Yöntemi		
	$R\mu_{13}(s)$	$R\mu_{15}(s)$	$R\mu_{17}(s)$	$R\mu_{13}(s)$	$R\mu_{15}(s)$	$R\mu_{17}(s)$
0.1	8.10360E-10	1.28466E-11	9.09495E-13	8.11464E-10	1.20437E-11	1.42109E-14
0.3	4.27391E-11	3.72680E-11	4.19220E-11	2.94009E-11	5.63105E-13	1.42109E-14
0.5	1.31443E-10	5.50671E-13	1.13243E-13	1.31370E-10	5.40012E-13	1.42109E-14
0.7	5.10354E-10	3.01497E-10	3.92549E-08	9.25679E-10	1.09921E-11	5.68434E-14
0.9	6.02981E-06	4.77932E-08	1.47699E-07	6.03200E-06	5.37485E-08	1.27704E-09
1.0	8.04150E-05	1.30433E-06	1.26919E-07	8.04130E-05	1.29934E-06	6.73749E-08

Tablo 7. δ için Bernstein polinomuna dayalı elde edilen yaklaşık çözümlerin karşılaştırması

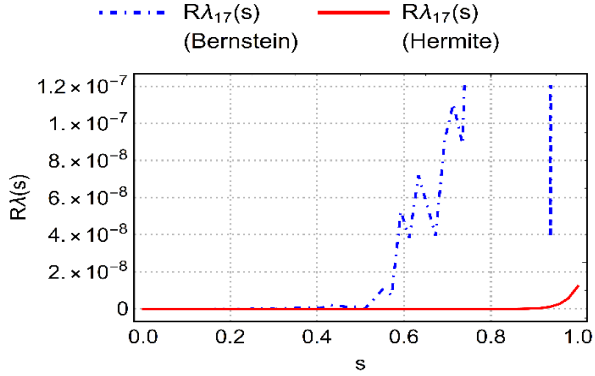
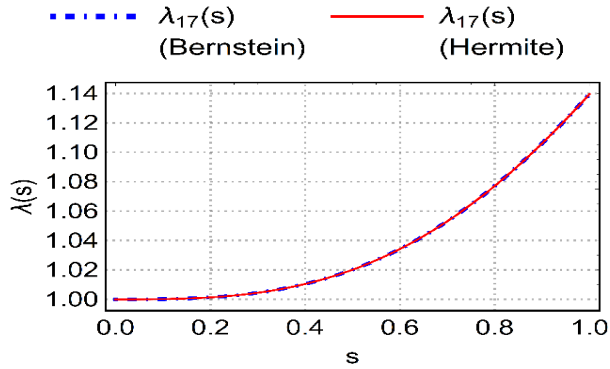
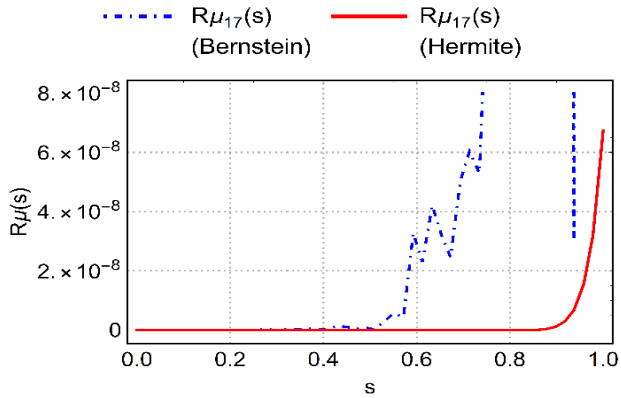
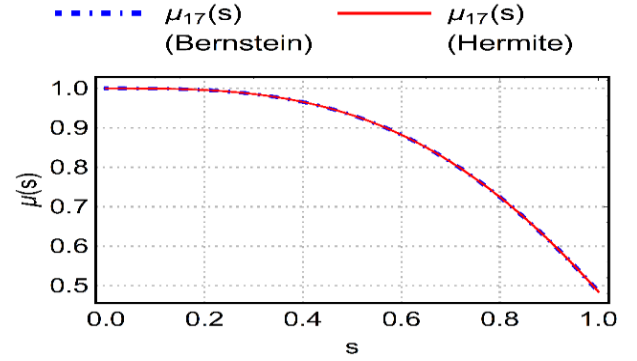
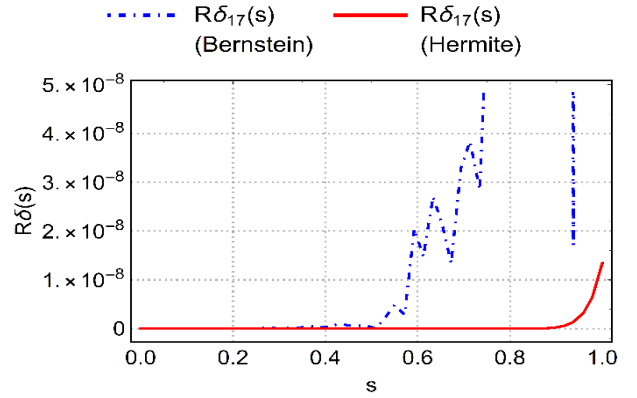
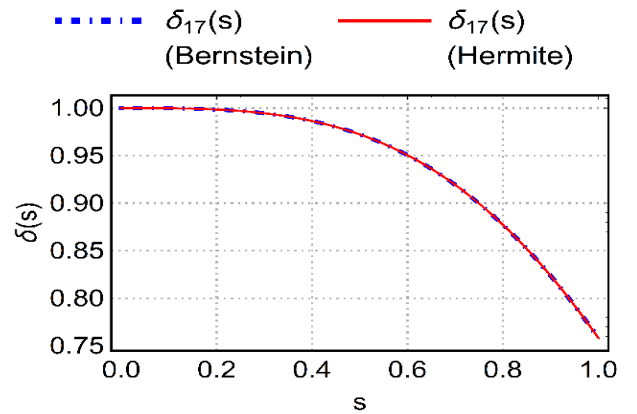
s	$\delta_{13}(s)$	$\delta_{15}(s)$	$\delta_{17}(s)$
0.1	0.9998210246717420	0.9998210246715190	0.9998210246715120
0.3	0.9945475499524850	0.9945475499492460	0.9945475499490990
0.5	0.9723269160326030	0.9723269160223580	0.9723269160219400
0.7	0.9192544538998090	0.9192544538812280	0.9192544538617170
0.9	0.8236221932012510	0.8236221931569603	0.8236221933633030
1.0	0.7582172732955862	0.7582172717522533	0.7582172717231838

Tablo 8. δ için Hermite polinomuna dayalı elde edilen yaklaşık çözümlerin karşılaştırması

s	$\delta_{13}(s)$	$\delta_{15}(s)$	$\delta_{17}(s)$
0.1	0.999821024671739	0.9998210246715220	0.9998210246715130
0.3	0.994547549952478	0.9945475499492510	0.9945475499491170
0.5	0.972326916032599	0.9723269160223710	0.9723269160219460
0.7	0.919254453899229	0.9192544538780470	0.9192544538771680
0.9	0.823622193206711	0.8236221931356650	0.8236221931339450
1.0	0.758217273295540	0.7582172717524069	0.7582172717235805

Tablo 9. Elde edilen yaklaşık çözümler için $R\delta_N(s)$ karşılaştırması

s	Bernstein Matris Sıralama Yöntemi			Hermite Matris Sıralama Yöntemi		
	$R\delta_{13}(s)$	$R\delta_{15}(s)$	$R\delta_{17}(s)$	$R\delta_{13}(s)$	$R\delta_{15}(s)$	$R\delta_{17}(s)$
0.1	2.52591E-10	8.57336E-12	4.38427E-13	2.52514E-10	7.60192E-12	4.72955E-14
0.3	1.99299E-11	2.70088E-11	2.19261E-11	8.04268E-12	2.95430E-13	3.99680E-15
0.5	1.04964E-10	2.23654E-13	2.99760E-14	3.23106E-11	2.36922E-13	2.22045E-16
0.7	1.04443E-09	7.24928E-11	1.86078E-08	2.07932E-10	4.50318E-12	1.22125E-15
0.9	1.24812E-06	1.85438E-08	1.27728E-07	1.25163E-06	2.01511E-08	2.55566E-10
1.0	1.60844E-05	4.68993E-07	2.32415E-08	1.60908E-05	4.70542E-07	1.34622E-08

**Şekil 1.** λ katsayı fonksiyonunun $N=17$ için elde edilen yaklaşık çözümlerinin rezidüel hatalarının karşılaştırması**Şekil 2.** λ katsayı fonksiyonunun $N=17$ için elde edilen yaklaşık çözümlerinin karşılaştırması**Şekil 3.** μ katsayı fonksiyonunun $N=17$ için elde edilen yaklaşık çözümlerinin rezidüel hatalarının karşılaştırması**Şekil 4.** μ katsayı fonksiyonunun $N=17$ için elde edilen yaklaşık çözümlerinin karşılaştırması**Şekil 5.** δ katsayı fonksiyonunun $N=17$ için elde edilen yaklaşık çözümlerinin rezidüel hatalarının karşılaştırması**Şekil 6.** δ katsayı fonksiyonunun $N=17$ için elde edilen yaklaşık çözümlerinin karşılaştırması

4. Tartışma ve Sonuç

Bu makalede öncelikle sabit genişlikli eğriler, eğriyi belirleyen katsayı fonksiyonlarına bağlı üç farklı diferansiyel denklem ile karakterize edilmiştir. Bunun için Frenet benzeri bir diferansiyel denklem sistemi kullanılmıştır. Ardından Hermite ve Bernstein matris sıralama yöntemleri ile bu denklemlerin iki farklı yöntemle yaklaşık çözümleri hesaplanmış ve her bir yöntem için nümerik bir örnek üzerinden hata analizleri yapılmıştır. Buna göre her iki çözüm için de kesme sınırı olan N değeri arttıkça hata miktarının azaldığı gözlemlenmiştir. Elde edilen tablo ve grafiklerden Hermite polinomuna dayalı yaklaşımın daha iyi sonuçlar verdiği yani daha az hata ile sonuca yaklaştığı gözlemlendi. Dolayısıyla Hermite matris sıralama yönteminin bu eğri tipini karakterize eden denklemler için daha uygun bir yöntem olduğu ifade edilebilir. Sabit genişlikli eğri tipinin diferansiyel denklemlerle ifadesi ve bu yaklaşık çözümler bu eğri tipinin uygulamada daha çok tercih edilmesine imkan tanıyacaktır. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda bu eğri tipinin farklı uzaylarda karakterizasyonları elde edilebilir. Farklı uzaylardaki karakterizasyonlar için benzer yöntemlerle yaklaşık çözümler elde edilebilir. Ayrıca sunulan çözüm yöntemleri farklı eğri tiplerinin karakterizasyonları için de kullanılabilir.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK 1002 Hızlı Destek Programı 119F213 numaralı Sabit Genişlikli Eğrilerin Analizi ve Uygulama Kapsamının Ön Araştırması başlıklı proje ile desteklenmektedir. Desteğinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na teşekkür ederiz.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Ball, N. H. 1930. On Ovals. American Mathematical Monthly, 27, 348-353.
- [2] Köse, Ö. 1986. On Space Curves of Constant Breadth. Doğa Turk Journal of Mathematics. 10(1), 11-14.
- [3] Euler, L. 1778-1780. De Curvis Trangularibus. Acta Academica Petropolitana. 3-30.
- [4] Reuleaux, F. 1963. The Kinematics of Machinery. Trans. By Kennedy A.B.W. Dover Pub. New York.
- [5] Mellish, A. P. 1931. Notes of Differential Geometry. Annals of Mathematics, 32, 181-190.

- [6] Struik, D. J. 1931. Differential Geometry in the Large. Bulletin American Mathematical Society. 37, 49-62.
- [7] Martini, H., Montejano-Peimbert, L., Oliveros, D. 2019. Bodies of Constant Width: An Introduction to Convex Geometry with Applications, Springer Nature Switzerland AG.
- [8] Zayas E. E., Cardona S., Jordi L. 2009. Analysis and synthesis of the displacement function of the follower in constant-breadth cam mechanisms. Mechanism and Machine Theory. 44, 1938-1949.
- [9] Shchekotov, M. 2015. Indoor Localization Methods Based on Wi-Fi Lateration and Signal Strength Data Collection. Conference of Open Innovation Association (Fruct). 186-191.
- [10] Tripathi, A., Gupta, H., Dutta, T., Mishra, R., Shukla, K., Jit, S. 2018. Coverage and Connectivity in WSNs: A Survey. Research Issues and Challenges, IEEE Access, 6, 26971-26992.
- [11] Zhu, C., Zheng, C., Shu, L., Han, G. 2012. A Survey on Coverage and Connectivity Issues in Wireless Sensor Networks. Journal Network and Computer Applications. 35, 619-632.
- [12] Kolaei, A., Rakheja, S., Richard M.J. 2014. Effects of Tank Cross-section on Dynamic Fluid Slosh Loads and Roll Stability of a Partly-filled Tank Truck. European Journal of Mechanics B/Fluids 46, 46-58.
- [13] Altunkaya, B., Aksoyak, F. K. 2017. Curves of Constant Breadth According to Darboux frame, Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Series A1, 66(2), 44-52.
- [14] Kocayigit, H., Önder, M. 2013. Space Curves of Constant Breadth in Minkowski 3-space, Annali di Matematica Pura ed Applicata. 192, 805-814.
- [15] Aydın, T. A., Sezer, M. 2018. Hermite Polynomial Approach to Determine Spherical Curves in Euclidean 3-space, New Trends in Mathematical Science, 6(3), 189-199.
- [16] Aydın, T. A., Sezer, M., Kocayigit, H. 2018. Bernstein Polynomials Approach to Determine Timelike Curves of Constant Breadth in Minkowski 3-space. Communication in Mathematical Modeling and Applications. 3 (2), 9-22.
- [17] Işık, O. R., Sezer, M., Güney, Z. 2011. A Rational Approximation Based on Bernstein Polynomials for High Order Initial and Boundary Values Problems, Applied Mathematics and Computation, 217, 9438-9450.
- [18] Bhatti, M. I., Brocken, B. 2007. Solutions of Differential Equations in A Bernstein Polynomial Basis. Journal of Computational and Applied Mathematics. 205, 272-280.

Tıbbi Sakız Yapımı Üzerine Ön Denemeler

Hasan ÖZÇELİK^{*1}  Şeyda KÜNDÜK^{1,2} 

^{1,2}Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 03.03.2020, Kabul / Accepted: 02.12.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Tıbbi sakız,
Fonksiyonel sakız,
Sakız bitkileri,
Etnobotanik,
Damla sakız,
Reçine

Özet: İnsanlık tarihinde ve Türk kültüründe sakızın önemli bir yeri vardır. Günümüzde sakız (çiklet) kullanımı ve üretimi ciddi bir sektörel boyuta ulaşmıştır. Ancak bu sakızların sadece aromasında farklılık bulunmakta, ham maddesi (hamuru) ve mayası aynı kalmaktadır. Ham maddeleri; petrol polimeri olan bazı maddelerden temin edilmektedir. Fonksiyonel özellikleri zayıftır. Geleneksel yöntemlerden ilham alınarak tıbbi amaçlı sakız üretimi 2018-2019 yıllarında laboratuvar ortamında tarafımızdan denendi. Yaklaşık 100 civarında deneme yapıldı ve sonuçları kaydedildi. Başarılı olduğu düşünülen 5 denemenin ürünleri tüketiciye sunulup anket formu doldurtuldu. Etik kurul izni alındı. Ürünlerde duyuşal, kimyasal analizler ve mikrobiyolojik testler yapıldı. Sonuçları memnuniyet vericidir. Sakız üretiminde en önemli sorun; ham maddenin birbirine yapışmaması ve elastikiyetinin zayıflığıdır. Başarısızlığın temel kriteri olarak zerrelere yapışmasının ve çiğnenmeye karşı direncinin zayıflığı görülmüştür. Anketörlerin ekseriyeti ürünleri acı bulmuştur. Ancak kırsal kesimden gelen ve daha önceden doğal sakız çiğnediğini söyleyenler ürüne daha olumlu bakmaktadır. Rengin tüketim açısından çok fazla önemi yoktur, ancak renklendirici katılmadığı halde sakızların rengi beğenilmiştir. Mikrobiyolojik testlerden de olumlu sonuçlar alınmıştır. İnsan sağlığı için mikrobiyolojik herhangi bir olumsuzluk gözlemlenmemiştir. Element analizi sonuçlarında; insan sağlığı için gerekli olan minerallerin ürünlerde zengin olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca makalede Türkiye'nin potansiyel sakız bitkilerinin bir listesi de verilmektedir.

Preliminary Trials on Medical Gum Production

Keywords

Medical Gum,
Functional Gum,
Gum Plants,
Ethnobotany,
Mastic Gum,
Resin

Abstract: There is important place of gum in the human history and Turkish culture. Nowadays, the use and production of gum has been reached a serious industrial size. Chewing gums today have only different flavors but their raw material (dough) remains are same. Raw materials: industrial chewing gums have been supplied from some substances that are petroleum polymer. Their functional properties are poor. Inspired of by traditional methods, the gum production for medical purposes was tested in the laboratory in 2018-2019. Approximately 100 trying have been done, the results were recorded. The products of 5 trials that have been considered successful were presented to the consumer and the questionnaire form has been filled. Sensory, chemical analysis and microbiological tests have been performed on the products. The results are very gratifying. In addition to this, the paper have a list of Türkiye gum plants. The most important problem in the gum production; raw material does not stick together and its elasticity is weak. As the main criteria of success, it is observed that the adhesion of the granules and its resistance against chewing has been provided. The majority of the surveyors found the products are active. But, those who come from the countryside and say that they have already chewed natural gum are more positive look about that product. The color does not matter much in terms of consumption, but the color of the gums have been liked, although the colorant is not added. Positive results have been obtained from microbiological tests. No microbiological negativity was observed for human health. According to the element analysis results; it is understood that the minerals necessary for human health are rich in the gum products.

1. Giriş

Tüketici tercihlerinin belirlenmesi için SDÜ Fen ve Mühendislik Bilimleri Etik Kurulu'ndan 30.10.2019 tarihli ve 42/2 kararı uyarınca etik kurul onayı alınmıştır. Daha sonra rastgele 40 kişiye tadım testi yaptırılmış ve anket formu doldurtulmuştur.

Sakızın ilk kez kim tarafından ve nasıl üretildiği kesin olarak bilinmemekle birlikte 1869 yılında Thomas Adams'ın ürettiği ve aynı yıl patentini aldığı bilinmektedir. Araba lastiği üretip zengin olmayı düşünen Adams, amacına ulaşamayıp sinirlenerek ağacın reçinesini bilinçsizce ağzına atıp çiğneyince damla sakızının lezzetini fark etti. Bunun üzerine lastik üretmeyi bırakıp sakız anlamına gelen 'Çiklet' şirketini kurdu ve zengin oldu [1].

Yapılan araştırmalar damla sakızının çok farklı kullanım alanların önüne sermiştir:

André Thévet ürettiği şaraplara aroma olarak damla sakızı eklemiş, Louis Chevalier merhem olarak, Francesco Piacenza ve Jullien Galland ekmek hamuruna katmış, Johann Wansleben kalp uyarıcısı olarak, Olfert Dapper mide hastalıklarında, Vincenzo Coronelli ağız ve diş sağlığına yönelik damla sakızı kullanmıştır. Ayrıca sakız, Yunan, İtalyan, İngiliz ve Belçika İlaç Listelerinde yer almıştır [2].

Araştırmacılar damla sakızının gastrointestinal sistem bozuklukları, gastrik ülser, ezilme ve incinmeler gibi hastalıklara karşı koruyucu etkisi olduğu için ilaç sanayinin, dondurma ve şekerlemeler gibi yiyeceklere verdikleri tat ve kokudan ötürü de gıda sektörünün başlıca malzemesi olduğunu ifade etmişlerdir [3].

Pinus (çam) türlerinin etnomedikal uygulamaları dünya çapında kullanılmaktadır. Hititler *Pinus strobes*'in kabuklarını haşlayıp ekstraktını ishal ve öksürük ilaçlarında kullansalar da esas olarak kabukları emer ve yaralarda kullanırlardı. Ayrıca ağrılarda ve soğuk algınlığında, idrar söktürücü, kabızlık, bronşit, sedef ve egzama gibi cilt hastalıklarının yanı sıra hemoroit tedavisinde de kullanılmıştır. Türk halk hekimliğinde sıklıkla kullanılan türlerden birisi de *Pinus brutia*'dır. Bu türden elde edilen katranın *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyrogenes*, *Escherichia coli* ve *Candida albicans*'a karşı antimikrobiyal etkileri bulunmaktadır. *Pinus* türleriyle yapılan çalışmalar terpen, flavonoid ve alkaloid içeriklerini ortaya koymaktadır. Yapılan çalışmalarla *Pinus* kozalaklarının uçucu yağ bileşenleri belirlenmiştir. Dişi kozalak uçucu yağı bileşiminin %95,93'ünü monoterpenler, %3,30'unu seskiterpenler oluşturmaktadır. Kozalak uçucu yağını oluşturan bileşikler; %40,7 α -pinen, %28,27 β -pinen, %13,36 δ -3-karen, %0,39 terpinen-4-ol, %2,74 β -karyofilen ve %0,56 α -humunendir. Erkek kozalakta elde edilen uçucu yağın bileşimi ise %93,23'ünü monoterpenler, %2,27 sini ise seskiterpenler oluşturmaktadır. Erkek

kozalak uçucu yağını oluşturan bileşikler; %24,21 α -pinen, %35,18 β -pinen, %11,9 β -mirsen, %11,2 δ -3-karen, %0,21 terpinen-4-ol, %1,85 β -karyofilen ve %0,42 oranıyla α -humunendir. Bu bilgiler ışığında; β -mirsen bileşiği erkek kozalak yağında daha fazla bulunmaktadır [4].

Türkiye'de *Pinus* türlerinden elde edilen ilaçlar çeşitli etnomatik kullanıma sahip olduğu, romatizmal ağrılar ve cilt hastalıkları için antiseptik, tonik, balgam söktürücü olarak kullanıldığı ve antimikrobiyal aktivitelerinin de olduğu belirtilmektedir [5].

Bazı araştırmacılar damla sakızı (*Pistacia lentiscus* var. *chia*) yağı üzerine araştırmalar yapmışlar ve düzenleyici, antiseptik, antibakteriyel, antifungal özellikleri olan oldukça aromatik olmasına rağmen toksik etkiler göstermediğini ortaya koymuşlardır. Son yıllarda yapılan araştırmalar damla sakızı yağının çeşitli kanser tümörlerine karşı potansiyel antiproliferatif özellikler gösterdiğine işaret etmektedir. Deri hastalıklarından kolesterolü azaltmaya, yüksek kan basıncını düşürmeden kalp krizi riskini azaltıcı birçok etkileri olduğu bilinmektedir. Antimikrobiyal, antiinflamatuvar, antioksidan, antiaterojenik ve antiseptik etkileri vardır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) damla sakızının kimyasal içeriğini; doğal polimerler, triterpenler, %20 oksitlenmiş monoterpenler ve seskiterpenler, monoterpen hidrokarbonlar, polifenoller ve fitositorellerden oluştuğunu rapor etmiştir. Sakızın ana polimeri olarak cis-1,4-poly- β -mirsen ve içerisindeki triterpenoidler; tetrasiklik euphane- ve dammarane skeleton tip ve pentasiklik oleanane ve lupane skeleton tiptedir. Masticadienonic asit, trucallol, oleanolic asit, isomasticadienonic asit, 3-o-28-norolean-12-en, 20(S)-3 β -acetoxy-20-hydroxydammar-24-en, 3-oxo-dammara-20(29)-en, (8R)-3-Oxo-8-hydroxy-polypoda-13E,17E,21-triene, 1,4-poly- β -mirsen sakızda izole edilebilen uçucu olmayan diğer ürünlerdir [6].

Sakızın önemli bitki grupları; Anacardiaceae (damla sakızı vb.), Pinaceae (çamlar, göknarlar) ve Asteraceae'dir (Papatyagiller, kenger, sakızotu vb.). Ancak bunların dışında da Anadolu kültüründe çok sayıda bitkiden geleneksel metodlarla sakız imal edilmektedir. Bu kültür giderek unutulmakta ve petrol türevi sakızlar ihtiyacı karşılamaktadır. Bitkilerden elde edilen sakızlar ile petrol türevi sakızlar kullanım amacı açısından birbirlerinden çok farklıdır. Bitkisel kökenli sakızlar doğal özellikli ve tıbbi amaçlıdır. Ancak günümüzdeki ticari sakızlar çene kaslarını güçlendirici, ağız temizleyici gibi özellikleri de haizdir. Anadolu kültürünün bilimsel deneylere ve yayınlara konu edilerek kaybedilmesini önlemek, zamanla sakızın ticarileştirilmesini sağlamak ve sakız bitkilerini endüstri bitkileri haline getirmek bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır. Ayrıca ikinci bir sakız çeşidi ise kültürümüzde 'Yakı sakızı' adı verilen çeşitli hastalıklar için bedene yapılandırılan bitkisel müsilajlı/reçineli karışımlardır.

Doğu Anadolu bölgesinde kenger (*Gundelia tournefortii*) ve Asteraceae (Papatyagiller) familyasının *Scorzonera* spp., *Tragopogon* spp., *Chondrilla juncea* gibi bitkilerinin kökleri erken ilkbaharda kökleri açılarak ve çizilerek sütünün temiz bir yüzeye akması ve birikmesi sağlanır. Sonra biriktirilen sıvı temizlenip suya konur, belirli hacimlerde satılır. Sakız ağacının da gövdeleri çizilerek temiz bir yüzeyde akıntısının akması ve birikmesi sağlanır. Sonra toplanır ve temizlenir. Bu işlemler yerel halkın sakız elde etme yöntemleridir. Bu çalışmada; endüstriyel açıdan konu ele alındı ve üretim denemeleri yapıldı. Denemelerimizin hem çiklet hem de yakı sakızına ilgi duyanlara, özellikle ticari firmalara bir fikir vereceğini ümit ediyoruz.

2. Materyal ve Metot

Çalışmalarımız SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü'ne bağlı Ekolojik Ürünler Laboratuvarı'nda, 2018-2019 yıllarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın materyali sakız amaçlı olarak kullanılacak bitkisel kaynaklı ham maddelerdir. Çam reçinesi, damla sakızı, zeytinyağı, sığla/günlük balsamı ve uçucu yağı, şeker pancarı pekmezi, pancar şekeri, üzüm pekmezi vb. kullanılmıştır. Ürünleri yumuşatmak amacı ile gliserol kullanılmıştır. Yapılan denemelerde hiçbir şekilde ticari sakız mayası kullanılmamıştır. Tüm bitkisel malzemeler kendi imkânlarımızla aktarlardan satın alınarak ya da tarlalarımızdaki ilgili bitkilerden kazıma suretiyle elde edilmişlerdir.

Öncelikle kesme ve yaralama suretiyle çam ağaçlarından reçine elde edilmiştir. Elde edilen reçineler kurutulup öğütülerek ya da taze akmalar direkt olarak kullanılmak suretiyle belirli oranlarda ısıtma kaplarına alınmıştır. Toz hale getirilen reçinelerin içerisine; pekmez, şeker, zeytinyağı, damla sakızı, aspir yağı, pancar pekmezi, sığla balsamı vb. eklenmiş benmari usulü kaynar suda 10-50 dk arasında tutularak sakız ürünleri elde edilmiştir. Kullanılan malzemelerin miktarı ve deneyin yapılışı makalenin Bulgular kısmında belirtilmektedir. 1'er g'lık plastik kalıplara dökülen çiklet tipi sakızlar tüketici tercihinine tabi tutulmuş, anket usulü duyusal analiz yapılmıştır.

Yine SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü, Mikrobiyoloji laboratuvarlarında ürünlerin antibakteriyel özellikleri incelenmiştir.

GÜL Herbaryumu'nda bulunan potansiyel sakız bitki örneklerinin kayıtları çıkarılmış, fotoğrafları çekilmiştir. Böylelikle Türkiye'nin potansiyel sakız bitkilerinin bir envanteri hazırlanmıştır.

2.1. Sakız üretim teknikleri

SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü, Ekolojik Ürünler Laboratuvarı'nda tıbbi sakız üretimine yönelik yapılan denemelerin bir kısmı, metot denemeleri ve denemelerden elde edilen sonuçlar

Tablo 1'de verilmiştir. Deneme metotları tarafımızdan tasarlanmış, orijinal formüllerdir.

2.2. Agar difüzyon tekniği

Sakız örneklerinin antibakteriyel özellikleri kuyucuk difüzyon yöntemiyle test edilmiştir. %0,5'lik agar ile hazırlanmış soft agara pastör pipetleri ile kuyucuk açılmıştır. Açılan bu kuyucuklara 100 mg/ml, 50 mg/ml, 25 mg/ml, 12,5 mg/ml, 6,25 mg/ml derişimlerinde hazırlanan sakız örneklerinden 70'er µl eklenmiştir. Bir gecelik inkübasyonun ardından kuyucuk etrafında oluşan berrak zonlara göre antibakteriyel etki değerlendirilmiştir [7].

Test edilen bakteri suşları için *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Escherichia coli* ATCC 25922, suşları antibakteriyel test için kullanılmıştır. İlgili bakteriler bölümümüzdeki mikrobiyoloji laboratuvarında bulunmaktadır.

2.3. Duyusal analiz

Tüketici tercihlerinin belirlenmesi için SDÜ Fen ve Mühendislik Bilimleri Etik Kurulu'ndan 30.10.2019 tarihli ve 42/2 kararı uyarınca etik kurul onayı alınmıştır. Daha sonra rastgele 40 kişiye tadım testi yaptırılmış ve anket formu doldurtulmuştur.

2.4. Ürünlerde Element Analizi

MAREM (Eğirdir/Isparta) laboratuvarında klasik yöntemlerle ICP cihazı kullanılarak yapılmıştır. Değerler Tablo 3'de belirtilmektedir.

Tablo 5'de verilen bitki listesi ve Bulguların son paragrafı gözlemlerimize dayalı etnobotanik bilgileridir. Tablo 5 hazırlanırken aynı ilden toplanan bitkilerden sadece bir kayıt verilmiş, diğerleri gereksiz görülerek sadece toplayıcı kayıt no'ları belirtilmiştir. Listede sadece sakız hamuru olabilecek potansiyel bitkiler yer almakta, renk ve lezzet için katkı maddesi olabilecekler yer almamaktadır.

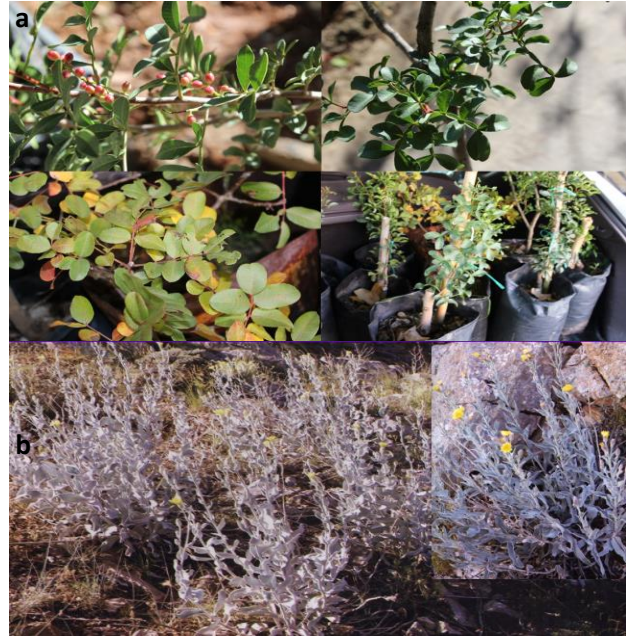
3. Bulgular

Tarafımızdan kurgulanan denemelerin çoğundan olumlu sonuç elde edilememiştir. En büyük zorluk reçinenin istenildiği gibi birleşme göstermemesidir. Reçinenin çok hızlı yandığı gözlenmiş ve sakız yapımında benmari usulü kaynatma ve direk ısı ile temas etmeye göre daha uygun görülmüştür. Ürünlerde reçine kaynaklı acılık gözlenmiştir. Çiğneme sırasında ticari sakızlara (çiklet) göre daha sert bir yapıya sahip oldukları görülmüştür. Üretim sırasında sakızın sert yapısını yumuşatmak için gliserin eklemesi yapılmış, olumlu sonuçlar alınmıştır. Ürünlerin tadına alıştıktan sonra kullanımı daha da kolaylaşmaktadır. Ayrıca ürünler ilk 30 saniye ağızda dağılmaktadır. Ağız içi sıcaklığı ve tükürük salgısı ile dağılan parçalar tekrar birleşerek sakız kıvamına gelmekte, elastikiyeti artmaktadır. Kalıplara dökülmede ve şekil almasında herhangi bir

sıkıntı yaşanmamıştır. Malzemenin tipine göre hamuru oluşmakta, doğal renk almaktadır. Tüm renkleri cezbedicidir. En kolay sakız, sakız ağacı balsamından üretilmektedir (Şekil 1-4).

Tablo 1. Sakız üretim metodları ve sonuçları

No	Deneme Yapılırken İzlenen Yöntemler	Sonuçlar
1	15 g toz çam reçenesi eriyene kadar kısık ateşte ısıtıldı, sonra suya damlatılarak soğutuldu.	Birleşme yok
2	1 g nişasta ve 8 g toz çam reçenesi eriyene kadar kısık ateşte ısıtıldı sonra soğumaya bırakıldı.	Birleşme yok
12	Suya 10 g buğday nişastası eklenip kaynayınca içine 30 g toz çam reçenesi eklenip bir süre sonra soğumaya alındı.	Birleşme yok
13	10 g toz çam reçenesi ayçiçeği yağında 5 dk kaynatıldı.	Birleşme yok
14	Beyşehir çöveni (<i>Gypsophila arrostii</i> var. <i>nebulosa</i>) köklerinin tozu eklenip kaynayınca içine 30 g toz çam reçenesi eklenip bir süre sonra soğumaya alındı.	Birleşme yok
18	Kaynayan suya 30 g toz çam reçenesi eklendi. Kaynamaya başlayınca zeytinyağı eklenerek kaynatıldıktan sonra soğumaya alındı.	Sakız kıvamında
19	Kaynayan suya 20 g toz çam reçine ve günlük toz karışımı eklenerek kaynatılmaya alındı. Reçine eriyince zeytinyağı eklenip kaynatıldı.	Sakız kıvamında
25	Kap içerisindeki 15 g toz çam reçine ve günlük direk ocağa alındı. Erime başlayınca zeytinyağı ve badem reçenesi eklenerek kaynatıldı.	Birleşme yok
33	Kaba alınan 15 g toz çam reçenesi, zeytinyağı ve gliserin iyice karıştırıldıktan sonra benmari usulü ısıtıldı.	Sakız kıvamında
38	Kap içerisinde 14 g toz çam reçenesi, yağ ve gliserin iyice karıştırılıp benmari usulü ısıtıldıktan sonra içerisine damla sakızı eklenip benmari usulü kaynatıldı.	Sakız kıvamında
39	Kap içerisinde pekmez, 15 g toz çam reçenesi, zeytinyağı ve gliserin iyice karıştırılıp benmari usulü ısıtıldıktan sonra homojen bir kıvama gelinceye kadar kaynatıldı.	Sakız kıvamında
41	Kap içerisinde 15 g toz çam reçenesi, zeytinyağı, aspir (<i>Carthamus tinctorius</i>) tohumu yağı ve gliserin iyice karıştırılıp benmari usulü ısıtıldı.	Sakız kıvamında
45	Kap içerisinde 14g toz çam reçenesi, zeytinyağı, aspir yağı, pancar pekmezi ve gliserin iyice karıştırılıp benmari usulü ısıtıldıktan sonra içerisine damla sakız eklenip kaynatıldı.	Sakız kıvamında



Şekil 1. a) *Pistacia lentiscus* fidanları: yabani (*P. lentiscus* meyveli hali) ve aşılı (yabani formuna aşılansmış kültür formu (*P. lentiscus* var. *chia*; 3 adet küçük tüplerde) (orijinal). **b)** *Scorzonera tomentosa* (yakı sakızı) bitkilerinden bir görünüş (orijinal)



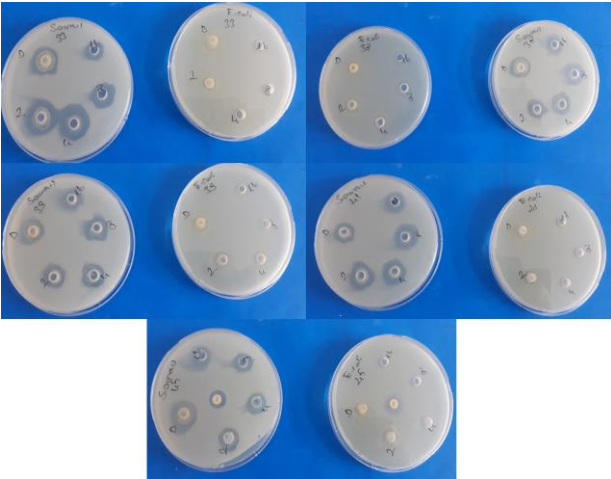
Şekil 2. a) *Pinus brutia*'dan (Kızılçam) toplanmış reçine ve öğütülerek elde edilen tozu. **b)** *Pistacia lentiscus* var. *chia* (sakız ağacı)'nın balsamı (damla sakızı) (orijinal)



Şekil 3. SDÜ Biyoloji Bölümü, Ekolojik Ürünler Laboratuvarı'nda bazı sakız örneklerinin üretim aşaması (orijinal)

Tablo 2. Sakız örneklerinin test edilen bakteri suşlarına karşı antibakteriyel etkisi (Zon çapları mm olarak verilmiştir)

Ortam	100 g/ml ort. (mm)		50 mg/ml ort. (mm)		25 mg/ml ort. (mm)		12,5 mg/ml ort. (mm)		6,25 mg/ml ort. (mm)	
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
Sakız No: 33	20	-	13	---	12	-	11,8	---	10	---
Sakız No: 38	15	-	13	---	13	-	12	---	10	---
Sakız No: 39	13	-	12	---	12	-	11	---	10	---
Sakız No: 41	15	-	12	---	12	-	11	---	10	---
Sakız No: 45	15	-	13	---	12	-	11	---	10	---

**Şekil 4.** SDÜ Biyoloji Bölümü, Ekolojik Ürünler Laboratuvarı'nda bazı sakız örneklerinin kalıplanma safhası (orijinal)**Şekil 6.** Anket çalışması için hazırlanmış sakız örnekleri (orijinal)**Şekil 5.** Agar difüzyon tekniği ile antibakteriyel analiz çalışması (orijinal)

Agar difüzyon tekniği çalışma da *S. aureus*'ta antibakteriyel etki gözlemlenirken, *E. coli*'de herhangi bir antibakteriyel etki gözlenmemiştir.

Ürünler tüketici tercihine sunulmuştur. Ankete katılanların % 60'ını kadınlar, %40'ını ise erkekler oluşturmuştur. Katılımcıların yaş ortalamasının 20-30 yaş aralığında olduğu gözlenmiştir. Ayrıca katılımcıların %80'ini şehirde yaşayan kişiler olmaktadır.

Katılımcılar genel olarak geleneksel halk hekimliği ile günümüz tıbbını birlikte kullanmaya eğilimli olduğu gözlenmiştir. En ilginç sonuçlardan birisi ise geleneksel halk hekimliğine yönelik uygulamaları genellikle kulaktan dolma bilgilerle yapma eğiliminde olmalarıdır.

Katılımcıların denedikleri sakız ürünlerine ait anket sonuçları tablo 4'de verilmiştir.

GUL Herbaryumu'ndaki (SDÜ, Isparta) sakız amaçlı kullanılacak bitkiler ve arazi kayıt bilgileri Tablo 5'te ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 3. Ürünlerde yapılan element analizi sonuçları

Örnek	Tip	P (%)	K (%)	Ca (%)	Mg (%)	Fe (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)	B (mg/kg)
Y20 33	rep	0.006	0.026	<0.000	0.015	98.658	4.975	2.365	11.81	2.762
Y20 38	rep	0.004	0.047	0.01	0.018	116.216	4.464	3.942	30.024	13.94
Y20 39	rep	0.005	0.762	0.031	0.011	121.456	3.906	4.384	8.568	2.44
Y20 40	rep	0.003	0.042	<0.000	0.014	97.159	1.571	5.468	10.634	10.336
Y20 41	rep	0.004	0.045	<0.000	0.016	108.023	1.537	3.742	16.117	14.874
Y20 42	rep	0.005	0.083	0.118	0.044	99.196	5.997	3.767	12.955	12.14
Y20 43	rep	0.003	1.053	<0.000	0.004	63.959	0.355	2.338	8.192	1.817
Y20 44	rep	0.004	0.045	0.008	0.018	96.793	1.096	2.975	7.782	15.478
Y20 45	rep	0.002	0.554	<0.000	0.007	81.272	2.182	2.964	7.732	1.38
Y20 47	rep	0.013	0.17	<0.000	0.017	90.198	1.563	3.599	13.673	16.127

Tablo 4. Ankete katılanların 5 sakız ürününü değerlendirme sonuçları

Denenen Ürün	Değerlendirme Soruları ve Değerlendirilme Yüzdesi	Çok Kötü (1)	Kötü (2)	Orta (3)	İyi (4)	Çok İyi (5)
33 No'lu Ürün	Çiğneme sertliği yumuşaklığına göre	%5	%5	%60	%30	%0
	Tat ve kıvamına göre	%15	%20	%40	%15	%10
	Rengine göre	%5	%5	%40	%45	%5
38 No'lu Ürün	Kokusuna göre	%5	%15	%30	%30	%20
	Çiğneme sertliği/yumuşaklığına göre	%0	%10	%35	%50	%5
	Tat ve kıvamına göre	%15	%5	%25	%50	%5
39 No'lu Ürün	Rengine göre	%5	%5	%45	%40	%5
	Kokusuna göre	%15	%0	%25	%45	%15
	Çiğneme sertliği/yumuşaklığına göre	%10	%25	%40	%10	%5
41 No'lu Ürün	Tat ve kıvamına göre	%20	%25	%45	%0	%10
	Rengine göre	%10	%15	%40	%25	%10
	Kokusuna göre	%15	%25	%40	%10	%10
44 No'lu Ürün	Çiğneme sertliği veya yumuşaklığına göre	%5	%15	%40	%35	%5
	Denenen ürünün tat ve kıvamına göre değerlendirilme yüzdesi	%5	%25	%45	%25	%0
	Rengine göre değerlendirilme yüzdesi	%5	%5	%45	%35	%10
45 No'lu Ürün	Kokusuna göre değerlendirilme yüzdesi	%5	%5	%55	%35	%0
	Çiğneme sertliği/ yumuşaklığına göre	%0	%20	%60	%15	%5
	Tat ve kıvamına göre	%10	%10	%55	%20	%5
	Rengine göre	%5	%15	%55	%10	%15
	Kokusuna göre	%10	%10	%45	%30	%5

Tablo 5. Tıbbi sakız hamuru üretimine yönelik potansiyel bazı türlerin arazi kayıtları ve lokaliteleri (Taksonlar alfabetik sıra ile dizilmiştir)

Bitki Türü	Toplayıcı ve Kayıt Numarası	Lokalite ve Habitatı
<i>Abies cilicica</i> (Ant. & Kotsch.) Carr. subsp. <i>isaurica</i> Coode & Cullen	Özçelik 11606	C3, Antalya, Manavgat, Köprülü Kanyon Milli Parkı, Delisarnıç civarı, 1100-1500 m rakımda, yıl: 2004
	Özçelik 14312	C3, Isparta, Dedegül Dağı, orman, 1850 m rakımda, 2014.
	Gözlem	C3, Antalya, İbradı, şehre 20 km, 1800 m rakımda, Yıl: 2020
<i>Acanthus dioscoridis</i> L.	M. Çetinkaya 384	C3, Isparta-Eğirdir, A. Gökdere, arboretum sahası, orman, 300-350 m rakımda, yıl: 1993
	Özçelik 3159	B9, Bitlis, Süphan dağı etekleri, step ve mezarlık kenarı, 1900 m rakımda, yıl: 1993
<i>Acanthus hirsutus</i> Boiss.	Ş. Öztürk 255	C3, Isparta; Aksu, Ağlıköy-Yılanlı köyleri arası, orman parkı civarı, ormanı kenarı ve çalılık, 1200 m rakımda, yıl: 1995
<i>Astragalus aureus</i> Willd.	Özçelik 207, 861, 2209	B9, Van, Erek dağı, step, 2000 m rakımda, yıl: 1986-1987
<i>Astragalus barbatus</i> Lam.	Özçelik 1578	
<i>Astragalus cylindraceus</i> DC.	Özçelik 214	
<i>Astragalus lagurus</i> Willd.	Özçelik 373, 469, 786, 838, 892, 1896	
<i>Astragalus microcephalus</i> Willd.	Özçelik 467, 480, 785	
<i>Astragalus odoratus</i> Lam.	Özçelik 397	
<i>Astragalus ovatus</i> DC.	Özçelik 2221, 1898	B9, Van, Bahçesaray, Kavuşşahap Dağları, step, 2300 m rakımda, yıl: 1988
<i>Astragalus</i> L. spp.	Özçelik 11714, 7208	C3, Antalya, Manavgat, Köprülü Kanyon M. Parkı, orman altı, 300 m rakımda, yıl: 2004.
<i>Chondrilla juncea</i> L.	Özçelik 1259, 2032	B9, Van, Van Kalesi, kayalık yerler, 1720 m rakımda, yıl: 1986
	Ş. Öztürk 515	C3, Isparta- Yenişarbademli yolu, orman altları, 1300 m rakımda, yıl: 1995
	Özçelik 8934	C3, Isparta-Eğirdir, arboretum sahası, çam ormanı ve altı, 250 m, yıl: 2000
<i>Crepis alpestris</i> (Jacq.) Tausch.	İ. Uysal 903, 786	A1, Çanakkale, Gelibolu Milli Parkı, orman altı, 100-600 m rakımda, yıl: 1995
	C. Yarcı 239	A1, Edirne, 0-100 m rakımda, yıl: 1997
<i>Crepis amanica</i> Bobcook	Ş. Öztürk 389	C3, Isparta-Aksu, Sorgun yaylası, maki, 1300 m rakımda, yıl: 1995
<i>Crepis hakkarica</i> Lomond	Behçet 3288	B9, Bitlis, Süphan dağı, step, yıl: 1986
<i>Crepis macropus</i> Boiss. & Heldr.	İ. Uysal 377-b	A1, Çanakkale, Gelibolu Milli Parkı, orman altı, 100-600 m rakımda, yıl: 1995

<i>Crepis reuterena</i> Boiss.	Korkmaz 279	C3, Isparta-Sütçüler, girişte 10 km, koruluk alan, 1150-1500 m rakımda, yıl: 1996
	Öztürk 7171	C3, Isparta-Aksu, Dedegül Dağı, Milli Park civarı, orman altları, 1600 m rakımda, yıl: 1995
	M. Çetinkaya 442-444; 84, 15, 343, 96, 403	C3, Isparta-Eğirdir, A. Gökdere, arboretum sahası, orman, 300-350 m rakımda, yıl: 1993
<i>Gundelia tournefortii</i> L.	Gözlem	Doğu Anadolu bölgesinden başlayıp Konya'ya kadar yayılış gösterir
<i>Lactuca intricata</i> Boiss.	Ş. Öztürk 697	C3, Isparta-Aksu, ormanı kenarı, 1400 m rakımda, yıl: 1995
<i>Lactuca saligna</i> L.	Korkmaz 519	C3, Isparta-Sütçüler, Yazılı Kanyon, tepe yamaçları, 1050 m rakımda, yıl: 1996
<i>Lactuca serriola</i> L.	Özçelik 1030	B9, Van, Ereğ Dağı, step, 1800 m rakımda, yıl: 1996
<i>Pinus brutia</i> Ten.	A. İnce 103	B4, Ankara, Gazi Üniv. Kampüsü, 850 m rakımda, yıl: 1990
	M. Çetinkaya 278	C3, Isparta; Eğirdir, A. Gökdere, arboretum sahası, orman, 300-350 m rakımda, yıl: 1993
<i>Pinus nigra</i> Arn. subsp. <i>pallasiana</i> (Lamb.) Holmböe	Özçelik 10684, 10890, 10895	C3, Isparta, Sütçüler, Sanlı Yaylası, orman, 1800 m rakımda, yıl: 2004
<i>Pinus sylvestris</i> L.	A. İnce 59	B4, Ankara, Gazi Üniv. Kampüsü, 850 m rakımda, yıl: 1990
<i>Pistacia eurycarpa</i> Yalt.	Özçelik 2571, 9871	C9, Siirt, Aydınlar (Tillo), İbrahim Hakkı Hz. Türbesi civarı, korunmuş alanlar, 800 m rakımda, yıl: 1988
	Gözlem	B9, Van, Gevaş, Akdamar adası, 1750 m rakımda, yıl: 1992
<i>Pistacia terebinthus</i> L. subsp. <i>palaestina</i> (Boiss.) Engler	Ş. Öztürk 719	C3, Isparta-Aksu, dere kenarı, 1300-1400 m rakımda, yıl: 1995-1996
	Korkmaz 922-984	C3, Antalya, Köprülü Kanyon Milli Parkı, 250 m rakımda, yıl: 2003
<i>Pistacia terebinthus</i> L. subsp. <i>terebinthus</i>	Özçelik 10472	
	Özçelik 14049, 14737	C3, Burdur-Fethiye yolu, Suludere civarı, maki, 913 m rakımda, yıl: 2014
<i>Scariola acanthifolia</i> (Willd.) Sojak	Özçelik 9997, 9998	B4, Karaman, Ermenek civarı, şehir mezarlığı, 1260 m rakımda, yıl: 2019
	Korkmaz 933	C3, Isparta- Sütçüler, orman altı ve açıklıkları, 1350-1600 m rakımda, yıl: 1996
<i>Scariola orientalis</i> (Boiss.) Sojak	Özçelik 1148	B9, Van, Ereğ Dağı, kaya açıkları, 2300 m rakımda, yıl: 1986
<i>Scariola viminea</i> (L.) FW. Schmidt	Korkmaz 817, 1991	C3, Isparta-Sütçüler, Karadiken köyü, kayalık yerler, 1200 m rakımda, yıl: 1996
<i>Scorzonera latifolia</i> (Fisch. & Mey.) DC.	Özçelik 395, 403, 849	
<i>Scorzonera phaeopappa</i> (Boiss.) Boiss	Özçelik 634b	B9, Van, Ereğ Dağı, kayalıklar, 2500 m rakımda, yıl: 1986-1987
<i>Scorzonera rigida</i> Aucher	Özçelik 826, 842-b	
<i>Scorzonera semicana</i> Aucher	Özçelik 634a	
<i>Scorzonera tomentosa</i> L.	Özçelik 842-a	
<i>Sonchus asper</i> (L.) Hill.	Özçelik 105	
<i>Taraxacum androssovii</i> Schischkin	Ş. Öztürk 64	C3, Isparta-Aksu, Koçular köyü, ormanı altları 1400 m rakımda, yıl: 1995
	Ş. Öztürk 35	
<i>Taraxacum bithynicum</i> DC.	İ. Uysal 342-334	A1, Çanakkale, Gelibolu Milli Parkı, orman altı, 100-600 m rakımda, yıl: 1995
	İ. Uysal 821	A1, Çanakkale, Gelibolu Milli Parkı, orman altı, 100-600 m rakımda, yıl: 1995
<i>Taraxacum buttleri</i> van Soest	Ş. Öztürk 7153	C3, Isparta-Aksu, Dedegül Dağı, alpinik step, 2400-2800 m rakımda, yıl: 1995
<i>Taraxacum farinosum</i> Hausskn. & Bornm.	Ş. Öztürk 374	C3, Isparta-Aksu, Sorgun yaylası, step, 1400 m rakımda, yıl: 1995
<i>Taraxacum graecum</i> Dahlst	M. Çetinkaya 25	
<i>Taraxacum montanum</i> (CA. Meyer) DC.	Özçelik 1114	
<i>Taraxacum purpueitiatum</i> van Soest	Özçelik 309	B9, Van, Ereğ Dağı, 1720-2800 m rakımda, yıl: 1986-1989
<i>Taraxacum revertens</i> G. Hagl	Özçelik 1779	
<i>Taraxacum scaturiginosum</i> G.Hagl.	İ. Uysal 997, 1037, 1143	A1, Çanakkale, Gelibolu Milli Parkı, orman altı, 100-600 m rakımda, yıl: 1995
	Özçelik 2311	B9, Van, Van Kalesi, kayalıklar, 1720 m rakımda, yıl: 1995

		1991
	İ. Uysal 29-19	A1, Çanakkale, Gelibolu Milli Parkı, orman altı, 100-600 m rakımda, yıl: 1995
	C. Yarcı 32-b, 665-435, 683-426, 711-240-732	A1, Edirne, 0-100 m rakımda, yıl: 1997
Taraxacum syricum Boiss.	Özçelik 6920	C3, Isparta-Aksu, orman, 1400 m rakımda, yıl: 1994
	Özçelik 6311	B9, Van-Gevaş, Akdamar adası, step, 200 m rakımda, yıl: 1993
Tragopogon longirostris Sch. Bip.	Özçelik 2207	C9, Siirt, Aydınlar, Türbe civarı, 900 m rakımda, Yıl: 1988
Tragopogon L. spp.	Özçelik 24	B9, Van, Van Kalesi, step, 1750 m rakımda, yıl: 1987
Triticum aestivum L.	Kültür	C3, Antalya, Akseki yöresinde yetiştirilen ekmeçlik buğday çeşidi

Tablo 5'ten anlaşıldığına göre; Tıbbi sakız hamuru üretimine yönelik potansiyel türlerin ülkemizin her tarafında bulunabileceği, ancak Doğu Anadolu bölgemizin ağırlıkta olduğu görülmektedir. *Pistacia lentiscus*, *P. terebinthus* Akdeniz bölgemizde, *P. khinjuk* Siirt ve Van illerimizde yetiştiği görülmektedir. Bu bitkilerin sakızı sakız hamuruna direkt katılabileceği gibi *P. lentiscus*'a anaç da olabilirler. Diğer bir sakız bitkisi *Gundelia tournefortii* ise esasen Doğu Anadolu menşelidir. *Astragalus* türleri özellikle dikenli türleri Doğu Anadolu'da bol rezerve sahiptir. Bu bitkiler topraktan çıkarılır, otsu kısmı yakılır, 2-3 gün sonra kalan gövde ve kalın kökleri ezilerek içindeki hülasa elde edilir. Reçine elde edilen *Pinus* türleri ise ülkemizin her tarafında bulunmaktadır. Ağırlıklı olarak Karadeniz dağlarında *P. sylvestris*'ten elde edilmektedir. Akdeniz bölgemizde yörükler hem çam türlerinden (çam sakızı) hem de göknar (*Abies cilicica*) ağaçlarından sakız (iledin sakızı) üretmektedirler. Yakı sakızı adıyla bilinen iri cüsseli *Scorzonera* türleri (*S. tomentosa*, *S. latifolia*) Doğu Anadolu; yumrulu, kısa boylu olanlar ise Türkiye genelinde yayılış göstermekte; yemlik veya tekesakalı adıyla bilinmektedirler. *Tragopogon* türleri de *Scorzonera* türleri gibi bilinmekte ve yararlanılmaktadır. *Scorzonera*, *Tragopogon*, *Gundelia tournefortii* ve *P. lentiscus*'dan sakız direkt elde edilebilirken *Abies* ve *Pinus* türlerinden kaynatma yoluyla geleneksel sakız elde edilmektedir. En çok potansiyel ise çam türlerindedir. Buğday sakızı ise ekin hasadından yaklaşık bir hafta önce başaklar toplanır, daneler açığa çıkarılır. Ağızda çiğnenerek buğdayın kepeği uzaklaştırılır. Böylelikle buğday sakızı elde edilir. Katkı istemez. Beyaz renkli ve diğer sakızların aksine çiğnenebilir yumuşaklıktadır. Toros köylüleri bu yöntemi yüzyıllardır kullanmaktadırlar.

4. Tartışma ve Sonuç

Yapılan literatür taramasında sakız mayası kullanılmadan sakız yapıldığına yönelik etnobotanik bilgiye rastlansa da herhangi bir yöntemle rastlanmamıştır [1-6, 9-16]. Sakız hamuru bitkileri ilk kez bu çalışmada listelenmiş, denemeler ilk kez yapılmıştır.

Ticari sakızlarda yapışkan özelliği ksantham gum, myvacet ve triacetin, B.H.A, P.V.A ve G.S.M adı verilen

petrol ürünü malzemeler vb. kimyasallar ile sağlanmaktadır. Organik sakızlarda yapışkanlık zayıftır.

Ürünlerimiz ilk 30 saniyede ağızda dağılsa da sonrasında birleşme sağlamaktadır. Bu arada kullanıcının biraz sabırlı olması önerilir. Ticari çikletler gibi yumuşak olmasa da sert bir sakız kıvamını alabilmektedir. Yaptığımız tüm denemeler ışığında; ürünlerimizin sakız mayası kullanılmadığı sürece ticari çiklet yumuşaklığına erişilemeyeceği sonucuna varılmıştır. Bu durum çiklette önemlidir, ancak yakı olarak kullanılacaksa negatif bir özellik sayılmaz. Yapılan tüm denemelerin sonucunda elde edilen ürünler yakı sakızı amaçlı kullanılabilir. Temiz bir bez üzerine yaklaşık 1-3 mm kalınlıkta yayılarak soğumaya bırakılır ve kilitli plastik poşetlerde ambalajlanarak depolanır. Kullanılırken bez tarafı dışa gelecek şekilde hastanın bedenine ısıtılarak yapıştırılır.

Yapılan element analiz sonuçları kabul edilebilir sınırlar içerisinde bulunmuştur. pH dengeleyici ve kan basıncını düzenleyen potasyum oranları düşük çıkarken; demir elementi oranları yüksek bulunmuştur. Demir elementinin dışında sırayla çinko ve bor elementleri de yüksek çıkmıştır. Çinko elementi vücut bağışıklığını arttırmaya yardımcıdır. Ayrıca stres ile mücadeleye yardımcı olan antioksidan bir ajandır. Hormonların dengelenmesine yardımcı olmaktadır. Bor elementi; kalsiyum, bakır, magnezyum, azot, glikoz gibi yaşam sürecinde önemli olan pek çok bileşenin kullanılması ve metabolizmasında etkili olabilmektedir [8].

Sakız, en çok tüketilen ürünler arasındadır. Osmanlı saraylarında kadınlar sakız kullanımından faydalanmada ve bu kullanım kültürünün topluma yayılmasında öncülük etmişlerdir [8]. Sakız, erkeklerden ziyade kadınlar açısından önemli bir tüketim malzemesidir. Erkekler ya konuyu umursamamakta ya da toplumsal baskıdan dolayı kullanmaktan çekinmektedir. Bu nedenle toplumda saygınlığı fazla olan kadınların sakız kullanımında öncülük etmesi gerekir.

Sentetik çikletlerin tıbbi herhangi bir faydasından bahsedilememekte, hatta zararlı bile olabilmektedir. Ancak bu sakızların albenisi daha tıbbi sakızlardan

daha fazladır. Şekerli ve şekersiz olmak üzere iki çeşidi bulunmaktadır.

Halen Türkiye’de kenger sakızı, yakı sakızı, çam sakızı vs. üretiminde konar-göçer kültürüne sahip olan halkın önemli tecrübeleri bulunmaktadır. Bu kültür kaybolmak üzeredir. Endüstriye kazandırılması gerekir.

Sakızın sert yapıda olması çene kaslarını kuvvetlendirmekte, ağız dezenfekte etmekte ve kötü kokusunu gidermektedir. Adeta bir gargara görevi yapmaktadır. Bu sonuçlara ulaşmak amaçlarımız arasındadır. Üstelik uzun süreli kullanımda ağız içi enfeksiyon ve intihapları gerilettiği anlaşılmıştır.

Yapılan anket sonuçları iyi çiğnenebilirlik sonucunun % 50 beğeni ile damla sakızlı içeriğe sahip olan üründe olduğunu göstermiştir. Katılımcılar denetlenen ürünleri renk ve koku olarak çok beğenseler de tatlarını fazlasıyla acı bulmuşlardır. Ticari çikletlere alışık olmaları da bu durumu fazlasıyla etkilemiştir. Bildikleri çikletlere oranla sert olduğunu dile getirmişlerdir.

Damla sakızı, Kenger sakızı, Yakı sakızı direkt çiğnenerek sakıza dönüştürebileceği gibi %30’u geçmeyecek şekilde içine katkı maddesi de eklenebilir. %10’u geçmemesi halinde katkı maddeleri pek etkili olmaz. Tavsiye edilen oran %10 katkılı ya da sade olmalıdır. Sakızlar uzun süre çiğnenildiği için kullanılmadığı süre içinde su içinde tutulmalıdır. Kenger ve damla sakızları saf ise suda bozulmaz, biraz sertleşirler. Katkı maddesi arttıkça şişme ve dağılma artar. Çünkü farklı malzemelerin su emerek şişme özellikleri farklıdır. Tüm sakızlar şekerleme gıda ürünlerinde kullanılabilir. Renkleri diğer sakız ham maddesi olan bitkisel katkı maddeleri ile istenilen renge çevrilebilir.

Deneme sayısı yaklaşık 100 olmakla beraber 46’sının sonuçları bu makale belirtilmektedir. Bunlardan 38 no.lu deneme en iyi sonucu vermiştir. Bunu 30, 33, 41 ve 45 no.lu denemeler izlemektedir. Bu denemeler önümüzdeki yıllarda geliştirilmeye çalışılacaktır.

Çöven kökü/tozu zehirli bir malzemedir. Helvaya gevreklik kazandırmak için özsuyu katılır. Bu özellik helvada istenirken sakızda istenmemektedir. Çünkü malzemenin elastikiyetine negatif etki yapmıştır. Ancak tıbbi önemi büyüktür. Zehirli bitkilerin tıbbi amaçlı sakızlara katılmaması önerilir. Bu bitkiler yerine aromatik bitkiler, uçucu yağlar ve renklendiriciler katkı maddesi amaçlı olarak kullanılmalıdır. Zaten sakızların renklerinde sıkıntı yoktur. Tüm renkler beğenilmektedir.

Ticari sakızlar için formülasyonlar vardır. Denemelerimiz herhangi bir hazır formüle dayanmadan; deneme yanılma yöntemiyle tarafımızdan oluşturulmuştur. Bundan sonra

formülasyon safhasına geçilecek çalışmalara ihtiyaç vardır. Ürünlerin ticari değeri yüksektir. Gürcistan’a Hopa’dan çam sakızı ihraç edilmektedir. Ürünlerimizi satın almak isteyen ticari firmalar ortaya çıkmıştır. Ürettiğimiz sakızlarda markalaşmaya gidilebilir. Böylelikle kırsal kalkınmaya bir katkı sağlanabilir. Tablo 5’te belirtilen bitkilerin üretilmesi ya da biyolojik çeşitliliği riske sokmadan doğadan toplatılması halinde kırsal kalkınmaya katkı sağlayacağı açıktır. Bu sakızlar biyolojik savaş araçları olarak düşünülen mutant virüs enfeksiyonlarına karşı da bir tedbir olabilir. Devletimizin bu denemeleri ve tecrübeleri tarımda teşvikler arasına koyacağını tahmin ediyoruz. Denemeler ilk olmasına rağmen ümit var sonuçlar vermiştir. Uygulamanın yaygınlaşması halinde ihracatımız artacak, doğal floramızdan yararlanma, buna paralel olarak istihdam da artacaktır.

Sonuç olarak; üretim denemelerimiz bir ilktir. Ürünler tıbbi amaçlı fonksiyonel gıdalardır. Türkiye’nin biyoçeşitliliğinden ve etnobotanik kültüründen yararlanmak için bir araçtır. Günden güne önemi yükselen bir değerdir. Ancak seri üretim için daha fazla çalışma yapılması gerekir.

Teşekkür

Bu çalışma, ikinci yazar tarafından hazırlanan ‘Tıbbi Sakız Yapımı’ konulu Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü’nce kabul edilen Yüksek Lisans Tezi’nin bir kısmıdır.

Mikrobiyal testlerin yapılmasında laboratuvarı kullanmamıza izin veren Doç. Dr. Seyhan Ulusoy’a ve testlerin uygulanmasına yardımcı olan doktorant Halime Çevikbaş’a; kimyasal analizlerin yapılmasında yardımcı olan Murat Cansu’ya ve MAREM Md. (Eğirdir)’e ve GUL Herbaryumu’na ilgili bitkileri hediye eden tüm botanikçilere içtenlikle teşekkür ederiz.

Etik Beyanı/Declaration of Ethical Code

Bu çalışmada, “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin “Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler” başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Tüketici tercihlerinin belirlenmesi için SDÜ Fen ve Mühendislik Bilimleri Etik Kurulu’ndan 30.10.2009 tarihli ve 42/2 kararı uyarınca etik kurul onayı alınmıştır. Daha sonra rastgele 40 kişiye tadım testi yaptırılmış ve anket formu doldurtulmuştur.

Kaynakça

- [1] Anonim, 2019. Thomas Adams ve sakızın icadı. <https://www.bilimoloji.com/thomas-adams-sakizin-icadi/> (Erişim tarihi: 03.03.2019).
- [2] Armi, İ., Hanana, M., Jamoussi, B., Hamrouni, L. 2017. Essential oils of *Pinus nigra* JF Arnold subsp. Laricio Maire: Chemical composition and study of their herbicidal potential. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 3877-3882.
- [3] Colombini, M. P., Giachi, G., Iozzo, M., Ribechini, E. 2009. An etruscanointmentfrom chiusi (Tuscany, Italy): its chemical characterization. *Journal of Archaeological Science*, 36, 1488-1495.
- [4] Demir, N., Demir, Y. 2012. Kızılçam kabuğundan (*Pinus brutia*) OPC (Oligomeric Proanthocyanidin, Antioksidan), boyar madde, reçine ve diğer etken maddelerin eldesi ve endüstriyel amaçlı kullanımı, Kimya Kongresi, 1-6 Ekim, Muğla 94-95.
- [5] Esen, M. Dıgırak, M. 2009. Kahramanmaraş yöresindeki bazı orman ağaçlarından elde edilen uçucu yağların antimikrobiyal aktivitesi. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 21(1), 33-43.
- [6] Farnsworth, N. R., Akerele, O., Bingel, A. S., Soejarto, D. D., Guo, Z. 1985. Medicinal plants in therapy. *Bulletin of the World Health Organization*, 63(6), 965-981.
- [7] Ulusoy, S., Boşgelmez Tınaz, G., Secilmiş-Canbay, H. 2009. Tocopherol, carotene, phenolic contents and antibacterial properties rose essential oil hydrosol and absolute. *Current Microbiology*, 59, 554-558.
- [8] Demirtaş, A. 2010. Bor'un insan beslenmesi ve sağlığı açısından önemi. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 41(1), 75-80.
- [9] Kızıllarlan, Ç., Sevgi, E. 2013. Ethnobotanical uses of genus *Pinus* L. (Pinaceae) in Turkey. *Indian Journal of Traditional Knowledge*, 12(2), 209-220.
- [10] Faydaoğlu, E., Sürücüoğlu, M. S. 2011. Geçmişten günümüze tıbbi ve aromatik bitkilerin kullanılması ve ekonomik önemi. *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 11(1), 52-67.
- [11] Özçelik, H. 2018. Sakız üretimi amaçlı Türkiye bitkileri. *ISNOS-MED 1.st International Symposium of Silvopostoral Systems and Nomadic Societies in Mediterranean Countries*, 22-24 October, Isparta, 239-248.
- [12] Kokkinakis, D. 2003. Anafressti Mastihatis Chioumesa apotisellinikes europaikes farmakopoiies toupro toymisoutou 19ou aiona. Chios.
- [13] Comlekcioglu, N., Karaman, N. 2008. Kahramanmaraş şehir merkezindeki aktar'larda bulunan tıbbi bitkiler. *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 11, 1.
- [14] Lorizzo, M. R., Saab, M. A., Tundlis, R., Menichini, F., Bonesi, M., Statti, G. A., Menichini, F. 2008. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oils from *Pinus brutia* (Calabrian Pine) growing in lebanon. *Chemistry of Natural Compunds*, 44(6), 784-785.
- [15] Onay, A., Yıldırım, H., Uncuoğlu, A. A., Çiftçi, Ö. Y., Tilkat, E. 2016. Sakız ağacı (*Pistacia lentiscus* L.) yetiştiriciliği. *Dicle Üniversitesi Basımevi, Diyarbakır*, 21-26.
- [16] Yıldırım, N. 2012. Osmanlı ve erken cumhuriyet dönemlerinde ağız-diş bakımı ve ürünleri. *Mersin Üniversitesi Tıp Fakültesi Lokman Hekim Tıp Tarihi ve Folklorik Tıp Dergisi*, 2(3), 35-50.

Küçük Menderes Havzası Örneğinde Su Kalitesinde Mevsimselliğin Parametrik Olmayan İstatistiksel Yöntemlerle Değerlendirilmesi

Filiz BARBAROS*¹, Gülay ONUŞLUEL GÜL², Hülya BOYACIOĞLU³

^{1,2} Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 35390, İzmir, Türkiye

³ Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 35390, İzmir, Türkiye

(Alınış / Received: 08.09.2020, Kabul / Accepted: 14.03.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Su kalitesi değişkenleri,
Su kalitesi sınıfları,
Mevsimsellik,
Mann-Kendall eğilim testi,
Küçük Menderes havzası

Özet: Ekolojik dengenin sürdürülebilirliğini sağlamak için en önemli unsurların başında su miktarı ve kalitesi yönetimi gelmekte, bu konuda yürütülen araştırmalar, sürdürülebilir entegre yönetimin ele alındığı her alanda ilgi görmektedir. Su kalitesi gözlemlerinin çeşitli açılardan değerlendirilmesi, karar vericiler için sürdürülebilir su yönetiminin de temel unsurlardan biridir. Meteorolojik, hidrolojik ve insan kaynaklı değişimlerin neden olduğu su kalitesindeki mevsimsel değişikliklerin değerlendirilmesi, yönetim kararlarında kullanılması açısından önem taşımaktadır. Sunulan çalışmada, yoğun tarımsal bölgelerin bulunduğu Küçük Menderes Havzası seçilmiş, bölgenin iklim özelliklerine göre, incelenen dönem soğuk ve sıcak olarak ikiye ayrılarak, yüzeysel su kalitesindeki değişimin incelenmesi ve parametrik olmayan istatistiksel yöntemlerle değişkenlerdeki dönemsel eğilimin ortaya konması amaçlanmıştır. Çalışma sonuçlarına göre, incelenen zaman aralığında havza genelinde organik kirlilik ve azot değişkeni konsantrasyonlarında anlamlı bir artış, çözülmüş oksijen değerinde ise anlamlı bir azalma olduğu izlenmiştir. Yapılan değerlendirmeler ile su kalitesi parametrelerinin mevsimsel değişimlerinin incelenmesinin, kirlilik önleme planlarının hazırlanmasına alt yapı oluşturacağı düşünülmekte; gelecek planlamalara temel oluşturulacak etken unsurların belirlenmesine katkıda bulunulacağı ve benzer şekilde, yönetim, idare ve gözlem sistemi kararlarının değerlendirilmesinde de destek alt yapı olacağı düşünülmektedir.

Evaluation of Seasonality in Water Quality Using Non-Parametric Statistical Methods in the Case of Küçük Menderes Basin

Keywords

Water quality variables,
Water quality classes,
Seasonality,
Mann-Kendall trend test,
Küçük Menderes river basin

Abstract: Water quantity and quality management are the most important factors in ensuring the sustainability of the ecological balance, and the researches conducted on this issue attract attention in all areas where sustainable integrated management is addressed. Evaluation of water quality observations from various perspectives is also one of the basic elements of sustainable water management for decision makers. Evaluation of seasonal changes in water quality caused by meteorological, hydrological and human-induced changes is important in terms of their use in management decisions. In the presented study, Küçük Menderes Basin, where there are dense agricultural regions, was selected, and the surface water quality parameters was analyzed by non-parametric statistical methods in terms of seasonal changes in surface water quality. Due to the results of the study, it was observed that there is a significant increase in organic pollution and nitrogen variable concentrations, where a significant decrease is observed in dissolved oxygen value throughout the basin during the selected time period. The evaluation of the seasonal variations of the water quality parameters with the evaluations will constitute the infrastructure for the preparation of many pollution prevention plans; contribute to the determination of the factors that will form the basis for future planning, and similarly, it will be a support infrastructure in the evaluation of management, administration and observation system decisions.

*İlgili yazar: filiz.barbaros@deu.edu.tr

1. Giriş

Su kirliliği, son yıllarda insan toplumu ve doğal ekosistemler için büyüyen bir tehdit haline gelmiştir. Su kalitesi, bir bölgede sürdürülebilir kalkınmayı değerlendirirken dikkate alınması gereken en önemli faktörlerin başında gelmektedir. Çevresel süreçlerin ve dolayısıyla su kalitesinin bozulması, sadece sürdürülebilir kalkınmayı engellemekle kalmayıp, aynı zamanda halk sağlığını da tehdit etmektedir. Ekolojik dengenin sürdürülebilirliğini sağlamak için suyun miktarı ve kalitesi önemlidir. Bu nedenle, su kalitesinin izlenmesine dayanan araştırmalar, sürdürülebilir entegre yönetimin ele alındığı her ortamda daha da ilgi görmektedir ve farklı yaklaşımlar ile su kalitesi değişkenlerinin eğilimleri detaylı bir şekilde incelenebilmektedir.

Su kalitesi gözlemlerinin çeşitli açılardan değerlendirilmesi, karar vericiler için sürdürülebilir su yönetiminde alt yapı olarak kullanılacak temel araçlardan biridir. Bu amaçla, yüzeysel su kalitesinin değerlendirilmesi adına birçok çalışma yapılmış ve yapılmaktadır. Bunların bir kısmında, entegre havza yönetimi çerçevesinde, su kalitesi değişkenlerinin ilgili çalışmalarda gözlem periyotlarında, mevcut bir eğilim olup olmadığı incelenirken [1-3]; bir kısmında da, su kalitesi indisi temelinde, yüzeysel su kalitesi değerlendirilmektedir. Gözlem yapılan dönem boyunca, nehir havzasının özelliklerine bağlı olarak seçilen su kalitesi değişkenleri için, "su kalitesi indisi" temelinde yapılan değerlendirmeler, yüzeysel su kalitesi hakkında karar vericiler için bir alt yapı oluşturmaktadır [4-9]. Çalışma alanları farklı olsa da, temel su kalitesi değişkenleri olarak, çalışmaların birçoğunda seçilen değişkenlerin benzerlik göstermekte olduğu ve seçilen değişkenlerin genellikle sıcaklık, pH, bulanıklık, çözülmüş oksijen (ÇO) ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) olduğu tespit edilmiştir. Su kalitesi indisi değerlendirilmeleri ile yüzeysel suların çeşitli amaçlarla sınıflandırılmasına izin verilmekte ve yönetim stratejilerini değerlendirmek için bir kıyaslama düzlemi sağlanmaktadır. Diğer yandan, yapılan bu çalışmalar incelendiğinde; ÇO ölçümünün, organik kirlilik derecesinin ve suyun kendi kendini arıtma seviyesinin belirlenmesinde kullanılmasına değinilmiş, ÇO ile BOİ arasında belirgin bir ilişki olduğu ortaya konmuştur [7].

İklim değişikliğinin su miktarı üzerindeki temel etkilerinden olan taşkın ve kuraklık, niceliksel etkilerin yanında yüzeysel su kalitesini de etkilemektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar ile su sektörünü etkileyen faktörlerden sadece bir tanesi olan iklim değişikliğinin su kalitesi üzerine etkileri de incelenmiştir. Normal ve kurak geçen dönemler arasındaki farklar; bu değişimlerin su kaynakları, içme, kullanma ve yüzeysel su kalitesi ile noktasal kirlilik üzerine etkileri yapılan çalışmalar ile incelenmiştir. İklim değişikliğinin, su kalitesi üzerinde

etkisinin olacağı, kurak dönemlerde su sıcaklığında bir değişiklik gözlenirse de, ÇO miktarında düşüş olacağı; artan sıcaklık ve yağışın, pH ve ÇO'yu doğrudan etkileyeceği ortaya konmuştur [10-13]. İklim değişikliğinin etkilerinin incelenmesinde, artan ve azalan eğilimler ile birlikte mevsimsel ve bölgesel değişimlerin de incelendiği çalışmalar mevcuttur [14-19]. Meteorolojik koşullardaki değişimlerin, su kalitesi değişkenleri ile olan ilişkilerinin ortaya konması da gelecek senaryolarının oluşturulmasında karar vericilere alt yapı oluşturacak bir başka unsurdur.

Bu amaçla, su kalitesindeki mevsimsel değişikliklerin değerlendirilmesi, yüzeysel su kirliliğinin zamansal değişimlerini değerlendirmek için önemlidir. Her mevsimdeki yüzeysel suyun kimyasal bileşimi, çözünme, seyrelme ve antropojenik nedenler ile kaya-su etkileşimlerinden güçlü bir şekilde etkilenmekte [20] ve bu nedenle su kalitesindeki mevsimsel değişimin incelenmesi büyük önem taşımaktadır. Mevsimsel değişimin incelendiği çalışmaların bir kısmında mevsimler geleneksel şekilde ayrılırken (İlkbahar = Mart, Nisan, Mayıs; Yaz = Haziran, Temmuz, Ağustos; Sonbahar = Eylül, Ekim, Kasım; Kış = Aralık, Ocak, Şubat), bir kısmında ise çalışmanın yapıldığı bölgedeki iklim koşullarına göre özel sınıflandırmaların (Kış = Aralık – Şubat; Yaz = Haziran- Ağustos) yapıldığı görülmüştür [20-22]. Yüzeysel su kalitesinin değerlendirilmesi için dünya çapında yapılan çalışmaların benzerleri, ülkemiz nehirleri için de uygulanmış ve su kalitesi parametrelerinin eğilimleri ve farklı kullanım amaçları için su kalitesinin mevcut durumu irdelenmiştir [23-26].

Çeşitli çalışmalarda su kalitesi verilerinin normal dağılıma uymaması nedeniyle genellikle eğilimlerin belirlenmesinde parametrik olmayan yöntemler kullanılmıştır. Bu çalışmanın amacı da, yüzeysel su kalitesindeki mevsimselliği, yüzeysel su miktarlarının dönemsel farklılıklarını temel alarak, parametrik olmayan istatistiksel yöntemlerle değerlendirerek, havza yönetiminde karar vericiler için dönemsel değişikliklerin etkilerinin de göz önüne alınabileceği alternatif bir değerlendirme yöntemi sunmaktır. Önerilen yöntem, Küçük Menderes Havzası örneğinde, mevsimselliğin etkisinin incelenmesi amacı ile akım miktarlarının farklı olduğu dönemler ayrı ayrı değerlendirilmek üzere su kalitesi verilerine uygulanmıştır.

2. Küçük Menderes Havzası

Küçük Menderes Havzası, 38°41'05'' ve 37°24'08'' kuzey enlemleri ile 28°24'36'' ve 26°11'48'' doğu boylamları arasında yer almaktadır. Türkiye'nin yüzölçümünün yaklaşık % 0,90'lık bir kısmını kapsayan ve 702.931 ha'lık bir alana sahip Küçük Menderes Havzası, İzmir ilinin büyük bir kısmını, Aydın iline bağlı olan Kuşadası ilçesi ve Manisa ilinin de küçük bir kısmını sınırları içine alır. Havza, güney ve doğudan Büyük Menderes Havzası'na, kuzeyden Gediz Havzası'na komşu; batısı ise Ege Denizi ile çevrilidir. 2020 yılı Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK)

verilerine göre Küçük Menderes Havzası toplam nüfusu 3.600.000 kişidir. 3.225 km²'lik yağış alanından oluşan yıllık ortalama yağış miktarı 622 mm, yıllık ortalama akış ise 1,45 m³/s'dir [27].

Küçük Menderes Havzası'nı oluşturan İzmir, Aydın ve Manisa illeri ekonomileri ile sanayiye, tarıma ve turizme oldukça büyük katkıları bulunmaktadır. Havzada başta tarım olmak üzere, su kaynaklarına etkisi olan faaliyetler; hayvancılık, sanayi ve turizm faaliyetleridir [27-30].

Havzada, % 52'sinde sulu, % 48'lik kısmında ise susuz olmak üzere, toplam 314.137 ha alanda tarım yapılmaktadır [27]. Tarımsal amaçlı sulamalar halk sulamaları, DSİ sulamaları ve il özel idare sulamaları olarak ayrılmakta ve toplamda 172.811 ha alan sulanmaktadır [28-29]. Hayvancılık faaliyetleri, küçükbaş ve büyükbaş ile kümes hayvancılığı, ipekböcekçiliği, arıcılık ve su ürünleri yetiştiriciliği olarak sınıflandırılmaktadır [31]. Havzada adı geçen hayvancılık faaliyetlerinden oluşan su tüketimleri, İller Bankası'na göre, her bir küçükbaş hayvan için 15 l/g, büyükbaş hayvan için ise 50 l/g şeklindedir. Küçük Menderes Havzası'ndaki mevcut iki adet organize sanayi bölgesi ve iki adet enerji santralini yanı sıra birçok tekil sanayi firmaları; her endüstri sektörüne özgü su kullanım miktarları ile havza su bütçesine katkıda bulunmaktadır. Tanımlanan tüm faaliyet alanlarının içinde, diğerlerine oranla daha düşük bir orana sahip olan turizm sektörünün havza su bütçesine katkısı turistik bölgelerdeki konaklama bölgelerinden alınan güncel bilgiler ile hesaplanmaktadır [29].

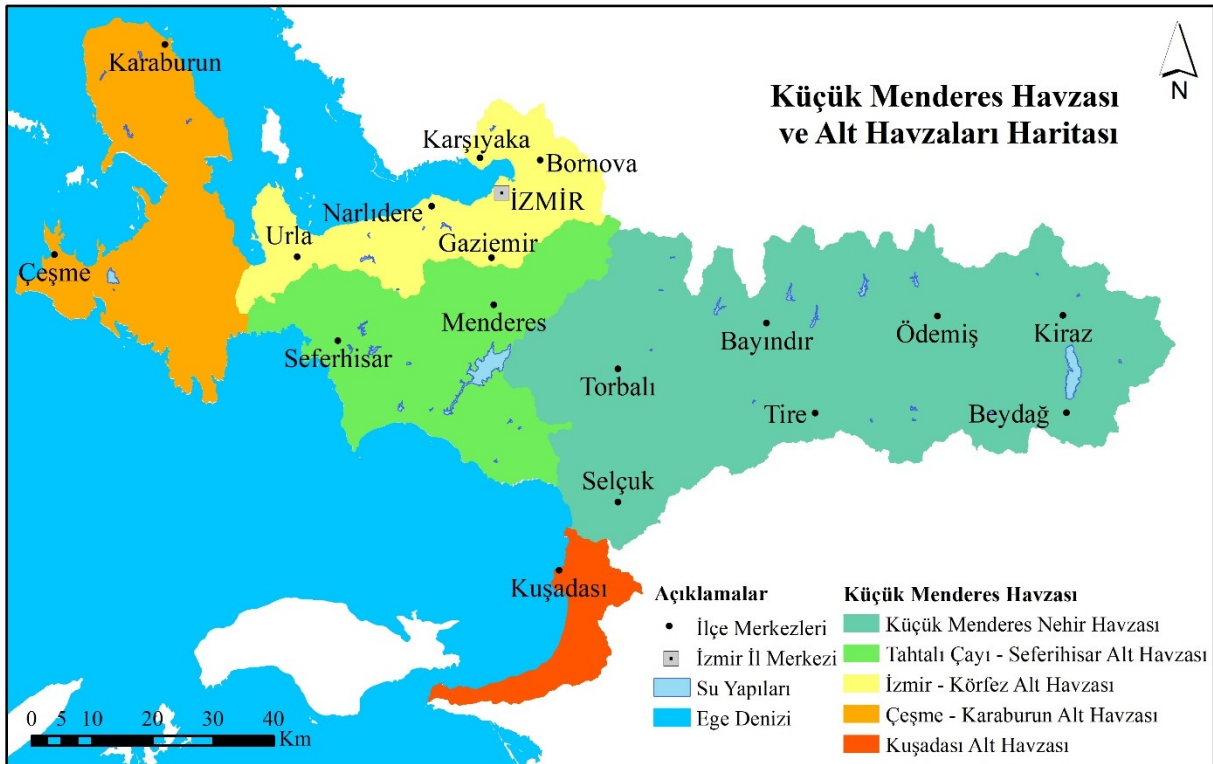
Küçük Menderes Havzası'na deşarj edilen toplam atıksu miktarı günlük yaklaşık 109.000 m³'tür. Havza içerisine

deşarj edilen toplam atıksu miktarının yaklaşık %75'i kentsel, %25'i ise endüstriyel niteliklidir. Toplam atıksu miktarının %23'lük kısmı ise arıtılmadan deşarj edilmektedir. Noktasal kirlilik kaynaklarının yanı sıra havzada mevcut yayılı kirletici parametreleri azot ve fosfor gibi besi maddeleridir ve bu kirlilik yükleri baskın olarak tarımsal faaliyetlerden ve hayvan yetiştiriciliğinden kaynaklanmaktadır [31-32].

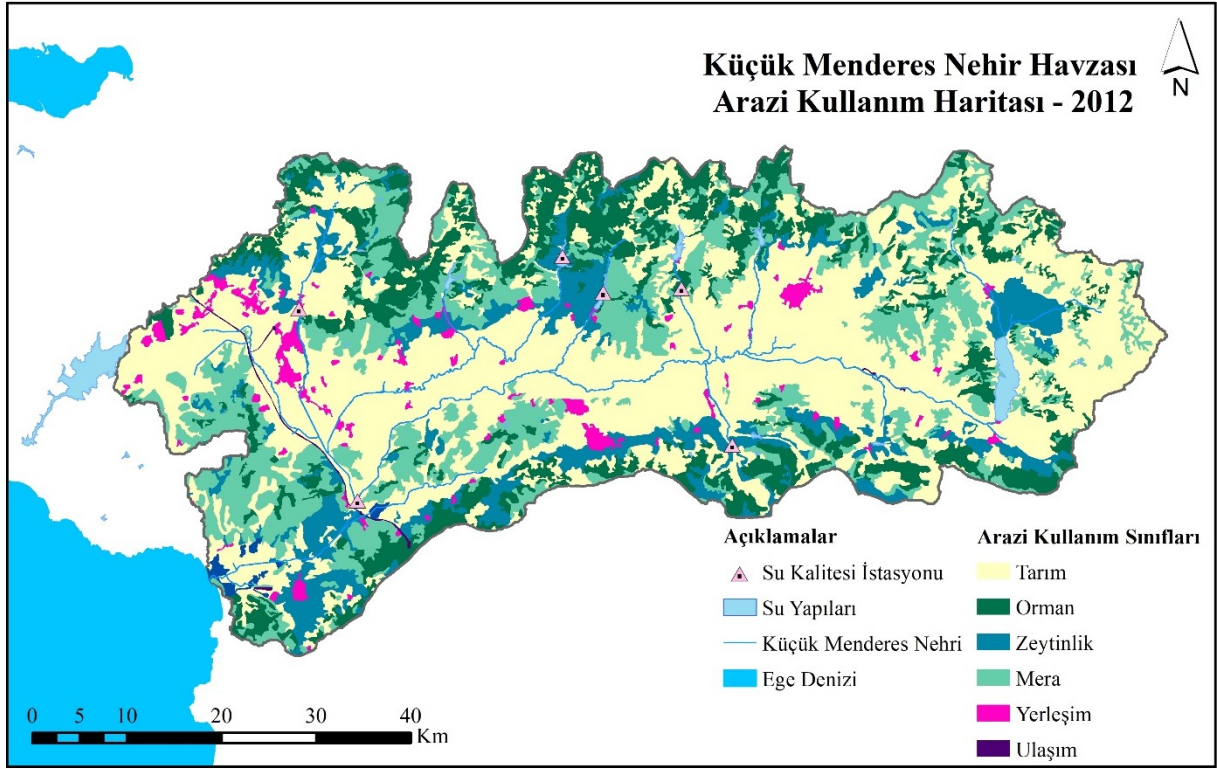
Küçük Menderes Havzası, Şekil 1'de görülen 5 adet alt havzadan oluşmakta ve yukarıda özetlendiği şekilde su kaynaklarına etkisi olduğu ortaya konan temel faaliyetlerin havza çapında gösterildiği 2012 yılına ait arazi kullanım haritası da Şekil 2'de verilmektedir.

Küçük Menderes Havzası'nda yaşanan çevresel sorunlar nedeniyle, yüzeysel ve yeraltı suları ile deltası her geçen gün kirlenmekte ve ekolojik denge bozulmaktadır. Havzada 2001-2003 yıllarında yapılan bir çalışmada, nehir suyundan alınan örneklemeler ile mevcut kirlilik değerlendirilmeye çalışılmış ve nehir suyu kalitesinin genel olarak III. ve IV. sınıf (Kirli ve Çok Kirli Sular) su kalitesinde olduğu tespit edilmiştir. [33].

2009 yılında yapılan bir başka çalışmada, Küçük Menderes deltası incelenmiş ve havzadaki değişimlerden doğrudan etkilendiği, yaklaşık 26.000 ha sulak alanın kurutulmuş tarımsal kullanıma açıldığı belirtilmiştir. Deltadaki su sisteminin büyük oranda etkilendiği ortaya konmuştur. Diğer taraftan, havzadaki yoğun insan faaliyetleri ile ciddi bir degradasyonel etkinin olduğu, dolayısıyla da artan bir kirlilik gözlemlendiği ifade edilmiştir [34]. Deltada yapılan bir başka çalışmada ise deltanın çevresel morfolojisi incelenmiş ve benzer sorunlara değinilmiştir [35].



Şekil 1. Küçük Menderes Havzası ve Alt Havzaları.



Şekil 2. Küçük Menderes Nehri Arazi Kullanım Haritası - 2012.

Çeşitli çalışmalarla ortaya konan Küçük Menderes Havzası'ndaki çevresel sorunlara temel oluşturmak üzere, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Çevre Enstitüsü tarafından 2010 yılında Çevre ve Orman Bakanlığı'nca desteklenen, Havza Koruma Eylem Planlarının hazırlanması kapsamında, Küçük Menderes Havzası projesi hazırlanmıştır. Proje ile sürdürülebilir havza yönetim anlayışıyla yeni bir yapılandırmanın gerekliliği vurgulanmış ve çerçevesi çizilen yeni sistemin hayata geçirilmesi belirtilmiştir [31].

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü tarafından 2016 yılında hazırlanan "Küçük Menderes Havzası Kirlilik Önleme Eylem Planı" 'nda, havzada artan nüfus, endüstriyel, hayvancılık ve tarım faaliyetleri ile yapılan değerlendirmeler sonucunda, Küçük Menderes Havzası'nda su kalitesinin genel olarak IV. sınıf olduğu ve noktasal kirlilik deşarjlarının kontrolü amacı ile çeşitli yatırımların planlandığı belirtilmiştir [32].

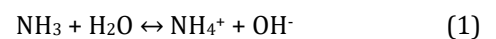
Tarım ve Orman Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü'nce 2018 yılında hazırlanan Küçük Menderes Nehir Havzası Yönetim Planı'nda ise havzadaki sorunlar güncel şekilde ele alınmış ve iklim değişikliğinin de dikkate alındığı çeşitli hedefler belirlenmiştir [36]. Aynı yıl yapılan başka bir çalışmada ise havzadaki üreticiler açısından iklim değişikliğinin olası etkileri tartışılmıştır [37]. 2018 yılında yapılan çalışma ile Taşkın ve Kuraklık Yönetimi Dairesi Başkanlığı, "Küçük Menderes Havzası Kuraklık Yönetim Planı" 'nı hazırlanmış ve kuraklık sorunu detaylı bir şekilde ele alınmıştır [28-30]. 2019 yılında ise Su Yönetimi Genel Müdürlüğü, Küçük Menderes Havzası Nehir Havza Yönetim Planı Hazırlanması

Projesi kapsamında, "Nehir Havza Yönetim Planı Nihai Raporu" 'nu yayınlamış ve bu rapor ile mevcut baskı ve etkilere yönelik çözüm, öneri ve tedbirler sunulmuştur [30].

Sunulan çalışma kapsamında, Küçük Menderes Nehir alt havzasında izleme çalışmaları kapsamında alınan su örneklerinden analizi yapılan fiziksel parametreler "pH", "sıcaklık", "çözünmüş oksijen (ÇO)", "nitrat (NO₃) azotu" ve "amonyum (NH₄) azotu" ile organik parametrelerden "biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ)"'ni içeren veri setleri değerlendirilmiştir.

pH, bir çözeltilinin asidik/bazik olma durumunun şiddetini gösterir ve kimyasal işlemlerde çökebilirliğe etki ederken, biyolojik işlemlerde ise organizma aktivitesini etkiler. Organizma aktiviteleri de doğrudan ÇO ve BOİ ile bağıntılıdır. ÇO, yüzeysel sulara organik kirliliğin en önemli göstergelerinden biridir; sudaki oksijen miktarı; atmosferdeki oksijenin kısmi basıncına, su sıcaklığına, suya oksijen kazandıran organizmalara ve sudaki mineral konsantrasyonuna bağlıdır. Kirli sulardaki çözünmüş oksijen biyolojik faaliyetlerle hızla azalır, BOİ ise aynı hızla artar. BOİ atık sudaki organik maddeyi dengelemek üzere, aerobik koşullar altında, bakterileri parçalamak için mikroorganizmalar tarafından kullanılan oksijen miktarını ifade eder [38].

Atıksularda azot pH'a göre, reaksiyonu Eş. 1'de verildiği şekilde, amonyum iyonu (NH₄⁺) ya da amonyak (NH₃) halinde bulunur;



pH ≥ 7 olduğunda denge sola doğru bozulmakta; pH ≤ 7 olduğunda ise amonyum iyonları ortamda mevcut olduğundan; ortamdaki NH₃ veya NH₄⁺ 'ten hangisinin oluşacağını pH belirlemektedir [39]. Aerobik ortamda bakteri faaliyeti sonucu amonyak oksitlenerek nitrit ve nitrat haline gelir. Nitrit kararsızdır ve kolaylıkla nitrate dönüşür [38, 40]. Dolayısıyla asidik durumlarda NH₄⁺ miktarı ve yeterli miktarda oksijen bulunması durumuna bağlı olarak da nitrat azotu miktarında artış gözlenecektir.

Çalışmanın amacı, bu temel bilgiler çerçevesinde, su kalitesi gözlem değerlerini, eğimlerini ve ayrıca mevsimsel farklılıklarını istatistiksel olarak değerlendirerek; a) havza su kalite sınıflarını belirlemek, b) eğilim analizi ile zamansal değişimini ortaya koymak ve c) havzada yönetim uygulamalarındaki etkinliğini değerlendirmektir.

3. Yöntem

Çalışmada su kalitesi gözlem istasyonlarındaki su kalitesi veri setleri konu ile ilgili benzer çalışmalarda örnekler [3, 4, 9, 20] ile bölgenin hidrolojik özellikleri dikkate alınarak, mevsimsel farklılıkları da temsil edecek şekilde aşağıdaki gibi iki döneme ayrılmıştır:

- Soğuk Dönem (Kasım, Aralık, Ocak, Şubat ve Mart),
- Sıcak Dönem (Nisan, Mayıs, Haziran, Temmuz, Ağustos, Eylül ve Ekim).

Tanımlanan her iki döneme ait su kalite verilerinin tanımlayıcı istatistikleri hesaplanarak, su kalite sınıfları belirlenmiş; eğilim testleri ile de kalite değişkenlerinin zamansal değişimi ortaya konmuştur.

Kalite gözlem istasyonlarından alınan örneklerde analizi yapılan su kalitesi değişkenlerinin bu dönemlere ait eğilim testleri, parametrik olmayan Mann-Kendall Sıra Korelasyon testi ile gerçekleştirilmiştir.

3.1. Mann-Kendall Testi

Özellikle ölçüm dönemi içinde eksik verileri olan zaman serilerine uygulanan Mann-Kendall testi, hidrometeorolojik zaman serilerinde görülebilecek artma veya azalma eğilimindeki gidişlerin önemini istatistiksel olarak ortaya koyma açısından sıklıkla uygulanan bir testtir [43]. Mann-Kendall testinde, n veri uzunluğu olmak üzere, $i = 1, \dots, n-1$ 'e kadar sıralanmış olan x_i veri seti ile $j = i + 1, \dots, n$ 'e kadar sıralanmış olan x_j veri seti Eş. 2'ye göre karşılaştırılır.

$$sgn(x_j - x_i) = \begin{cases} 1; & x_j > x_i \\ 0; & x_j = x_i \\ -1; & x_j < x_i \end{cases} \quad (2)$$

Mann-Kendall test istatistiği, S istatistiği Eş. 3 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$S = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n sgn(x_j - x_i) \quad (3)$$

Yukarıdaki eşitlik ile hesaplanan S değeri, n sayısı 8'den büyük olduğunda yaklaşık olarak normal olarak dağılır, $n \geq 30$ olduğunda, t testi Z testine yaklaşır [44]. S değerinin ortalaması ve varyansı sırasıyla Eş. 4'de verilmiştir.

$$E[S] = 0$$

$$\sigma^2 = \frac{n(n-1)(2n+5) - \sum_{j=1}^r t_j(t_j-1)(2t_j+5)}{18} \quad (4)$$

Burada; r, veri kümesindeki tekrar eden veri gruplarının sayısı ve t_j , j. tekrar eden veri grubundaki veri sayısıdır.

Standartlaştırılmış Mann-Kendall istatistiği Z, Eş. 5 ile verilmektedir. İncelenen seride, eğilim yoktur H_0 hipotezi varsayımında ortalaması sıfır, varyansı 1 olan standart normal dağılım göstermektedir.

$$Z = \begin{cases} (S - 1)/\sigma_S & S > 0 \\ 0 & S = 0 \\ (S + 1)/\sigma_S & S < 0 \end{cases} \quad (5)$$

Hesaplanan Z değeri, mutlak değerde $Z_{(\alpha/2)}$ 'den küçük olduğunda, eğilim olmadığı yönündeki sıfır hipotezi kabul edilir, aksi takdirde reddedilir. Pozitif ve negatif Z değerleri, sırasıyla artan ve azalan bir eğilimi temsil eder. Sırasıyla $\alpha = 0,05$ ve $\alpha = 0,1$ anlamlılık seviyelerine eşit olan Z değerleri (1,96 ve 1,64) kullanılarak tespit edilen eğilimler sınıflandırılabilir [45].

3.2. Sen'in Eğilim Eğim Metodu

Sen (1968), n adet veri çiftten oluşan bir örnekte eğiliminin eğimini tahmin etmek için parametrik olmayan bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntem, zaman serisinde lineer bir eğilim mevcut ise eğimin (birim zamandaki değişimin) belirlenmesine olanak sağlamakta, ölçüm hatalarından veya uç değerlerden etkilenmeyen ve eksik değerlerin bulunduğu veri setlerine uygulanabilmektedir [46-49].

Sen'in yöntemi, eğilimin eğimini tahmin etmek için doğrusal bir model kullanmaktadır. Kalıntıların varyansı aşağıdaki gibi hesaplanan zaman aralığında sabit olmalıdır.

$$Q_i = \frac{X_j - X_k}{j - k} \quad i=1, \dots, n \quad (6)$$

Burada; X_j ve X_k sırasıyla j ve k ($j > k$) zamanlarındaki veri değerleridir. Her zaman periyodunda yalnızca bir veri varsa, o zaman $N = n(n-1)/2$ bir veya daha fazla zaman diliminde birden fazla gözlem varsa bu durumda $N < n(n-1)/2$ olmaktadır. Q_i 'nin değerleri en

küçükten en büyüğe sıralanır ve eğimin medyanı veya Sen'in eğim tahmini aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$Q_{med} = \begin{cases} Q_{\lfloor \frac{N+1}{2} \rfloor}, & N \text{ tek ise} \\ \frac{Q_{\lfloor \frac{N}{2} \rfloor} + Q_{\lfloor \frac{N+2}{2} \rfloor}}{2}, & N \text{ çift ise} \end{cases} \quad (7)$$

Q_{med} 'in işareti verilerin eğilim yönünü yansıtırken, değeri eğilimin dikliğini göstermektedir. Medyan eğiminin istatistiksel olarak sıfırdan farklı olup olmadığını belirlemek için, belirli bir olasılıkta Q_{med} 'in güven aralığı elde edilmelidir. Bu güven aralığı aşağıdaki gibi hesaplanabilir [50].

$$C_{\alpha} = Z_{1-\alpha/2} \sqrt{Var(S)} \quad (8)$$

Burada; $Var(S)$, (4) denklemleri ile hesaplanan S değerinin varyansıdır. $Z_{1-\alpha/2}$ ise normal dağılım tablosundan elde edilmektedir.

Sunulan çalışmada $\alpha = 0,05$ alınarak hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Eğilim testleri sonuçlarında ortaya çıkan anlamlı artan ve azalan eğilim sonuçları üzerinden Sen'in Eğilim Eğim Metodu kullanılarak hesaplanan eğim değerleri ile havzada su kalitesi açısından en kritik bölgeler belirlenmiştir.

4. Çalışma Sonuçları

Sunulan çalışmada, Küçük Menderes Nehir Havzası'nda konumları Şekil 3'de verilen 6 adet gözlem noktasına ait (A, B, C, D, E ve F) veriler soğuk ve sıcak dönemlere ayrılarak ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Her iki döneme ait akım değerleri tanımlayıcı istatistikleri Tablo 1'de; 1985-2018 yılları

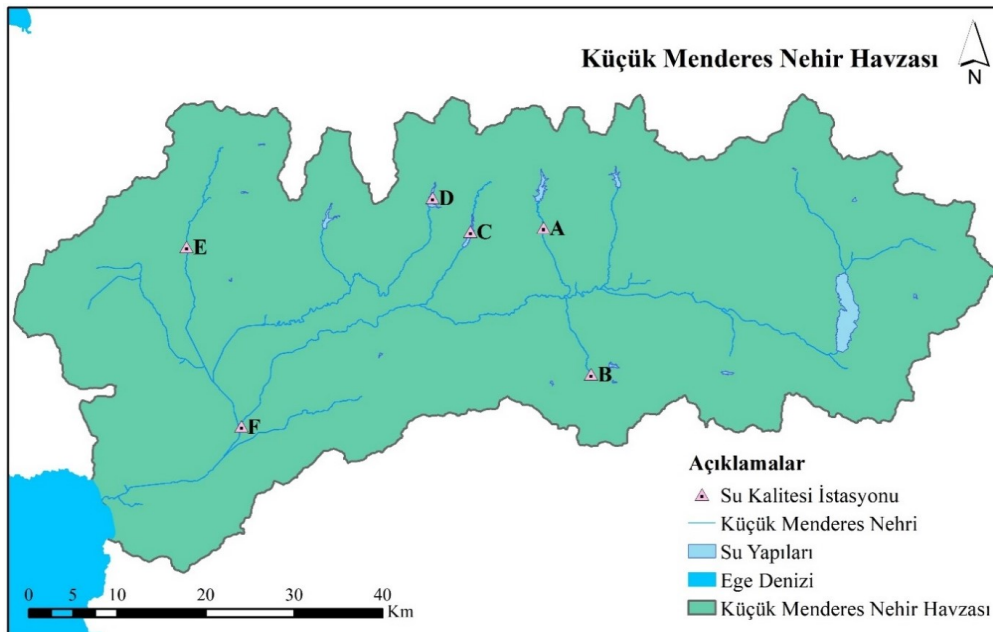
arasında yapılan su kalitesi izleme çalışmalarında gözlem istasyonlarında analizi yapılan 6 kalite değişkenine ait hesaplanan ortalama, medyan, standart sapma ve çarpıklık katsayısı içeren tanımlayıcı istatistikler ise Tablo 2'de sunulmuştur.

Tablo 1. Soğuk ve Sıcak Dönemler için Akım Değerlerinin Tanımlayıcı İstatistikleri.

	Sıcak Dönem	Soğuk Dönem
Minimum	0	0
Maksimum	75,73	144,09
Ortalama	3,70	17,65
St. Sapma	7,34	22,49
Medyan	1,03	9,13

Her istasyondaki su kalitesi değişkenlerine ait veri setleri, öncelikle zamana göre değerlendirilerek, veri seti dağılımları grafiksel olarak incelenmiştir. 6 su kalitesi değişkeni için 6 istasyondaki verilerin gidişi belirlenmiştir. Bu grafiklerden, sunulan çalışma kapsamında örnek olarak, C istasyonuna ait, ÇO değişkeninin zamana ve dönemlere göre değişimi Şekil 4'te verilmiştir.

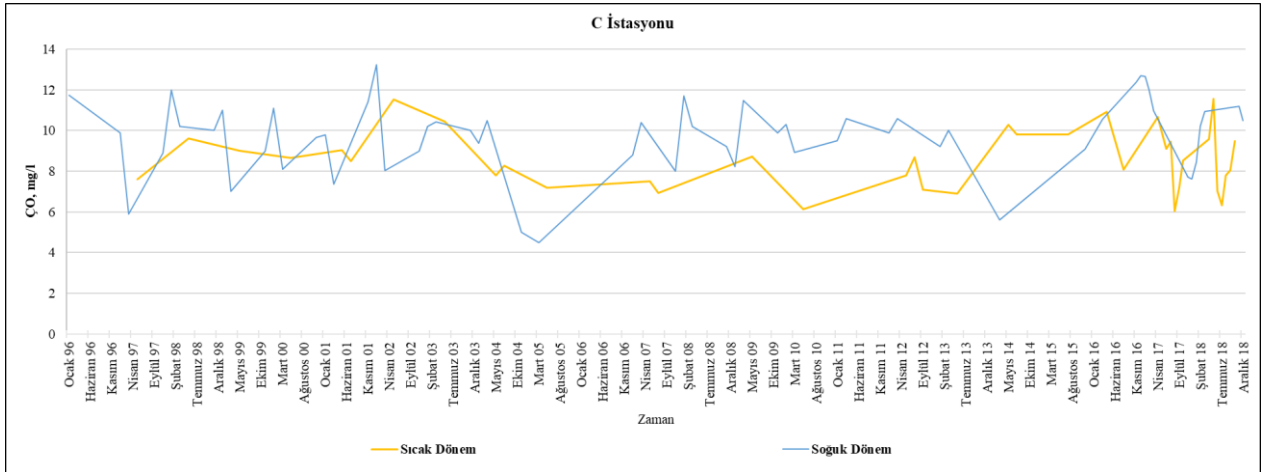
Elde edilen tüm grafiklerdeki zaman serileri "Su Kalitesi Sınıflandırılması" limitlerine göre incelendiğinde, 2000'li yılların başından günümüze kadar geçen önemde önemli bir artış olduğu izlenmiştir. Bu durum, genel olarak, artan nüfus artışı, insani ve endüstriyel faaliyetlerin alıcı ortamlara olan olumsuz etkileri olarak ortaya konmakta; bölgeler ve değişkenler özelinde gözlenen değişimler ise akarsuya gelen kirlilik yüklerindeki artışlar ile birlikte meteorolojik koşullardaki değişikliklerin sucül ortamdaki yaşama olan olumsuz etkileri ile açıklanabilmektedir.



Şekil 3. Çalışma Alanı ve ilgili Su Kalitesi Gözlem İstasyonlarının Konumu.

Tablo 2. Soğuk ve Sıcak Dönemlere ait incelenen Su Kalitesi Değişkenlerinin Tanımlayıcı İstatistikleri.

		İstasyonlar											
		A		B		C		D		E		F	
		Sıcak Dönem	Soğuk Dönem	Sıcak Dönem	Soğuk Dönem	Sıcak Dönem	Soğuk Dönem	Sıcak Dönem	Soğuk Dönem	Sıcak Dönem	Soğuk Dönem	Sıcak Dönem	Soğuk Dönem
Sıcaklık	Ort.	22,29	13,31	19,65	11,27	23,19	14,26	21,83	12,90	21,56	14,76	21,83	13,80
	Medyan	22,70	13,55	18,80	11,00	23,90	13,00	22,00	12,55	23,00	14,00	21,10	12,00
	Std. S.	2,72	3,73	3,70	3,18	3,15	4,85	3,16	4,05	4,75	4,69	4,53	5,39
	Çrp.Kts.	-0,37	-0,10	0,58	0,61	-0,28	0,18	-0,42	0,38	-0,56	0,01	0,25	0,30
pH	Ort.	8,21	8,18	8,44	8,14	8,32	8,12	8,04	8,00	8,26	8,02	7,91	7,64
	Medyan	8,22	8,18	8,30	8,00	8,13	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	7,89	7,58
	Std. S.	0,67	0,40	0,61	0,67	0,63	0,66	0,64	0,46	0,34	0,70	0,43	0,43
	Çrp.Kts.	0,65	2,31	1,90	1,30	2,30	2,82	2,01	0,58	0,95	-3,35	1,02	1,20
ÇO	Ort.	6,64	9,18	7,74	9,54	8,61	9,70	7,07	8,79	8,19	8,63	4,35	5,61
	Medyan	7,30	9,60	8,11	9,86	8,60	10,00	7,21	9,31	8,13	9,52	4,08	5,31
	Std. S.	1,88	1,99	1,94	1,87	1,46	1,85	2,10	2,03	3,15	3,19	3,09	3,30
	Çrp.Kts.	-0,88	-0,88	-2,20	-1,12	0,20	-0,74	0,09	-0,75	0,37	-0,64	0,22	0,11
BOİ	Ort.	4,60	3,32	5,26	3,07	4,81	5,69	3,28	6,66	7,98	15,57	25,10	19,50
	Medyan	4,00	3,00	3,00	3,00	4,00	4,00	3,00	4,00	5,50	5,70	16,00	13,00
	Std. S.	3,38	1,74	8,02	2,03	4,78	8,25	1,78	10,25	5,97	22,27	23,10	23,54
	Çrp.Kts.	2,30	0,22	3,46	1,29	2,89	3,75	0,64	3,86	1,14	2,20	1,08	2,31
NO ₃ -N	Ort.	0,77	0,88	0,98	0,79	0,80	0,76	0,51	0,48	0,87	1,05	1,86	0,91
	Medyan	0,50	0,70	0,84	0,40	0,50	0,60	0,34	0,20	0,30	0,63	1,14	0,87
	Std. S.	1,02	0,97	0,90	0,97	0,84	0,72	0,51	0,81	1,32	1,41	2,37	0,94
	Çrp.Kts.	2,48	1,80	0,47	2,38	1,46	1,11	0,94	4,61	2,49	2,65	2,46	1,60
NH ₄ -N	Ort.	0,06	0,01	0,03	0,05	0,17	0,05	0,10	0,08	0,06	0,18	4,50	5,26
	Medyan	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,00	0,00	0,04	0,02	0,62	1,09
	Std. S.	0,13	0,01	0,06	0,13	0,81	0,09	0,24	0,22	0,08	0,49	6,36	6,98
	Çrp.Kts.	2,73	1,86	2,26	3,47	6,21	3,02	3,45	4,93	2,22	3,84	1,32	1,22

**Şekil 4.** ÇO için Sıcak ve Soğuk Dönem Gidişleri.

Çalışmada, bir sonraki aşamada, su kalite sınıflarının belirlenmesi için veri setlerinin %90 değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler, 31/12/2004 tarihli ve 25687 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan ve 2008 yılında güncellenmesinin ardından, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın 2019 yılında en son hali ile yürürlükte bulundurduğu "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği"nin "Kıta içi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri" su kalite sınıflandırmaları tablosuna göre, seçilen değişkenler özelinde Tablo 3'te verilen su kalite sınıfı limitlerine göre kıyaslanarak su kalite

sınıfları belirlenmiştir [41-42]. İstasyonlarda her değişkenin %90 değerlerine göre belirlenen farklı dönemlerdeki su kalite sınıfları Şekil 5 ile 9 arasında görülmektedir.

pH değerlerine bakıldığında su kalitesinin genelde III. ve IV. sınıf olduğu görülmektedir (Şekil 5). pH değerleri düşük akım koşullarından daha olumsuz etkilenmektedir. Yüzeysel sudaki ÇO miktarının azaldığı tüm kısımlarda, BOİ miktarlarının arttığı gözlenmektedir (Şekil 6 ve 7). Alıcı ortamdaki kirlilik

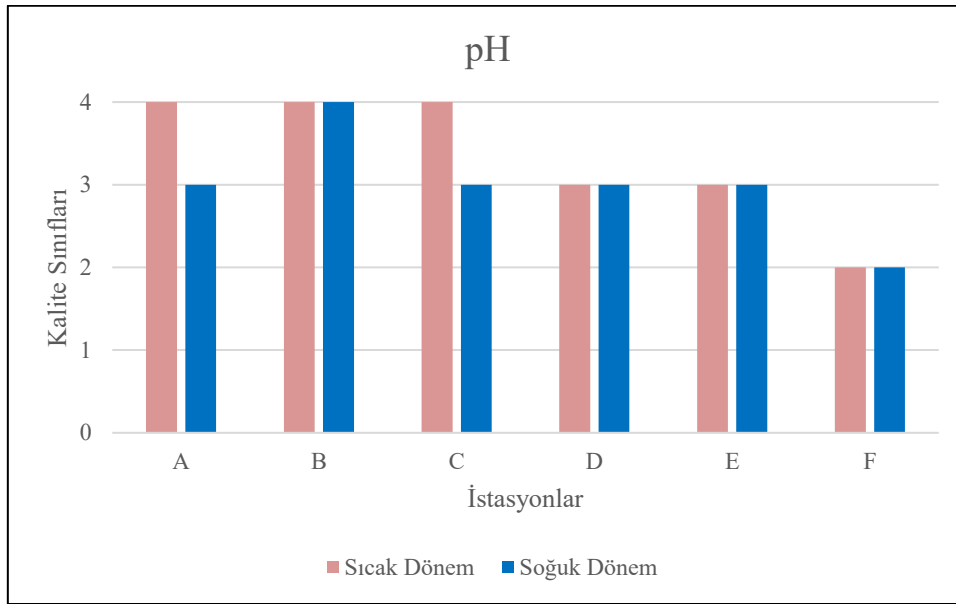
sonrası, sudaki mevcut oksijen mikroorganizmalar tarafından bakterileri parçalamak üzere kullanılmakta ve doğal ortamdaki organik madde dengesi sağlanmaktadır. Genellikle düşük akım dönemlerinde BOİ açısından havzadaki su kalitesi III. ve IV. kalite sınıfına aittir. Yüksek akım koşullarında

seyrelme etkisi ile iyileşme gözlenmektedir. Membada bulunan istasyonlarda kalitenin mansaba göre daha iyi olması arazi kullanım haritasında da görüldüğü üzere (Şekil 2), o bölgedeki tarımsal ve endüstriyel faaliyetlerin daha az olması ile açıklanabilir.

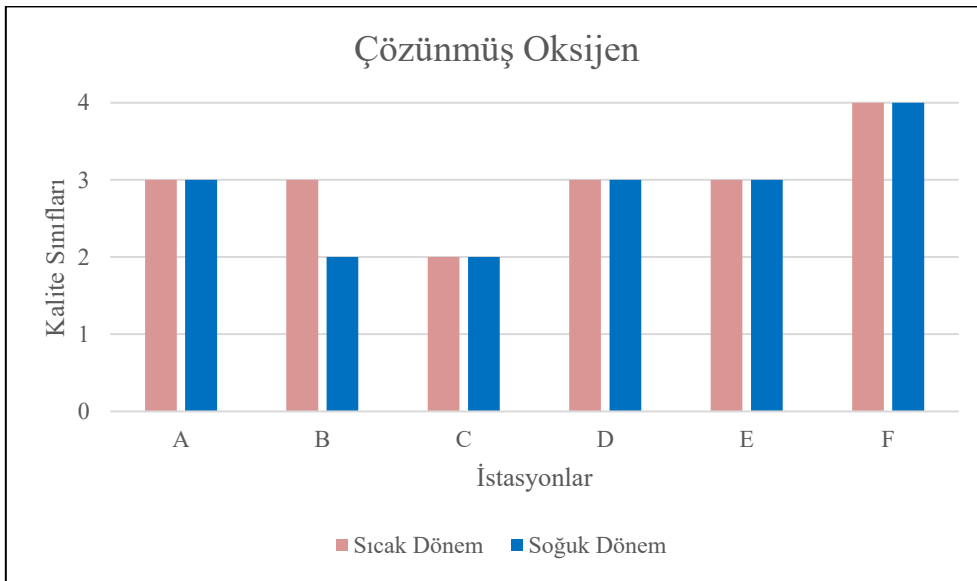
Tablo 3. Su Kalitesi Değişkenleri için Su Kalite Sınıf Limitleri [41-42].

Su Kalite Değişkenleri	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
Sıcaklık (°C)	25	25	30	> 30
pH	6,5-8,5	6,5-8,5	6,0-9,0	6,0-9,0 dışında
Çözünmüş Oksijen (mg O ₂ /L)	8	6	3	< 3
Amonyum Azotu (mg NH ₄ ⁺ -N/L)	0,2 ^c	1 ^c	2 ^c	> 2
Nitrat Azotu (mg NO ₃ ⁻ -N/L)	5	10	20	> 20
Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) (mg/L)	4	8	20	> 20

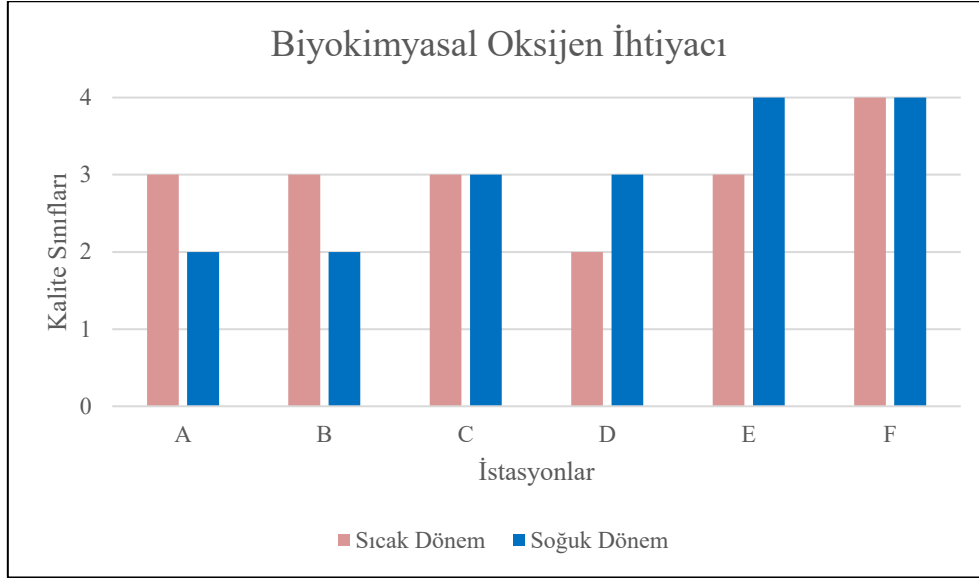
^(c)pH değerine bağlı olarak serbest amonyak azotu konsantrasyonu 0,02 mg NH₃-N/L değerini geçmemelidir



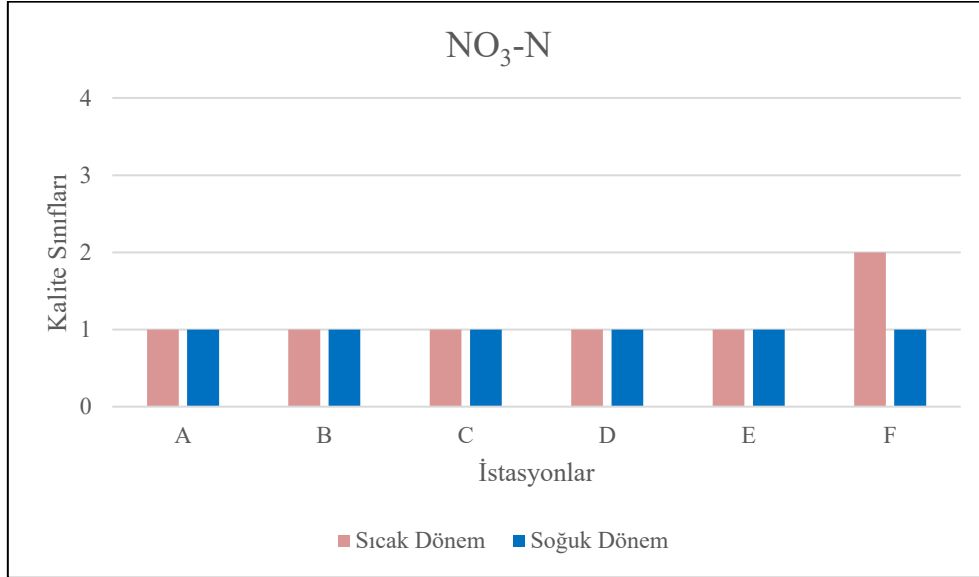
Şekil 5. Su Kalitesi Gözlem İstasyonlarındaki pH Değişkenine ait Su Kalite Sınıfları.



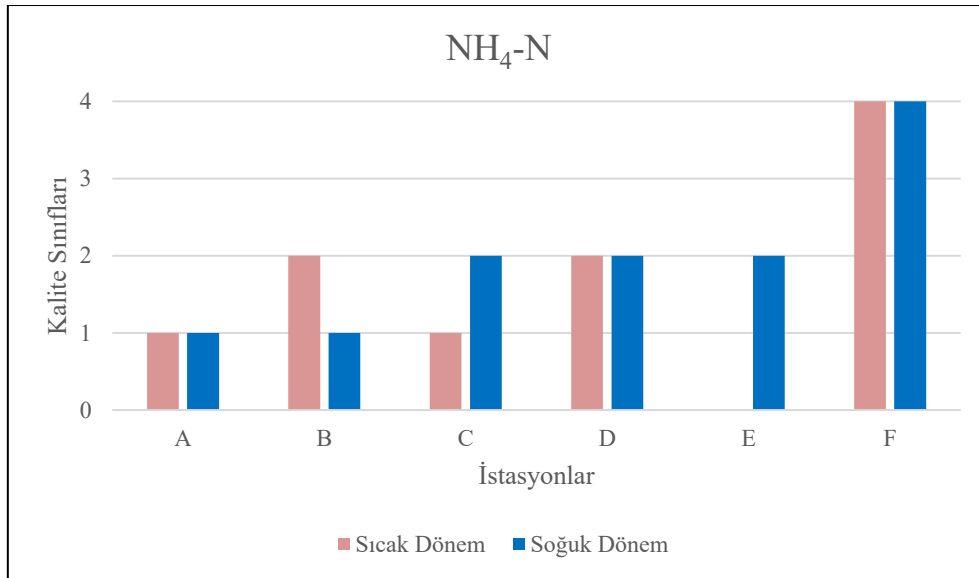
Şekil 6. Su Kalitesi Gözlem İstasyonlarındaki ÇO Değişkenine ait Su Kalite Sınıfları.



Şekil 7. Su Kalitesi Gözlem İstasyonlarındaki BOİ Değişkenine ait Su Kalite Sınıfları.



Şekil 8. Su Kalitesi Gözlem İstasyonlarındaki NO₃-N Değişkenine ait Su Kalite Sınıfları.



Şekil 9. Su Kalitesi Gözlem İstasyonlarındaki NH₄-N Değişkenine ait Su Kalite Sınıfları.

Tablo 4. Standartlaştırılmış Mann-Kendall İstatistiği Z değerleri ($\alpha=0,05$ anlamlılık düzeyinde).

Değişken	İstasyonlar											
	A		B		C		D		E		F	
	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk
Sıcaklık	0,627	1,642	-0,175	1,436	1,962	4,569	2,959	2,294	3,311	4,454	2,871	5,325
pH	0,374	1,464	1,809	0,071	-0,650	0,078	-0,456	-0,332	-2,599	-0,898	-2,020	-0,661
ÇO	-1,690	-1,366	-2,424	-2,029	-0,327	1,141	-3,913	0,418	-0,248	0,192	-4,495	-3,666
BOİ	3,159	1,654	1,806	-1,139	3,139	-0,053	1,624	-0,202	1,726	0,257	4,446	5,101
NO ₃ -N	1,981	3,704	1,387	5,027	1,236	4,657	3,982	3,741	0,632	2,863	1,526	0,420
NH ₄ -N	1,189	1,022	1,414	0,853	3,756	2,368	4,096	0,900	1,727	0,941	4,011	4,057
	Anlamlı Artan Trend				Anlamlı Azalan Trend							

Amonyum ve nitrat açısından dönemler incelendiğinde ise; ortamda ÇO'nin yüksek olduğu durumlarda amonyum iyonlarının nitrifikasyon sürecine girerek nitrat formuna dönüştüğü gözlenmiştir (Şekil 8 ve 9). Nitrat açısından bir istasyon haricinde yüzeysel su I. sınıf kalite özelliğindedir. Düşük akım koşullarında, suda oksijen miktarının çok daha az miktarda olduğu gözlenmiş ve bu durumda nitrata dönüşemeyen azot miktarının amonyum azotu formunda kaldığı görülmüştür. Yan kollarda pH değerinin 7'den büyük olması ve döngünün tamamlanması için yeterli miktarda da oksijen olması ile yüksek nitrat oluşumu gözlenmektedir. Birleşimden sonra ise, pH değerinin yine 7'den büyük olmasına rağmen döngünün tamamlanması için yeterli miktarda oksijen olmaması nedeni ile amonyum miktarında artış gözlenmektedir. F istasyonundaki yüksek NH₄-N değerleri bunun göstergesidir. Bu duruma, birleşimden sonra akımdaki artışın da seyrelme ile yeterli ve olumlu katkıda bulunmadığı gözlenmiştir. Ortamdaki oksijen miktarının azalmasına neden olan unsurlar; noktasal ve yayılı kirliliğin derecesinin akarsuyun mansap kısmına doğru ilerledikçe eklenerek artıyor olması ve gerekli arıtma süreçlerinin uygulanmasında eksiklikler olmasıdır. Arazi kullanım haritasında da görüldüğü üzere (Şekil 2), mansap kısmında yerleşim birimlerinin ve buna bağlı noktasal deşarjların yoğunluğu insan kaynaklı kirlenmelerin su kalitesi üzerindeki olumsuz etkisini açıklamaktadır.

Mevsimsel farklılıklar incelendiğinde, çalışma bölgesinde kalitenin sıcak dönemlerde olumsuz yönde değiştiği görülmüştür. İklim değişikliği etkisinde değişimin daha kötüye gideceği kaçınılmaz bir gerçektir.

Havzanın genel değerlendirilmesi su kalitesi sınıfları temelinde yapıldıktan sonra, seçilen su kalitesi değişkenlerinin soğuk ve sıcak dönem verileri ile eğilim analizi yapılmış ve hesaplamalar sonucu elde edilen standartlaştırılmış Mann-Kendall istatistiği Z değerleri Tablo 4'te verilmiştir.

Eğilim analizi sonucunda, özellikle akarsudaki organik kirliliğin göstergesi olan ve her iki dönemde de aynı tür eğilimi gösteren değişkenler açısından sonuçlar incelenmiş ve özet bilgiler Tablo 5'te listelenmiştir. BOİ, NO₃-N ve NH₄-N değişkenleri için, organik faaliyetlerinin yoğun olduğu kısımlarda "Anlamlı Artan"; ÇO değerleri için ise "Anlamlı Azalan"

eğilimlerin hesaplandığı gözlenmiştir. Ortaya çıkan anlamlı artan ve azalan eğilimler ilgili istasyonlardaki organik kirliliği işaret ederken, yukarıda belirlenen kalite sınıflarını da destekler niteliktedir.

Tablo 5. Soğuk ve Sıcak Dönemlere ait Eğilim Analiz Sonuçları.

İstasyon No.	Değişken	Sıcak Dönem	Soğuk Dönem
A	NO ₃ -N	+	+
B	ÇO	-	-
C	NH ₄ -N	+	+
D	NO ₃ -N	+	+
F	ÇO	-	-
	BOİ	+	+
	NH ₄ -N	+	+

+: Anlamlı Artan -: Anlamlı Azalan

Her iki dönemde de anlamlı eğilim gösteren değişkenler için, Sen'in Eğilim Eğim Metodu kullanılarak hesaplanan eğim değerleri ise Tablo 6'de listelenmiştir. Hesaplanan eğim değerleri, mevcut su kalitesi durumunun daha detaylı bir şekilde değerlendirilmesine olanak sağlayacaktır.

Tablo 6. Eğilimlerin Eğimleri (birim zamandaki değişim).

İstasyon No.	Değişken	Sıcak Dönem	Soğuk Dönem
A	NO ₃ -N	0,02337	0,02835
B	ÇO	-0,03333	-0,16167
C	NH ₄ -N	0,00042	0,00120
D	NO ₃ -N	0,01270	0,01900
	ÇO	-0,16429	-0,11667
	BOİ	0,60643	0,66667
F	NH ₄ -N	0,08983	0,13727

Tablo 6'daki sonuçlar değerlendirildiğinde, havza çıkışına yakın bir noktada bulunan F istasyonu, özellikle organik faaliyetlerin göstergesi olan ÇO ve BOİ açısından incelendiğinde, ortamdaki oksijen miktarının mikroorganizmalar tarafından kullanılarak tüketildiği açıkça görülmektedir. ÇO ve BOİ için sırasıyla görülen anlamlı azalan ve artan gidişlerin son yıllarda daha da artarak devam ettiği zaman serilerindeki gidişler ile de desteklenmektedir. 2000'li yılların başından itibaren ÇO değerleri azalarak IV. kalite sınıf özelliklerine sahip olurken; buna bağlı

olarak aynı dönemde BOİ değerleri de artarak yine IV. kalite sınıf su özelliklerini yansıtmaktadır.

Benzer şekilde Tablo 6'daki değerler azot kirliliği açısından değerlendirildiğinde, havzada tarımsal faaliyetler ve ayrıca noktasal deşarjlar kaynaklı azot değerlerinde zamana bağlı artışlar olduğu görülmüştür. Bu da tarımda gübre kullanımlarının kontrol altına alınması gerekliliğini ortaya koymaktadır. Havza çıkışına en yakın istasyonda "F" hızla artan BOİ değerleri ise kontrolsüz noktasal deşarjların arttığı anlamına gelmektedir. Gözlem istasyonlarında, sudaki azot (NH₄-N, NO₃-N) ve BOİ konsantrasyonlarındaki artışın aksine çözünmüş oksijen değerleri azalan eğilim göstermiştir ki, bu beklenen bir durumdur. Akarsuda bazı bölgelerde zaman zaman gözlenen ani balık ölümlerinin bir sebebi de ÇO açısından gözlenen IV. Sınıf su kalitesi olabilmektedir. Her iki dönemde de azalan eğilimler gözlenmesi, kirliliğinin sucul yaşam açısından kontrol edilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır.

5. Sonuçlar

Son yıllarda iklim değişikliği ile azalan yağışlar ve artan insan kaynaklı baskılar (noktasal ve yayılı) su miktarı ile birlikte su kalitesinde de olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Bu nedenle, iklim değişikliğinin meteorolojik koşulları etkilemesiyle birlikte mevsimsel değişikliklere neden olduğu dikkate alındığında, su kalitesindeki mevsimsel değişikliklerin değerlendirilmesi, yüzeysel su kirliliğinin zamansal değişimlerini değerlendirmek açısından önemli olmuştur. Doğa ve insan kaynaklı nedenler ile her mevsimdeki yüzeysel reaksiyonlar farklılıklar göstermekte ve su kalitesindeki mevsimsel değişimin incelenmesi de bu değişimlerin ortaya konması açısından büyük önem taşımaktadır.

Bu amaçla sunulan çalışmada, Küçük Menderes Havzası'nda su kalitesinin mevsimsel değişimleri, istatistiksel analizler uygulanarak irdelenmeye çalışılmıştır. Su kalitesinin mevcut durumunun değerlendirilebilmesi için "pH", "sıcaklık", "çözünmüş oksijen (ÇO)", "nitrat (NO₃) azotu", "amonyum (NH₄) azotu" ve "biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ)" değişkenleri seçilmiştir. Bu değişkenler için eğilim testleri, gözlenmiş veriler düşük ve yüksek akım dönemlerine ayrılarak yapılmıştır. "Sıcak Dönem" olarak Nisan, Mayıs, Haziran, Temmuz, Ağustos, Eylül, Ekim ayları; "Soğuk Dönem" olarak ise Kasım, Aralık, Ocak, Şubat ve Mart ayları ele alınmıştır. Elde edilen sonuçlarda "anamlı" bulunan artan ve azalan eğilimler değerlendirmeye alınarak, bu parametreler ve konumlar için daha detaylı incelemeye geçilmiştir.

Yapılan incelemeler sonucunda, 2000'li yılların başından günümüze kadar gözlenen değerlerde anlamlı bir artış olduğu izlenmiştir. Genelde tüm havzada düşük akım koşullarında pH, ÇO, BOİ değişkenleri için III. ve IV. Sınıf su kalitesinin

görülmesi, havzadaki evsel ve tarımsal deşarjların göstergesidir. Suyun çeşitli amaçlar için kullanımı mümkün olmayan kalitede olması, havzada kirlilik önleme stratejilerinin gözden geçirilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Tüm bu değerlendirmeler sonucunda, su kalitesi parametrelerinin mevsimsel değişimlerinin incelenmesi, gelecek planlarına temel oluşturulacak etken unsurlardan biri olacaktır. İklim değişikliği ile meteorolojik koşullardaki mevsimsel farklılıkların, benzer şekilde su kalitesinde de izlendiği ve birçok kirlilik önleme planlarının hazırlanmasına alt yapı oluşturacağı sunulan bu çalışma ile öngörülmektedir. Çalışma kapsamında uygulanan yöntem, havza yönetiminde karar verici konumunda olan yetkililer için, havzadaki en etkin kirlenici kaynaklarının ve konumlarının belirlenmesinde kolaylık sağlamak ile birlikte; yönetim, idare ve gözlem sistemi kararlarının değerlendirilmesine de destek alt yapı olacaktır.

Teşekkür

Sunulan çalışma, TÜBİTAK 116Y423 no.lu proje desteğiyle gerçekleştirilmiş olup, yazarlar TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirler.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Zwart, D., Trivedi, R.C. 1995. Manual on Integrated Water Quality Evaluation, Integral part of project "Biomonitoring Indian rivers 11" under RIVM project number 802023 and DGIS project number 754192 IN/92/021, Directorate General for International Cooperation, Netherlands Ministry of Foreign Affairs.
- [2] Gikas, G., Tsihrintzis, V., Akratos, C., Charalampides, G. 2008. Water quality trends in Polyphytos Reservoir, Aliakmon River, Greece. Environmental monitoring and assessment, 149, 163-81.
- [3] Leščešen, I., Dolinaj, D., Pantelić, M., Stevan Savić, Dragan Milošević, 2018. Statistical Analysis of Water Quality Parameters in Seven Major Serbian Rivers during 2004–2013 Period. Water Resour 45, 418–426.
- [4] Babić, G., Vuković, M., Voza, D., Takić, L., Mladenović-Ranisavljević, I. 2019. Assessing Surface Water Quality in the Serbian Part of the Tisa River Basin. Polish Journal of Environmental Studies, 28(6), 4073-4085.

- [5] Iqbal, M.M., Shoaib, M., Farid, H.U., Lee, J.L. 2018. Assessment of Water Quality Profile Using Numerical Modeling Approach in Major Climate Classes of Asia. *International journal of environmental research and public health*, 15(10), 2258.
- [6] Debels, P., Figueroa, R., Urrutia, R., Barra, R., Niell, X. 2005. Evaluation of Water Quality in the Chillán River (Central Chile) Using Physicochemical Parameters and a Modified Water Quality Index. *Environ Monit Assess* 110, 301-322.
- [7] Massoud, M.A. 2012. Assessment of water quality along a recreational section of the Damour River in Lebanon using the water quality index. *Environ Monit Assess* 184, 4151-4160.
- [8] Gandaseca, S., Rosli, N., Ngayop, J., Arianto, C. 2011. Status of Water Quality Based on the Physico-Chemical Assessment on River Water at Wildlife Sanctuary Sibuti Mangrove Forest, Miri Sarawak. *American Journal of Environmental Sciences*. 7. 269-275.
- [9] Leščešen, I., Pantelić, M., Dolinaj, D., Stojanović, V., Milošević, D. 2015. Statistical Analysis of Water Quality Parameters of the Drina River (West Serbia), 2004-11. *Polish Journal of Environmental Studies*, 24(2), 555-561.
- [10] EC (2013). Improving The Environmental Quality of the Black Sea Through Better Waste Water Treatment & Climate Change Adaptation of the Water Sector In Moldova, Final Report on Assessing the Impact of Climate Change on Water Supply Sources and Wss Systems in Moldova and Inventory Possible Adaptation Measures (Task 1), European Commission (DG Environment), Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), 70s.
- [11] Olds, B.P., Peterson, B.C., Koupal, K.D., Farnsworth-Hoback, K.M., Schoenebeck, C.W., Hoback, W.W. 2011. Water quality parameters of a Nebraska reservoir differ between drought and normal conditions, *Lake and Reservoir Management*, 27:3, 229-234.
- [12] Wang, Y., Bian, J., Zhao, Y., Tang, J., Jia, Z. 2018. Assessment of future climate change impacts on nonpoint source pollution in snowmelt period for a cold area using SWAT. *Scientific Reports*. 8, 2402.
- [13] Delpla, I., Jung, A., Baurès, E., Clement, M., Thomas, O. 2009. Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production. *Environment International*, 35, 1225-1233.
- [14] Kostopoulou, E., Jones, P. 2005. Assessment of climate extremes in the Eastern Mediterranean. *Meteorol. Atmos. Phys.* 89, 69-85.
- [15] Soltani, M., Laux, P., Kunstmann, H., Stan, K., Sohrabi, M.M., Molanejad, M., Sabziparvar, A.A., Ranjbar SaadatAbadi, A., Ranjbar, F., Roustia, I., Zawar-Reza, P., Khoshakhlagh, F., Soltanzadeh, I., Babu, C.A., Azizi, G.H., Martin, M.V. 2016. Assessment of climate variations in temperature and precipitation extreme events over Iran. *Theor Appl Climatol* 126, 775-795.
- [16] Yuzhou, L., Ficklin, D.L., Liu, X., Zhang, M. 2013. Assessment of climate change impacts on hydrology and water quality with a watershed modeling approach, *Science of The Total Environment*, 450-451, 72-82.
- [17] O'Farrell, I., Lombardo, R.J., de Tezanos Pinto, P., Loez, C. 2002. The assessment of water quality in the Lower Luján River (Buenos Aires, Argentina): phytoplankton and algal bioassays, *Environmental Pollution*, 120-2, 207-218.
- [18] Shrestha, S., Kazama, F. 2007. Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan, *Environmental Modelling & Software*, 22-4, 464-475.
- [19] Ruggieri, N., Castellano, M., Capello, M., Maggi, S., Povero, P. 2011. Seasonal and spatial variability of water quality parameters in the Port of Genoa, Italy, from 2000 to 2007, *Marine Pollution Bulletin*, 62-2, 340-349.
- [20] Garizi, A.Z., Sheikh, V., Sadoddin, A. 2011. Assessment of seasonal variations of chemical characteristics in surface water using multivariate statistical methods. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 8, 581-592.
- [21] Hughes, M.K., Diaz, H.F. 1994. Was there a 'medieval warm period', and if so, where and when?. *Climatic Change* 26, 109-142.
- [22] Solidoro, C., Pastres, R., Cossarini, G., Ciavatta, S. 2004. Seasonal and spatial variability of water quality parameters in the lagoon of Venice, *Journal of Marine Systems*, Volume 51, Issues 1-4, 7-18.
- [23] Tokatlı, C., Köse, E., Arslan, N., Emiroğlu, Ö., Çiçek, A., Dayıoğlu, H. 2016. Emet Çayı Su Kalitesinin Mevsimsel Değişimi. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 21, 9.
- [24] Doğan Demir, A., Üstün, Ş., Yasin, D. 2016. Murat Nehri Su kalite Parametrelerinin Trend Analizi ve Tarımsal Açıldan Kullanılabilirliği. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 26(3), 414-420.
- [25] Yüceer, A., İnkayalı N.G. 2004. Aşağı Seyhan Nehri Su Kalite Değişiminin QUAL2E Modeli İle İncelenmesi, *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi* 14(3), 1-8.
- [26] Baştürk, E., Alver, A. 2019. Melendiz Nehri Su Kalitesinin Farklı Kullanım Amaçlarına Göre Değerlendirilmesi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*. 8 (2), 731-740.

- [27] SYGM, 2018. Küçük Menderes Havzası Kuraklık Yönetim Planı, Cilt I: Havzanın Genel Tanıtımı ve Kuraklık Analizleri, Su Yönetimi Genel Müdürlüğü, Taşkın ve Kuraklık Yönetimi Dairesi Başkanlığı, Ankara, 199s.
- [28] SYGM, 2018. Küçük Menderes Havzası Kuraklık Yönetim Planı, Cilt II: Su Bütçesi Çalışmaları, Su Yönetimi Genel Müdürlüğü, Taşkın ve Kuraklık Yönetimi Dairesi Başkanlığı, Ankara, 87s.
- [29] SYGM, 2018. Küçük Menderes Havzası Kuraklık Yönetim Planı, Cilt III: Sektörel Etkilenebilirlik Analizleri, Tedbirler ve Eylem Planı, Su Yönetimi Genel Müdürlüğü, Taşkın ve Kuraklık Yönetimi Dairesi Başkanlığı, Ankara, 303s.
- [30] SYGM 2019. Küçük Menderes Havzası Nehir Havza Yönetim Planı Hazırlanması Projesi, Nehir Havza Yönetim Planı Nihai Raporu, Su Yönetimi Genel Müdürlüğü, Ankara, 889 s.
- [31] MAM 2010. Havza Koruma Eylem Planlarının Hazırlanması Projesi, Küçük Menderes Havzası Nihai Raporu, Cilt I, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Çevre Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, 519s.
- [32] ÇŞB 2016. Küçük Menderes Havzası Kirlilik Önleme Eylem Planı, T.C Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara, 68s.
- [33] Gündoğdu, V., Özkan, E.Y. 2006. Küçük Menderes Nehri Ölçüm Ağı Tasarımı ve Su Kalite Değişkenlerinin İrdelenmesi Çalışması. Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi, 23(3-4), 361-369.
- [34] Sütgibi, S. 2009. Küçük Menderes Nehri Delta Ovası ve Degradasyonel Etkiler, Ege Coğrafya Dergisi, 18/(1-2), 59-72, İzmir.
- [35] Kurt, S., Haybat, H. 2015. Environmental Geomorphology of the Küçük Menderes River Delta - Küçük Menderes Nehri Deltasının Çevresel Jeomorfolojisi, Route Educational and Social Science Journal, 2(3).
- [36] SYGM 2018. Küçük Menderes Nehir Havzası Yönetim Planı, Stratejik Çevresel Değerlendirme Kapsam Belirleme Raporu, Su Yönetimi Genel Müdürlüğü, Ankara, 120s.
- [37] Akyüz, Y., Atis, E. 2018. Küçük Menderes Havzasında İklim Değişikliğinin Olası Etkileri ve Üreticilerin Konuya İlişkin Farkındalıkları. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi 21(Özel Sayı), 109-115.
- [38] Tchobanoglous, G., Burton, F.L. 1991. Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse. McGraw-Hill Series, 3rd Edition, Metcalf and Eddy, Inc., 1334s.
- [39] Uslu, O., Türkman, A. 1987. Su Kirliliği ve Kontrolü, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi - 1, 364s.
- [40] Tebbutt, T.H.Y. 1998. Principles of Water Quality control (Fifth Edition), Butterworth-Heinemann, 288s.
- [41] SKKY (2004). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, <https://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/icerikler/su-k-rl-l-g--kontrolu-yonetmel-g--20190104091110.pdf> (Erişim Tarihi: 18.03.2020).
- [42] SKKY (2008). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2008/02/20080213-13.htm> (Erişim Tarihi: 18.03.2020).
- [43] Helsel, D.R., Hirsch R.M. 2002. Statistical Methods in Water Resources. Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey, Book 4, Hydrologic Analysis and Interpretation Chapter 3, U.S. Geological Survey.
- [44] Yue, S., Wang, C. 2004. The Mann-Kendall Test Modified by Effective Sample Size to Detect Trend in Serially Correlated Hydrological Series. Water Resources Management 18, 201-218.
- [45] Ye, L., Shi, K., Xin, Z., Wang, C., Zhang, C. 2019. Compound Droughts and Heat Waves in China, Sustainability, 11(12), 3270.
- [46] Sen P.K. 1968. Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau. J Am Stat As 63:1379-1389.
- [47] Karakus, C.B. 2017. Trend Analysis Methods for Hydro-Meteorological Parameters. International Journal of Scientific and Technological Research, 3(2), 22 -32.
- [48] Büyükyıldız, M., Berktaş, A. 2004. Parametrik Olmayan Testler Kullanılarak Sakarya Havzası Yağışlarının Trend Analizi, S.Ü. Müh.-Mim. Fak. Derg., 19(2).
- [49] Gocic, M. and Trajkovic, S. 2013. Analysis of Changes in Meteorological Variables Using Mann-Kendall And Sen's Slope Estimator Statistical Tests in Serbia, Global and Planetary Change, 100, 172-182.
- [50] Gilbert R. O. 1987. Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring. Wiley, New York, 336s.

Kastamonu'da Tüketilen Ticari Ayranların Bazı Mikrobiyolojik ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Betül Hilal DİNÇ¹ , Deren TAHMAS KAHYAOĞLU^{2*} 

^{1,2}Kastamonu Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 37150, Kastamonu, Türkiye

(Alınış / Received: 14.09.2020, Kabul / Accepted: 03.05.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Ayran,
Mikrobiyolojik,
Fiziksel,
Kimyasal

Özet: Bu araştırmada 2020 yılının Ocak ayında Kastamonu'daki 32 adet açığa satılan ayran (ASA) ve 32 adet de ambalajlı ayran (AA) olmak üzere toplam 64 adet ayran örneği ile çalışılmıştır. ASA ve AA örneklerinde toplam aerobik mezofilik bakteri (TAMB), MRS agarda gelişen laktik asit bakterileri, M17 agarda gelişen laktik asit bakterileri, maya-küf, koliform grubu bakteri ve *Staphylococcus aureus* ortalama sayıları sırasıyla 5,78 log kob/ml-3,26 log kob/ml; 4,76 log kob/ml-3,66 log kob/ml; 4,17 log kob/ml-2,71 log kob/ml; 3,55 log kob/ml-<2 log kob/ml; 0,25 log kob/ml-<2 log kob/ml; 2,26 log kob/ml-<2 log kob/ml olarak bulunmuştur. ASA ve AA örneklerinde kurumadde (KM), yağ, yağsız KM, protein, pH, titrasyon asitliği (TA), tuz, laktoz, özgül ağırlık, serum ayrılması ve viskozite değerleri sırasıyla %6,18-7,27; %1,45-1,82; %4,73-5,45; %2,05-1,95; 3,89-4,33; %0,60-0,51; %0,43-0,92; %2,24-2,57; 1,0135-1,0210; %29,41-24,12; 66,2878-63,4603 olarak tespit edilmiştir. AA örneklerinin tamamı Türk Gıda Kodeksi Fermente Süt Ürünleri Tebliği'nde belirtilen mikrobiyolojik kriterlere göre uygun bulunmuştur. Söz konusu tebliğe göre ortalama değerler göz önüne alındığında, AA örnekleri tam yağlı ayran (süt yağı $\geq 1,8$), ASA örnekleri ise %1,45 yağlı ayran olarak belirlenmiştir.

Investigation of Some Microbiological and Physicochemical Properties of Commercial Ayran Consumed in Kastamonu

Keywords

Ayran,
Microbiological,
Physical,
Chemical

Abstract: In this research, a total of 64 ayran samples were studied, 32 of which were unpackaged (UP) and 32 packaged (P) ayran samples that were sold in Kastamonu market in January 2020. Total aerobic mesophilic bacteria (TAMB), lactic acid bacteria growing on MRS agar, lactic acid bacteria growing on M17 agar, yeast-mold, coliform group bacteria and *Staphylococcus aureus* counts in UP and P ayran were found on average 5.78 log cfu/ml-3.26 log cfu/ml; 4.76 log cfu/ml-3.66 log cfu/ml; 4.17 log cfu/ml-2.71 log cfu/ml; 3.55 log cfu/ml-<2 log cfu/ml; 0.25 log cfu/ml-<2 log cfu/ml; 2.26 log cfu/ml-<2 log cfu/ml, respectively. Dry matter (DM), fat, non-fat DM, protein, pH, titratable acidity (TA), salt, lactose, specific gravity, syneresis and viscosity values in UP and P ayran were determined 6.18-7.27%; 1.45-1.82%; 4.73-5.45%; 2.05-1.95%; 3.89-4.33; 0.60-0.51%; 0.43-0.92%; 2.24-2.57%; 1.0135-1.0210; 29.41-24.12%; 66.2878-63.4603, respectively. According to the microbiological criteria specified in the Turkish Food Codex Communiqué On Fermented Milk Products, all P samples were found suitable. Considering the average values according to the said this communiqué, P samples were determined as whole ayran (milk fat ≥ 1.8), and UP samples as 1.45% fat ayran.

1. Giriş

Süt; insan vücudunun korunması, gelişmesi, yenilenmesi ve çalışması için gerekli olan besin öğelerinin tamamını içermektedir ve protein, karbonhidrat, yağ, B2 ve B12 vitamini, kalsiyum,

fosfor gibi birçok besin öğesinin kaynağını oluşturmaktadır [1]. Süt hızlı bozulabilen bir gıda olduğundan daha uzun süre muhafaza edilebilmesi için farklı fermente süt ürünleri geliştirilmiştir [2]. Yoğurt en bilinen fermente süt ürünlerinden biridir. Yoğurt içerdiği besin öğeleri, folik asit, magnezyum ve

*İlgili yazar: dtkahyaoglu@kastamonu.edu.tr

çinko değerleri yönünden zengin bir gıda maddesidir. İçerdiği besinler yönünden kemik gelişimi, büyüme, gelişme ve sindirim sistemini düzenleme gibi etkileri bulunmaktadır [3]. Yoğurdun bileşimi, hammaddeye, starter kültüre, fermantasyon işlemine ve süte uygulanan ısıl işleme göre değişim göstermektedir. Yoğurt, starter kültürlerin etkileşimi ile laktik asit fermantasyonuna uğraması sonucu oluşan besin değeri yüksek ve hazmı kolay bir üründür. Fermantasyon işlemi, süt ürünlerine işlevsel nitelik katmaktadır [4].

Yoğurdun tüketim şekillerinden biri de onu ayran haline getirmektir [5]. Süt ve süt ürünlerinden olan ayran çok eski dönemlerden beri toplumumuzda geleneksel olarak üretilmektedir. Ayran fermente bir süt ürünü olup besleyici değeri ile Türk toplumunda önemli bir yere sahiptir. Ferahlatıcı etkisi, üstün besleyici değeri, sindirim kolaylığı ve aromasıyla özellikle yaz aylarında fazla tüketilen bir içeceğimizdir [6]. Ayrıca ayran içerdiği yüksek miktarda elektrolit ile özellikle yaz aylarında terleme sebebiyle kaybedilen su ve mineralleri dengeleme işlevi görmektedir [7]. Üretim prosesine bağlı olarak ayranın hammaddesi süt veya yoğurttur. Türk Gıda Kodeksi Fermente Süt Ürünleri Tebliği'ne göre ayranın tanımı 'yoğurda su ilave edilerek veya bileşimi ayarlanan süte spesifik starter kültür olarak *Streptococcus thermophilus* ve *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus*'un birlikte ilave edilmesiyle hazırlanan fermente süt ürünüdür'. Bu tebliğe göre ayranlar 'tam yağlı, yarım yağlı ve yağsız' olmak üzere 3 sınıfa ayrılmaktadır ve tebliğde tam yağlı ayranlar en az %1,5; yarım yağlı ayranlar en az %0,8; yağsız ayranlar ise en fazla %0,15 oranında süt yağı içermelidir' denilmektedir [8].

Ayran evlerde, lokantalarda yoğurdun sulandırılması yöntemi ile elde edilirken büyük işletmelerde modern proseslerle paketlenerek üretilmektedir. Ayran düşük bir pH'ya sahip olduğu için diğer süt ürünlerine nazaran mikrobiyal bozulmalara karşı daha stabildir. Ancak üretim esnasında ürünün raf ömrünü ve kendine has özelliklerini kaliteli hammadde kullanılmaması, üretimde yapılan hatalar ve sağlanamayan hijyen koşulları gibi faktörler olumsuz etkilemektedir [9]. Geleneksel bir içeceğimiz olan ayran hazırlanma aşamasında oluşan bazı olumsuz durumların azaltılması ve stabil bir yapı kazandırılmasıyla diğer içeceklerle rekabet edebilir duruma gelecektir. Piyasaya sunulan ayranlarla ilgili yapılan bazı araştırmalar ayranların standart bir yöntemle üretilmediklerini ve bileşim açısından bazı farklılıkların söz konusu olduğunu ortaya koymuştur [6, 9-12].

Ülkemizde ayranın üretim miktarı gün geçtikçe artmaktadır. Ancak mevcut yeni teknolojilerin kullanılmaması nedeniyle ayranlarda arzu edilen kaliteye ulaşamamaktadır. Üretimine bir kısmı modern tesislerde ve ancak çoğunlukla küçük işletmelerde, mandıralarda, restoran, büfe ve benzeri

yerlerde yapılan ayran mevcut teknolojiden uzak ve hijyen yönünden eksik bir şekilde üretilmektedir. Bu sebeple piyasada birbirinden bileşim ve kalite yönünden oldukça farklı ayranlara rastlamak mümkündür [6].

Bu araştırmada Kastamonu piyasasında tüketime sunulmuş açıkta satılan ve ambalajlı ayranların bazı mikrobiyolojik ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu araştırmada 2020 yılının Ocak ayında Kastamonu'da toplu yemek hizmeti veren yerlerden 32 adet açıkta satılan ayran örneği ve Kastamonu piyasasında satılan 32 adet ambalajlı ayran örneği olmak üzere toplam 64 adet ayran örneği ile çalışılmıştır. Bütün örnekler analizler boyunca +4°C'de muhafaza edilmiştir. Kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır.

2.1. Mikrobiyolojik analizler

Mikrobiyolojik analizler için hazırlanan dilüsyonlardan (10^{-1} ile 10^{-6} arasında) yayma plak yöntemi kullanılarak petrilere ekim yapılmıştır. Toplam mezofilik aerobik bakteri sayımı için Plant Count Agar (PCA) kullanılmıştır. Petriler 31-32°C'de 48 saat inkübe edildikten sonra sayım yapılmıştır. Laktik asit bakteri sayımı için MRS ve M17 agar kullanılmıştır. M17 agar kullanılan petriler 31°C'de 24 saat inkübe edildikten sonra sayım yapılmıştır. MRS agar kullanılan petriler anaerobik ortama konulmuş ve 48 saat inkübe edildikten sonra sayım yapılmıştır [13]. Maya ve küf sayımı için Dichloran Rose Bengal Chloramphenicol Agar (DRBC) kullanılmıştır. Petriler 25°C'de 5 gün inkübe edildikten sonra sayım yapılmıştır [9]. Koliform grubu bakteri sayımı için Violet Red Bile Agar (VRB) kullanılmıştır. Petriler 37°C'de 48 saat inkübe edildikten sonra sayım yapılmıştır [11]. *Staphylococcus aureus* sayımı için Baird Parker Agar (BPA) kullanılmıştır. 37 °C'de 48 saat inkübe edildikten sonra sayım yapılmıştır [14].

2.2. Fizikokimyasal analizler

Kurumadde (KM) miktarı gravimetrik olarak belirlenmiştir [13]. Yağ miktarı tayini Gerber metodu kullanılarak yapılmıştır [9]. Yağsız KM miktarı, KM miktarından yağ miktarı çıkarılarak belirlenmiştir. Protein miktarı Kjeldahl yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir [13]. pH değeri pH-metre ile belirlenmiştir [15]. Titrasyon asitliği (TA) % laktik asit cinsinden belirlenmiştir [13]. Tuz miktarı Mohr yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir [11]. Laktoz miktarı % Laktoz = % KM - (% Yağ + % Protein + % Tuz) formülü ile belirlenmiştir. Özgül ağırlık miktarı piknometre ile belirlenmiştir [13]. Serum ayrılması miktarı örneklerin 100 ml'lik ölçü silindirlerine konulup 15 gün boyunca bekletilmesiyle % olarak belirlenmiştir

[15]. Viskozite ölçümleri R4 başlığı kullanılarak Fungilab marka viskozimetre (İspanya) ile yapılmıştır [14].

3. Bulgular

3.1. Ayran Örneklerinin Bazı Mikrobiyolojik Analiz Sonuçları

Ayran örneklerinin bazı mikrobiyolojik analiz sonuçlarının en düşük, en yüksek ve ortalama değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Mikrobiyolojik analizler sonucunda toplam mezofilik aerobik bakteri sayısı açıkta satılan ayran örneklerinde en düşük $4,08 \pm 0,12$ log kob/ml en yüksek $6,69 \pm 0,05$ log kob/ml ortalama $5,78 \pm 0,59$ log kob/ml olarak tespit edilmiştir. Mikrobiyolojik analizler sonucunda toplam mezofilik aerobik bakteri sayısı ambalajlı ayran örneklerinde en düşük $2,25 \pm 0,14$ log kob/ml, en yüksek $4,15 \pm 0,21$ log kob/ml ve ortalama $3,26 \pm 0,69$ log kob/ml olarak bulunmuştur.

Açıkta satılan ayran örneklerinde MRS agarda gelişen laktik asit bakteri sayısı en düşük $3,38 \pm 0,12$, en yüksek $5,77 \pm 0,20$, ortalama $4,76 \pm 0,63$ log kob/ml olarak, M17 agarda gelişen laktik asit bakteri sayısı en düşük $3,22 \pm 0,11$, en yüksek $5,19 \pm 0,15$, ortalama $4,17 \pm 0,58$ olarak bulunmuştur. Ambalajlı ayran örneklerinde MRS agarda gelişen laktik asit bakterileri en düşük $2,43 \pm 0,23$ log kob/ml, en yüksek $4,31 \pm 0,01$ log kob/ml ve ortalama $3,66 \pm 1,43$ log kob/ml olarak, M17 agarda gelişen laktik asit bakterileri en düşük $2,12 \pm 0,05$ log kob/ml, en yüksek $3,66 \pm 0,03$ log kob/ml ve ortalama $2,71 \pm 1,18$ log kob/ml olarak bulunmuştur (Tablo 1).

Yapılan analizler sonucunda açıkta satılan ayran örneklerinde maya ve küf sayısı en düşük $2,12 \pm 0,17$ log kob/ml, en yüksek $5,19 \pm 0,12$ log kob/ml, ortalama $3,55 \pm 1,02$ log kob/ml olarak, ambalajlı ayran örneklerinde ise maya-küf sayısı <2 log kob/ml olarak tespit edilmiştir (Tablo 1). Analizi yapılan açıkta satılan ayran örneklerinde koliform grubu bakteri sayısı en düşük <2 log kob/ml, en yüksek $2,92 \pm 0,11$ log kob/ml ve ortalama $2,26 \pm 1,59$ log kob/ml olarak bulunmuştur. Açıkta satılan ayran örneklerinin 3 tanesinde koliform grubu bakteri tespit edilmiştir. Ambalajlı ayran örneklerinde koliform grubu bakteri sayısı <2 log kob/ml olarak tespit edilmiştir (Tablo 1). Açıkta satılan ayran örneklerinde *S. aureus* sayısı en düşük <2 log kob/ml, en yüksek $4,04 \pm 0,09$ log kob/ml ve ortalama $2,26 \pm 1,59$ log kob/ml olarak tespit edilmiştir. Açıkta satılan ayran örneklerinin 22 tanesinde *S. aureus* saptanmıştır. Ambalajlı ayran örneklerinde *S. aureus* sayısı <2 log kob/ml olarak tespit edilmiştir (Tablo 1).

3.2. Ayran Örneklerinin Bazı Fizikokimyasal Analiz Sonuçları

Ayran örneklerinin KM, yağ, yağsız KM ve protein miktarları sonuçlarının en düşük, en yüksek ve

ortalama değerleri Tablo 2'de verilmiştir. KM miktarının açıkta satılan ayran örneklerinde en düşük $\%4,33 \pm 0,03$, en yüksek $\%8,38 \pm 0,01$ ve ortalama $\%6,18 \pm 1,14$ olarak, ambalajlı ayran örneklerinde ise en düşük $\%5,80 \pm 0,03$, en yüksek $\%9,18 \pm 0,01$ ve ortalama $\%7,27 \pm 0,72$ olarak tespit edilmiştir (Tablo 2).

Yağ miktarı açıkta satılan ayran örneklerinde en düşük $\%0,25 \pm 0,07$, en yüksek $\%3,05 \pm 0,07$ ve ortalama $\%1,45 \pm 0,63$ olarak, ambalajlı ayran örneklerinde en düşük $\%1,00 \pm 0,00$, en yüksek $\%2,20 \pm 0,00$ ve ortalama $\%1,82 \pm 0,35$ olarak tespit edilmiştir (Tablo 2).

Açıkta satılan ayran örneklerinde yağsız KM miktarı en düşük $\%3,15 \pm 0,05$, en yüksek $\%6,58 \pm 0,01$ ve ortalama $\%4,73 \pm 0,91$ olarak, ambalajlı ayran örneklerinde yağsız KM miktarı en düşük $\%4,20$, en yüksek $\%8,20$ ve ortalama $\%5,45 \pm 0,74$ olarak bulunmuştur (Tablo 2).

Açıkta satılan ayran örneklerinde protein miktarı en düşük $\%1,33 \pm 0,01$, en yüksek $\%2,90 \pm 0,01$ ve ortalama $\%2,05 \pm 0,37$ olarak, ambalajlı ayran örneklerinde ise en düşük $\%1,56 \pm 0,00$, en yüksek $\%2,91 \pm 0,01$ ve ortalama $\%1,95 \pm 0,27$ olarak tespit edilmiştir (Tablo 2).

Ayran örneklerinin pH, TA, tuz ve laktoz miktarları sonuçlarının en düşük, en yüksek ve ortalama değerleri Tablo 3'te verilmiştir. Açıkta satılan ayran örneklerinin pH değeri, en düşük $3,67 \pm 0,00$, en yüksek $4,32 \pm 0,00$ ve ortalama $3,89 \pm 0,16$ olarak tespit edilmiştir. Ambalajlı ayran örneklerinde pH değeri, en düşük $4,00 \pm 0,02$, en yüksek $4,73 \pm 0,03$ ve ortalama $4,33 \pm 0,17$ olarak bulunmuştur (Tablo 3).

Yaptığımız çalışmada açıkta satılan ayran örneklerinde asitlik miktarı en düşük $\%0,48 \pm 0,00$, en yüksek $\%0,70 \pm 0,00$ ve ortalama $\%0,60 \pm 0,07$ olarak tespit edilmiştir. Ambalajlı ayran örneklerinde asitlik miktarı en düşük $\%0,44 \pm 0,00$, en yüksek $\%0,59 \pm 0,00$ ve ortalama $0,51 \pm 0,04$ olarak bulunmuştur (Tablo 3).

Açıkta satılan ayran örneklerinde tuz miktarı en düşük $\%0,15 \pm 0,00$, en yüksek $\%0,99 \pm 0,01$ ve ortalama $\%0,43 \pm 0,22$ olarak tespit edilmiştir. Ambalajlı ayran örneklerinde tuz miktarı en düşük $\%0,73$, en yüksek $\%1,05$ ve ortalama $\%0,92 \pm 0,08$ olarak bulunmuştur (Tablo 3).

Açıkta satılan ayran örneklerinde laktoz miktarı, en düşük $\%0,76 \pm 0,06$, en yüksek $\%3,98 \pm 0,01$ ve ortalama $\%2,24 \pm 0,76$ olarak tespit edilmiştir. Ambalajlı ayran örneklerinde laktoz değeri, en düşük $\%1,30 \pm 0,01$ en yüksek $\%3,81 \pm 0,00$ ve ortalama $\%2,57 \pm 0,73$ olarak bulunmuştur (Tablo 3).

Ayranların özgül ağırlık, serum ayrılması ve viskozite sonuçlarının en düşük, en yüksek ve ortalama değerleri Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 1. Ayran örneklerinin bazı mikrobiyolojik analiz sonuçları

Örnek		TAMB	MRS	M17	Maya-Küf	Koliform	<i>S. aureus</i>
ASA	En düşük	4,08±0,12	3,38±0,12	3,22±0,11	2,12±0,17	<2	<2
AA		2,25±0,14	2,43±0,23	2,12±0,05	<2	<2	<2
ASA	En yüksek	6,69±0,05	5,77±0,20	5,19±0,15	5,16±0,12	2,92±0,11	4,04±0,09
AA		4,15±0,21	4,31±0,01	3,66±0,03	<2	<2	<2
ASA	Ortalama	5,78±0,59	4,76±0,63	4,17±0,58	3,55±1,02	0,25±0,80	2,26±1,59
AA		3,26±0,69	3,66±1,43	2,71±1,18	<2	<2	<2

ASA: Açıkta satılan ayran, AA: Ambalajlı ayran, TAMB: Toplam aerobik mezofilik bakteri, MRS: MRS agarda gelişen laktik asit bakterileri, M17: M17 agarda gelişen laktik asit bakterileri. Tabloda verilen değerler log kob/ml cinsindedir.

Tablo 2. Ayran örneklerinin bazı bileşim özelliklerine ait analiz sonuçları

Örnek		KM (%)	Yağ (%)	YKM (%)	Protein (%)
ASA	En düşük	4,33±0,03	0,25±0,07	3,15±0,05	1,33±0,01
AA		5,80±0,03	1,00±0,00	4,20±0,03	1,56±0,00
ASA	En yüksek	8,38±0,01	3,05±0,07	6,58±0,01	2,90±0,01
AA		9,18±0,01	2,20±0,00	8,18±0,01	2,91±0,01
ASA	Ortalama	6,18±1,14	1,45±0,63	4,73±0,91	2,05±0,37
AA		7,27±0,72	1,82±0,35	5,45±0,74	1,95±0,27

ASA: Açıkta satılan ayran, AA: Ambalajlı ayran, KM: Kurumadde, YKM: Yağsız kurumadde

Tablo 3. Ayran örneklerinin pH, titrasyon asitliği, tuz ve laktoz miktarları

Örnek		pH	TA (%)	Tuz (%)	Laktoz (%)
ASA	En düşük	3,67±0,00	0,48±0,00	0,15±0,00	0,76±0,06
AA		4,00±0,02	0,44±0,00	0,73±0,00	1,30±0,01
ASA	En yüksek	4,32±0,00	0,70±0,00	0,99±0,01	3,98±0,01
AA		4,73±0,03	0,59±0,00	1,05±0,04	3,81±0,00
ASA	Ortalama	3,89±0,16	0,60±0,07	0,43±0,22	2,24±0,76
AA		4,33±0,17	0,51±0,04	0,92±0,08	2,57±0,73

ASA: Açıkta satılan ayran, AA: Ambalajlı ayran, TA: Titrasyon asitliği

Tablo 4. Ayran örneklerinin özgül ağırlık, serum ayrılması ve viskozite değerleri

Örnek		Özgül ağırlık	Serum ayrılması (%)	Viskozite (cP)
ASA	En düşük	0,9904±0,00	2,00±0,00	17,2793±0,79
AA		0,9992±0,00	17,00±0,00	32,6898±5,29
ASA	En yüksek	1,0267±0,00	59,00±2,83	237,3703±3,11
AA		1,0264±0,00	29,50±0,71	134,5588±3,95
ASA	Ortalama	1,0135±0,00	29,41±12,32	66,2878±42,10
AA		1,0210±0,00	24,12±3,63	63,4603±32,02

ASA: Açıkta satılan ayran, AA: Ambalajlı ayran

Açıkta satılan ayran örneklerinde özgül ağırlık en düşük 0,9904±0,00, en yüksek 1,0267±0,00 ve ortalama 1,0135±0,00 olarak bulunmuştur. Ambalajlı ayran örneklerinde özgül ağırlık değeri en düşük 0,9992±0,00, en yüksek 1,0264±0,00 ve ortalama 1,0210±0,00 olarak tespit edilmiştir (Tablo 4).

Açıkta satılan ayran örneklerinde serum ayrılması miktarı en düşük %2,00, en yüksek %59,00 ve ortalama %29,41±12,32 olarak bulunmuştur. Ambalajlı ayran örneklerinde serum ayrılması miktarı en düşük %17,00±0,00, en yüksek %29,50±0,71 ve ortalama 24,12±3,63 olarak tespit edilmiştir (Tablo 4).

Açıkta satılan ayran örneklerinde viskozite en düşük 17,2793±0,79, en yüksek 237,3703±3,11, ortalama 66,2878±42,10 olarak, ambalajlı ayran örneklerinde viskozite değerleri, en düşük 32,6898±5,29, en yüksek 134,5588±3,95 ve ortalama 63,4603±32,02 olarak bulunmuştur (Tablo 4).

4. Tartışma ve Sonuç

4.1. Mikrobiyolojik Analizler

Elazığ ilinde yapılan bir araştırmada satışa sunulan açıkta satılan ayranlarda toplam mezofilik aerobik bakteri sayısının en düşük 6,60 log kob/ml, en yüksek 9,02 log kob/ml ve ortalama 8,02 log kob/ml olduğu bildirilmiştir [6]. Bildirilen bu değerler elde ettiğimiz değerlerden daha yüksek bulunmuştur. İstanbul'da tüketime sunulan ayranların bazı kalite kriterleri üzerinde yapılan bir çalışmada TAMB sayısının açıkta satılan ayranlarda 1×10^2 kob/ml ile $2,5 \times 10^6$ arasında değişim gösterdiği ve ortalama $2,2 \times 10^5$ kob/ml olduğu belirtilmiştir [11]. Söz konusu çalışmadaki değerler bu çalışmada elde ettiğimiz değerlerle benzerlik göstermektedir. Diğer taraftan ayran üretim aşamalarında kritik kontrol noktalarını belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada, satışa hazır ayranlarda TAMB sayısının ortalama olarak 3,8 log kob/ml olduğu

rapor edilmiştir [16]. Elazığ'daki ambalajlı ayran örneklerindeki TAMB sayılarının ise en düşük 4,65 log kob/ml en yüksek 8,95 log kob/ml ve ortalama 7,03 log kob/ml olduğu bildirilmiştir [6].

Laktik asit bakterileri özellikle süt ürünlerinde bulunarak ürünlerin kendine özgü yapı, aroma, tat gibi bileşenlerin oluşmasını sağlarlar [17]. Farklı ticari kültür kullanarak, farklı yöntemlerle üretilen ayranların laktik asit bakterileri içeriğinin belirlendiği bir çalışmada süttten elde edilen ayran örneklerinde toplam laktik asit bakteri sayısının 5.27-6.97 log kob/g arasında, yoğurttan elde edilen ayran örneklerinde ise 2.33-6.80 log kob/g arasında değiştiği belirtilmiştir [18].

Yapılan bir çalışmada açıkta satılan ayran örneklerinde maya ve küf sayısı $1,9 \times 10^5$ kob/ml olarak tespit edilmiştir [9]. Başka bir çalışmada ise açıkta satılan ayran örneklerinde maya ve küf sayıları ortalama $5,52 \pm 0,14$ log kob/ml olarak bulunmuştur [6]. Bulunan bu değerler elde ettiğimiz değerlerden daha yüksektir. Maya ve küfler düşük pH derecelerinde üreyip gelişebildikleri için gıdaların bozulmasında önemli rol oynamaktadırlar [6]. Türk Gıda Kodeksi Fermente Süt Ürünleri Tebliği'nde ayranlarda maya-küf sayısı limitleri 10^2 - 10^3 kob/ml olarak belirtilmiştir [8]. Bu açıdan değerlendirildiğinde ambalajlı ayran örneklerinin tamamı standarda uygun bulunmuştur. Yapılan bir çalışmada İstanbul piyasasında satışa sunulan 65 adet orijinal ambalajlı kapalı ayran numunesinde, küf sayısı 0 ile $8,4 \times 10^3$ kob/ml arasında değişim göstermiş ve ortalama $6,4 \times 10^2$ kob/ml olarak tespit edilmiştir [11]. Bulunan bu değerler elde ettiğimiz değerlerden yüksektir. Kırklareli'nde üretilen yoğurt ve ayranların bazı özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada orijinal ambalajlı ayranlarda maya-küf sayısının $1,9 \times 10^5$ kob/ml olduğu belirtilmiştir [9]. Elazığ'da tüketime sunulan açık ve ambalajlı ayranların bazı özelliklerini saptamak amacıyla yapılan bir çalışmada ise maya ve küf sayısının ortalama $3,76 \pm 0,30$ log kob/ml olduğu bildirilmiştir [6].

Açıkta satılan ayran örneklerinin 3 tanesinde koliform grubu bakteri tespit edilmiştir. Bu ayran örneklerinde koliform grubu bakterilerinin bulunması; yeterli hijyen ortamının sağlanamamasından, ısıl işlemin iyi bir şekilde uygulanamamasından veya kontaminasyondan kaynaklanmış olabilir. Yapılan bir çalışmada açık olarak tüketime sunulan 30 adet ayran örneğinde koliform grubu bakteri sayısının ortalama 2,2 log kob/ml olduğu rapor edilmiştir [10]. Bildirilen bu değer, Kastamonu'daki ayran örneklerinde tespit edilen ortalama koliform değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Ambalajlı ayran örneklerinin hepsi Türk Gıda Kodeksi Fermente Süt Ürünleri Tebliği'nde belirlenen mikrobiyolojik kriterler bakımından incelendiğinde standarda uygun bulunmuştur [8]. İstanbul'da tüketime sunulan ayranların bazı kalite kriterleri üzerinde yapılan bir

çalışmada analiz edilen orijinal ambalajlı 65 adet ayran numunesinin 8'inde koliform grubu bakterilerin tespit edildiği bildirilmiştir [11].

Açıkta satılan ayran örneklerinin 22 tanesinde *S. aureus* saptanmıştır. Süt ve ürünlerinde fazla rastlanan ve gıda kaynaklı intoksikasyona sebep olan *S. aureus* [19] insan veya hayvandan bulaşabilir [11]. Kontaminasyonda en önemli faktör personel olmakla birlikte çeşitli kaynaklardan da bulaşmalar olabilir. Ellerde, yüzde, deride bulunan *S. aureus* gıdalara bulaşabilmektedir. Gıda zehirlenmesinin meydana gelmesi için *S. aureus*'un ön şart olarak 10^5 - 10^6 düzeyinde olması gerekmektedir [11]. Yapılan analizler sonucunda belirlenen *S. aureus* sayısı 10^5 - 10^6 'lık düzeyden düşük bulunmuştur. Yaptığımız çalışmada açıkta satılan ayran örneklerinde tespit edilen *S. aureus* sayısı hijyen kontrolünün yetersiz olduğunun bir göstergesi olabilir. Yüksek miktarda bulunan *S. aureus* gıdaya uygulanan ısıl işlemin ve hijyen kontrolünün yeterli olmadığını göstermektedir. Yapılan bir çalışmada açıkta satılan ayran örneklerinde *S. aureus* sayısı 1,38 log kob/ml düzeyinde olduğu belirtilmiştir [11]. Yapılan bir diğer çalışmada Tekirdağ piyasasından alınan ayran örneklerinde *S. aureus* sayısı $1,3 \times 10^2$ kob/ml olarak tespit edilmiştir [20].

4.2. Fizikokimyasal Analizler

Elazığ'da yapılan bir çalışmada açıkta satılan ayran örneklerinde KM miktarı ortalama %5,66 olarak belirtilmiştir [6]. Bulunan bu değerler elde ettiğimiz değerlerden daha düşük bulunmuştur. İstanbul piyasasında tüketime sunulan orijinal ambalajlı ayran örneklerinde KM miktarı ortalama %8,96 olarak tespit edilmiştir [11]. Bulunan bu değer elde ettiğimiz değerlerden yüksektir. Tekirdağ'ın farklı yerlerinden alınan ayran örneklerinde bazı özelliklerin belirlenmesi amacıyla yapılan bir çalışmada, KM miktarı ortalama %5,91 olarak bulunmuştur [20]. Bulunan bu değer elde ettiğimiz değerlerden düşüktür. Farklı oranlarda peynir altı suyu kullanımı ile üretilen ayranların bazı özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada KM miktarı %8,12 olarak tespit edilmiştir [21]. Elazığ ilinde satışa sunulan orijinal ambalajlı ayranlarda KM miktarı ortalama %7,23 olarak bulunmuştur [6].

Açıkta satılan ayran örneklerinde saptanan yağ miktarları göz önünde alındığında Türk Gıda Kodeksi Fermente Süt Ürünleri Tebliği'nde verilen sınıflandırmaya göre 12 tanesinin tam yağlı, 18 tanesinin yarım yağlı, 2 tanesinin yağsız olduğu görülmektedir [8]. Yapılan bir çalışmada açıkta satılan ayran örneklerinde yağ miktarı en düşük %0,1, en yüksek %2,1 ve ortalama $1,39 \pm 0,60$ olarak bulunmuştur [6]. Bu sonuç elde ettiğimiz değerler ile nispeten uyumludur. Türk Gıda Kodeksi Fermente Süt Ürünleri Tebliği'nde belirtilen sınıflandırmaya göre, ambalajlı ayran örneklerinin 15 tanesinin tam yağlı 17

tanenin yarım yağlı ayran sınıfında olduğu tespit edilmiştir. Yapılan bir çalışmada %40 ve %60 oranında su ilavesi ile hazırlanan deneysel ayran örneklerinde yağ miktarları en düşük %1,29, en yüksek %1,70 oranında tespit edilmiştir. Ayrıca piyasada tüketime sunulan ayrarlarda yağ miktarının %1,8-2,6 oranında değiştiğini belirlemişlerdir [22]. Farklı inkübasyon sonu asitliğinin ayran kalitesine etkisi ile ilgili olan bir çalışmada ayran örneğinin yağ miktarı %1,5 olarak bulunmuştur [7]. Farklı oranlarda peynir altı suyu kullanımı ile üretilen ayrarların bazı özellikleri ile ilgili yapılan bir çalışmada yağ miktarı %1,48 olarak tespit edilmiştir [21]. Farklı probiyotik bakteriler kullanarak yapılan bir çalışmada tam yağlı probiyotik ayrarların yağ miktarlarının depolama boyunca değişmediği ve yağ miktarlarının %3,00-3,50 arasında olduğunu saptamıştır [23]. Ayrarın yapısal özelliklerinin iyileştirilmesi ile ilgili yapılan bir diğer çalışmada ise %30 su ve %1 tuz içeren ayran örneğinde yağ miktarının %2,5 %50 su ve %1 tuz içeren ayran örneğinde ise yağ miktarının %2 olduğu bildirilmiştir [24]. Elazığ ilinde satışa sunulan orijinal ambalajlı ayrarların yağ oranları en düşük %0,3, en yüksek %2,5 ve ortalama %1,75 olarak rapor edilmiştir [6]. Bu sonuç elde ettiğimiz değerlerden düşüktür. Bu durum ayran üretiminde hammadde olarak kullanılan sütlerin bileşiminin farklı olmasından kaynaklanmış olabilir. Hayvanın ırkı, laktasyon, hayvanın yaşı, hayvanın sağlık durumu, iklim koşulları, sağım zamanı ve sağım şekli, yem ve hayvanın psikolojik durumu gibi faktörler çiğ sütün bileşimi üzerinde etkili faktörlerdir [25].

Farklı starter kültür kullanılarak üretilen ayrarların kalite özellikleri ile ilgili yapılan bir çalışmada ayran örneğinde yağsız KM miktarı %6,10 olarak bildirmiştir [13]. Ayrarın yapısal özelliklerinin iyileştirilmesi ile ilgili yapılan bir diğer çalışmada ise ayran örneklerinin yağsız KM miktarı %6,0 olarak tespit edilmiştir [24].

Türk Gıda Kodeksi Fermente Süt Ürünleri Tebliği'nde protein miktarının ağırlıkça en az %2,0 olması gerektiği belirtilmektedir [8]. Bu çalışmada yapılan analizler sonucunda açıkta satılan ayran örneklerinin 13 tanesi protein miktarı bakımından Türk Gıda Kodeksi Fermente Süt Ürünleri Tebliği'ne uygun bulunmamıştır. İncelenen ambalajlı ayran örneklerinin 18 tanesi protein bakımından tebliğde belirtilen değerlere uygun bulunmuştur. Farklı floral kaynaklı ballar ile üretilen ayrarların bazı özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili yapılan bir çalışmada protein miktarı kontrol örneğinde %1,91 olarak tespit edilmiştir [26]. Farklı starter kültür kullanımıyla elde edilen ayrarlarla yapılan bir çalışmada ayran örneğinde protein miktarı %2,27 bulunmuştur [13]. Ayrarın konjuge linoleik asit miktarına laktik destek kültür kullanımının etkisi ile ilgili yapılan bir çalışmada ayran örneğinin protein miktarı kontrol örneğinde %3,1 olarak tespit edilmiştir [27]. Farklı oranlarda peynir altı suyu kullanılarak üretilen ayrarların bazı özelliklerinin

incelendiği bir çalışmada ise protein miktarı %2,01 olarak belirtilmiştir [21].

İstanbul piyasasında açıkta satılan ayran örneklerinin pH değerleri ortalama 3,77 olarak bulunmuştur [11]. Elazığ'da satışa sunulan açık ayrarların pH değeri 3,74 olarak belirlenmiştir [6]. Bu değerler, bu çalışmada incelenen ayran örneklerinin ortalama olarak verilen pH değerleriyle uyumludur. Geleneksel yöntemle üretilen ayrarlarda transglutaminaz kullanımının incelendiği bir çalışmada pH değeri kontrol örneğinde 3,96 olarak bulunmuştur [5]. Yapılan bir diğer çalışmada ayrarın konjuge linoleik asit miktarına laktik destek kültür kullanımının etkisi incelenmiş ve kontrol örneğinin pH değeri 4,21 olarak bulunmuştur [27]. Kırklareli'nde üretilen yoğurt ve ayrarların bazı özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada ayran örneklerinin pH değeri 3,60-4,70 arasında tespit edilmiştir [9]. Elazığ' da yapılan bir çalışmada pH değerinin orijinal ambalajlı ayran örneklerinde en düşük 3,59, en yüksek 4,20 ve ortalama 3,91±0,18 olduğunu belirtilmiştir [6]. Van'da açık olarak tüketime sunulan ayrarlarda yapılan bir çalışmada pH değerlerinin 2,3-4,1 arasında değiştiği tespit edilmiştir [10]. Çalışmamızda bulunan değerler yapılan araştırmalarla uyumludur. İstanbul piyasasında tüketime sunulan orijinal ambalajlı ayran örneklerinde pH değeri ortalama 3,92 olarak tespit edilmiştir [11].

Ayrarların uzun süre dayanıklılığı üzerine etki eden en önemli parametrelerden biri de asitlik miktarıdır. Asitlik miktarı depolama süresine bağlı olarak da değişiklik gösterebilmektedir [11]. Yapılan bir çalışmada asitlik miktarı %0,99 olarak bulunmuştur [6]. Bulunan bu değer yaptığımız çalışmada belirlediğimiz asitlik miktarından yüksektir. Başka bir çalışmada açık olarak tüketime sunulan ayrarlarda asitlik değeri %0,21-%0,81 olarak tespit edilmiştir [10]. Bulunan bu değer yaptığımız çalışmadaki değer ile benzerlik göstermektedir. Türk Gıda Kodeksi Fermente Süt Ürünleri Tebliği asitlik miktarının en az %0,5 en fazla %1 olması gerektiğini belirtmektedir [8]. Açıkta satılan ayran örneklerinin 31 tanesi standartlara uygun bulunmuştur. Analizi yapılan ambalajlı ayran örneklerinden 17 tanesi bu standartlara uymamaktadır. Asitlik belirtilen limitin altında kalmıştır. Bursa İl merkezinde satışa sunulan orijinal ambalajlı ayrarlarda asitlik ortalama olarak %0,6 olarak tespit edilmiştir [28]. Elazığ' da yapılan bir çalışmada asitlik değeri orijinal ambalajlı ayran örneklerinde %0,97 olarak tespit edilmiştir [6]. Ayrarın yapısal özelliklerinin iyileştirilmesi ile ilgili yapılan bir diğer çalışmada ise kontrol örneğinin asitlik değeri %0,65 olarak bulunmuştur [24]. Tespit ettiğimiz sonuçlar yapılan araştırmaların sonuçlarından düşüktür.

Açıkta satılan ayrarların tuz miktarları arasında uyumsuzluğun olmasının nedeni işletmelerin belirli bir standarda uygun olarak yapmamasından kaynaklanabilir. Türk Standartları Enstitüsü

ayranlarda tuz oranının en çok %1 olacağını belirtmektedir. Belirtilen bu değere göre incelenen açıkta satılan ayran örneklerinin hepsi standarda uygun bulunmuştur. Bursa il merkezinde satışı sunulan açıkta satılan ayranlarda tuz miktarı %0,88 olarak tespit edilmiştir [28]. Bu sonuç yaptığımız çalışmayla benzerlik göstermektedir. İncelenen ambalajlı ayran örneklerinin 5 tanesi standarda uygun bulunmamıştır. İstanbul piyasasında tüketime sunulan orijinal ambalajlı ayran örneklerinde tuz miktarı %0,75 olarak bulunmuştur [11]. Ayranın yapısal özelliklerinin iyileştirilmesi ile ilgili yapılan bir diğer çalışmada ise ayran örneğinin tuz miktarı %0,81 olarak tespit edilmiştir [24]. Farklı inkübasyon sonu asitliğinin ayran kalitesine etkisinin incelendiği bir çalışmada tuz miktarı %0,61 olarak belirtilmiştir [7]. Bu çalışmada bulunan değerler diğer yapılan araştırmalarla uyumludur.

Ayranın konjuge linoleik asit miktarına laktik destek kültür kullanımının etkisinin incelendiği bir çalışmada kontrol örneğinin laktoz miktarı %3,6 olarak tespit edilmiştir [27]. Bulunan değerler yapılan bu araştırmayla uyumludur.

Yapılan bir çalışmada 4/1 oranında su katılan ayranlarda özgül ağırlık değeri 1,0245 g/ml olarak bulunmuştur. 4/5 oranında su katılmasıyla elde edilen ayranın özgül ağırlık değeri ise 1,0162 g/ml olarak tespit edilmiştir. Özgül ağırlıktaki değişimin su oranıyla ilişkili olarak düşme gösterdiği belirtilmiştir [15]. Kastamonu piyasasındaki ayranlarda belirlenen değerler diğer yapılan araştırmalarla uyumludur.

Ayran stabilitesini etkileyen parametrelerden birisi de serum ayrılmasıdır. Ayranlarda önemli bir tekstürel sorun olarak görülen serum ayrılmasının azaltılması için ayranlara stabilizatör ilavesi ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Ayrana stabilizatör ilavesi yapılan bir çalışmada farklı stabilizatörler kullanılarak, guar gam ve keçiyoynuzu gamı %0,1 oranında katıldığında depolamanın 15. gününde ayrılan serum miktarının kontrole göre düşük olduğu belirlenmiştir. Konsantrasyon %0,25'e yükseltildiğinde serum ayrılmasının tamamen önlenildiği belirtilmiştir [29]. Farklı floral kaynaklı ballar ile üretilen ayranların bazı özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili yapılan bir çalışmada kontrol örneğinde serum ayrılması depolamanın 1. gününde 1,51 ml olarak tespit edilmiştir. Depolanmanın 21. gününde %20 çiçek balı ve çam balı ilavesi olan ayranlarda serum ayrılmasının 17 ml olduğu tespit edilmiş ve serum ayrılmasının arttığı belirtilmiştir [26]. Ayranın yapısal özelliklerinin iyileştirilmesi ile ilgili yapılan bir çalışmada yoğurda %30 su eklenerek hazırlanan tuz içermeyen ayranlarda depolama boyunca serum ayrılmasının görülmediği, diğer tüm örneklerde depolama süresince serum ayrılmasında artışın olduğu belirtilmiştir. En fazla serum ayrılması %50 su ve %1 tuz ile hazırlanan ayran örneklerinde tespit edilmiştir [24]. Dayanıklı ayran üretimi ile ilgili bir

çalışmada ayranlara farklı konsantrasyonlarda pektin ilave edilmiş ve bütün depolama periyotlarında %0,4-0,6-0,8 pektin ilaveli ayranlarda serum ayrılması tespit edilmemiştir [30].

Serum ayrılması ve viskozite üzerine toplam kurumadde içeriği, protein içeriği, yağ içeriği, ısıl işlem ve serum proteinlerinin denatürasyonu, homojenizasyon, asitlik, ürünün depolama sıcaklığı, sütün tuz dengesi, starter kültürün aktivitesi gibi faktörlerin etkili olduğu bildirilmektedir [31].

Yapılan bir çalışmada süte uygulanacak olan ısıl işlemin ayran kalitesinin belirlenmesine neden olan viskozite değerini önemli ölçüde etkilediği ortaya konulmuştur. Ayran yapımında kuru madde oranı azaldıkça viskozite değerinin düştüğü belirtilmiştir [21]. Farklı starter kültür kullanılarak üretilen ayran örneklerinde depolama süresi boyunca viskozitenin 15.20 sn/100ml-18.25 sn/100ml arasında değiştiği belirtilmiştir [13]. Yapılan diğer bir çalışmada su ve tuz miktarındaki artışla ayranların viskozitelerinin azaldığı tespit edilmiştir [29].

Ayran kalitesi üzerinde etkili olan parametrelerin incelendiği bir çalışmada viskozite ve serum ayrılması açısından en iyi sonuçların alındığı örneğin 95°C'de 5 dk ısıl işlem uygulanarak üretilen örnek olduğu belirlenmiştir. Bu örnekte depolamanın bütün periyotlarında en yüksek viskozite ve en düşük serum ayrılması gözlenmiştir. Ayrıca homojenizasyon basıncının artmasıyla serum ayrılmasının azaldığı ve viskozitenin arttığı belirtilmiştir [31].

Sonuç olarak, açıkta satılan ayran örneklerinin ambalajlı ayran örneklerine göre daha fazla laktik asit bakterisi içerdiği tespit edilmiştir. Ancak açıkta satılan ayran örneklerinde maya ve küf sayısı da tespit edilmiştir. Bu durum açıkta satılan ayran örneklerinin kalitesi üzerinde olumsuz bir etki yapmaktadır. Ortalama değerler göz önüne alındığında Türk Gıda Kodeksi Fermente Süt Ürünleri Tebliği'nde belirtilen limitlerin üzerinde bir maya-küf sayısı tespit edilmiştir. Açıkta satılan ayran örneklerinde *S. aureus* ve koliform grubu bakterilerinin tespit edilmesi açıkta satılan ayranlarda üretim esnasında bir kontaminasyonun olabileceğini düşündürmektedir. Ambalajlı ayran örnekleri belirli bir standarta göre yapıldığı için fizikokimyasal özellikleri açıkta satılan ayran örneklerine göre birbirleriyle daha uyumlu bulunmuştur. Genel olarak bakıldığında mikrobiyolojik ve fizikokimyasal özellikler bakımından ambalajlı ayranların açıkta satılan ayranlardan daha üstün olduğu görülmüştür.

Teşekkür

Bu araştırmada kullanılan veriler ilk yazarın lisans bitirme projesi kapsamında yaptığı çalışmadan alınmıştır. Protein tayininin yapılmasında laboratuvar imkanı sağlayan Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'na teşekkür ederiz.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynaklar

- [1] Örmeci Kart, M. C., Demircan, V. 2014. Dünyada ve Türkiye'de Süt ve Süt Ürünleri Üretimi, Tüketimi ve Ticaretindeki Gelişmeler. Akademik Gıda, 12(1), 78-96.
- [2] Farnworth, E. R. 2005. Kefir a Complex Probiotic. Food Science & Technology Bulletin Functional Foods, 2(1), 1-17.
- [3] Ünal, R. N., Besler, T. 2008. Beslenmede Sütün Önemi. T.C. Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Ankara, 37s.
- [4] Tarakçı, Z., Küçüköner, E. 2003. Bazı Meyve Aromalı Yoğurtların Fiziksel, Kimyasal, Mikrobiyolojik ve Duyusal Özellikleri. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 14(2), 10-14.
- [5] Şanlı, T., Sezgin, E., Şenel, E., Benli, M. 2011. Geleneksel Yöntemle Ayran Üretiminde Transglutaminaz Kullanımının Ayranın Özellikleri Üzerine Etkileri. Gıda, 36, 217-224.
- [6] Patır, B., Öksüztepe, G., Şeker, P., Dikici, A. 2006. Elazığ'da Tüketime Sunulan Açık Ayranlar ile Orijinal Ambalajlı Ayranların Mikrobiyolojik ve Kimyasal Kalitesi. Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Veteriner Dergisi, 20(5), 357-363.
- [7] Tamuçay-Özünü, B., Koçak, C. 2010. Farklı İnkübasyon Sonu Asitliğinin Ayran Kalitesine Etkisi. Gıda, 35(2), 113-119.
- [8] Anonim, 2009. Türk Gıda Kodeksi Fermente Süt Ürünleri Tebliği (Tebliğ No: 2009/25).
- [9] Çetin, B., Atik, A., Karasu, S. 2014. Kırklareli'nde Üretilen Yoğurt ve Ayranların Fizikokimyasal ve Mikrobiyolojik Kalitesi. Akademik Gıda, 12(2), 57-60.
- [10] Ağaoğlu, S., Alemdar, S., Ekici, K. 1998. Van'da Açık Olarak Tüketime Sunulan Ayranların Mikrobiyolojik ve Kimyasal Kalitesi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 9(1-2), 57-58.
- [11] Kangaloğlu, Ö. 1999. İstanbul piyasasında tüketime sunulan ayranların fizikokimyasal ve mikrobiyolojik kalite kriterleri üzerine bir araştırma. İstanbul Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 69s, İstanbul.
- [12] Gülmez, M., Güven, A., Sezer, Ç., Duman, B. 2003. Evaluation of Microbiological and Chemical Quality of Ayran Samples Marketed Kars and Ankara Cities in Turkey. Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 9(1), 49-52.
- [13] Polat, S. 2009. Farklı starter kültür kullanılarak üretilen ayranların kalite özellikleri. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 61s, Adana.
- [14] Albay, Z., Şimşek, M. 2019. Tuzlu Yoğurdun Üretimi ve Depolanması Sırasında Aflatoksin M1 Konsantrasyonundaki Değişiklikler. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 23(1), 46-51.
- [15] Ergüllü, E., Demiryol, İ. 1983. Yoğurda Değişik Oranlarda Su Katılarak Yapılan Ayranların Bazı Özellikleri Üzerine Araştırma. Gıda, 8(5), 203-208.
- [16] Anar, Ş., Temelli, S. 2000. Ayran Üretim Aşamalarında Kritik Kontrol Noktalarının Saptanması. Uludağ Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 19(3), 19-22.
- [17] Evren, M., Apan M., Tutkun, E., Evren, S. 2011. Geleneksel Fermente Gıdalarda Bulunan Laktik Asit Bakterileri. Elektronik Mikrobiyoloji Dergisi, 9(1), 11-17.
- [18] Var, I., Şahan, N., Zorlugenç, B., Yaşar, K., 2004. The Effects of Using Different Production Methods and Commercial Cultures on the Microbiological Properties of Ayran. International Dairy Symposium: Recent Developments in Dairy Science and Technology, 24-28 May, Isparta, 369-371.
- [19] Bingöl, K K., Toğay, S. Ö. 2017. Urfa Peynirlerinden İzole Edilen Staphylococcus aureus Suşlarında Enterotoksin Üretim Potansiyeli ve Metisilin Dirençliliği. Akademik Gıda, 15(1), 29-35.
- [20] Özdemir, C. 1995. Tekirdağ ilinin değişik üretim ve satış yerlerinden alınan ayran örneklerinin mikrobiyolojik, fiziksel, kimyasal ve duyuşal özellikleri. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 55s, Tekirdağ.
- [21] Türkmen, N., Akal, C., Koçak, C. 2017. Farklı Oranlarda Peyniraltı Suyu Kullanımı ile Üretilen Ayranların Bazı Özellikleri. Akademik Gıda, 15(3), 256-260.
- [22] Yaygın, H., Gahun, Y. 1983. Değişik Kaynaklı Yoğurtlardan Yapılan Ayranların Bazı Özellikleri Üzerine Bir Araştırma. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 20(3), 83-90.
- [23] Tonguç, E.İ. 2006. Probiyotik ayran üretimi üzerine bir araştırma. Ege Üniversitesi, Fen

- Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 133s, İzmir.
- [24] Köksoy, A. 2003. Ayranın yapısal özelliklerinin iyileştirilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 78s, İstanbul.
- [25] Metin, M. 2017. Süt Teknolojisi Sütün Bileşimi ve İşlenmesi. 15. Baskı. Ege Üniversitesi Yayınları, 802 s.
- [26] İnce, Y. N. 2019. Farklı floral kaynaklı ballar ile üretilen ayranların (içilebilir yoğurt) bazı özelliklerinin belirlenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 105s, Isparta.
- [27] Çolakoğlu, H. 2010. Ayranın konjuge linoleik asit miktarına laktik destek kültür kullanımının etkisi. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 59s, Denizli.
- [28] Öztapak, E. 1996. Bursa il merkezinde satışı sunulan ayranların kimyasal ve mikrobiyolojik özellikleri üzerine araştırmalar. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 55s, Bursa.
- [29] Köksoy, A., Kılıç, M. 2004. Use of Hydrocolloids in Textural Stabilization of a Yoghurt Drink, Ayran. Food Hydrocolloids, 18, 593-600.
- [30] Atamer, M., Gürsel, A., Tamuçay, B., Gençer, N., Yıldırım, G., Odabaşı, S., Karademir, E., Şenel, E., Kırdar, S. 1999. Dayanıklı Ayran Üretiminde Pektin Kullanım Olanakları Üzerine Bir Araştırma. Gıda Teknolojisi Dergisi Yayınları, 24(2), 119-126.
- [31] Tamuçay Özünlü, B. 2005. Ayran kalitesinde etkili bazı parametreler üzerine araştırmalar. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 109s, Ankara.

Phytoremediation of Boron Containing Synthetic Aqueous Solutions and Real Geothermal Water using *Lemna minor*

Hatice Eser ÖKTEN^{*1} , Ayşegül Yağmur GÖREN² 

^{1,2}İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 35430, Urla, İzmir, Türkiye,

¹İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Geliştirme, Uygulama ve Araştırma Merkezi, 35430, Urla, İzmir, Turkey

(Alınış / Received: 22.09.2020, Kabul / Accepted: 16.03.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Keywords

Lemna minor L.,
Phytoremediation,
Boron Removal,
Geothermal Water

Abstract: In this paper, phytoremediation performance of *Lemna minor* L. on boron (B) removal from synthetic solution and real geothermal brine was evaluated. Effects of B concentration, initial pH, water height in cell, and initial humic acid concentration were investigated. The maximum removal efficiency was 96.7 % with the experimental run with B concentration of 5 mg L⁻¹, pH 8, and 1.5 cm water depth. Increasing the B concentration from 5 to 30 mg L⁻¹ resulted in a drastic decrease in removal efficiency to 36.6 %, due to the toxic effect of high boron content, which was clearly observed from deterioration of plant's color and structure. SEM, FTIR, and mass balance analyses revealed that the boron removal mechanism was mainly biosorption. Geothermal water experiments indicated *L. minor*'s applicability with 59.5% removal efficiency, proving high potential in being used for post-treatment of geothermal waters with high boron content.

Bor İçeren Sentetik Sulu Çözeltilerin ve Jeotermal Suların *Lemna minor* Kullanılarak Bitkisel Arıtım Tekniği ile Islahı

Anahtar Kelimeler

Lemna minor L.,
Bitki ıslahı,
Bor Giderimi,
Jeotermal Su

Özet: Bu çalışma kapsamında bor içeren sentetik çözeltilerin ve jeotermal suların *Lemna minor* L. bitkisi kullanılarak ıslahı çalışılmıştır. Çalışmada başlangıç bor konsantrasyonu, pH, arıtım hücresindeki su yüksekliği ve başlangıç hüyük asit konsantrasyonlarının giderim verimi üzerine etkisi incelenmiştir. 5 mg L⁻¹ başlangıç bor konsantrasyonu, pH 8 ve 1,5 cm su derinliğinde yürütülen deneysel çalışma ile maksimum bor giderim verimi % 96,7 olarak bulunmuştur. Başlangıç bor konsantrasyonunun 5'den 30 mg L⁻¹'e yükseltilmesi ile bitkinin rengi ve yapısı yüksek bor içeriğinin bitki üzerindeki toksik etkisi nedeni ile bozulmuştur ve sonucunda giderim verimi 36,6% olarak bulunmuştur. SEM, FTIR ve kütle dengesi analizleri, bor giderim mekanizmasının esas olarak biyosorpsiyon olduğunu ortaya koymuştur. Ek olarak, jeotermal su arıtımı çalışmaları, *L. minor*'un 59,5% bor giderim verimliliği ile uygulanabilirliğini göstermiştir ve yüksek bor içeriğine sahip jeotermal suların son arıtımı için çalışmanın yüksek potansiyeli olduğunu kanıtlamıştır.

1. Introduction

Water scarcity problem, which from a strict economical perspective explains in higher cost for clean water and wastewater treatment, poses a significant problem for developing and developed countries alike. World Health Organization (WHO) reported that 748 million people lack access to clean and adequate water resources, while at least 2 billion people use water sources that are contaminated. While roughly 50.0% of the World's inhabitants facing

with water scarcity, one third of it have limited excess to energy services [1, 2]. Therefore, availability and accessibility to safe and secure water resources are the key technological and scientific problems of global significance.

Utilization of geothermal waters for various domestic purposes dates back to ancient times as evidence shows Native Americans using it for cooking approximately 10,000 years ago. However, realization of geothermal resources' economic potential has

*İlgili yazar: haticeokten@iyte.edu.tr

occurred much recently, starting with the implementation of the first geothermal electric power plant in Larderello, Italy in 1904 and leading to global power generation of 92 TWh as of 2019. China, USA, Sweden, Turkey, and Japan have a largest geothermal energy use with a 55.0% of world use. Turkey has a significant amount of geothermal capacity with 31,500 MWh and almost 77.9% of this capacity is found in west Anatolia (Aydın-Germencik, Denizli-Kızıldere, Çanakkale-Tuzla and others) [3]. Apart from utilization for energy, geothermal water resources also serve as drinking, agricultural, industrial, and domestic water supplies, especially in arid regions [4]. Geothermal waters are characterized by diverse physicochemical parameters depending on their hydrogeothermal properties, characteristics of the rocks involved, the depth at which resources occur, and the source of water supply. Geothermal waters contain considerable amounts of anions, cations, and neutral species [5]. Evaluating the composition of geothermal waters, boron (B) content stands out as it is higher in comparison to boron concentrations generally found in sea water and brackish water. The main sources of boron are either natural such as leaching from boron containing rocks, borates and borosilicates containing soils, and volcanic activities or industrial such as manufacturing of detergents, cleaning products, semiconductor, borosilicate glass, cosmetics, fertilizers, flame retardants and dyestuff [6]. Boron is commonly found as boric acid (H_3BO_3) and tetrahydroxoborate ions ($B(OH)_4^-$) in geothermal waters and thermal springs. The pKa value of 9.25 marks the transition pH between H_3BO_3 and $B(OH)_4^-$ species. Below pH 9.25, the dominant species in water is H_3BO_3 and above pH 9.25, $B(OH)_4^-$ becomes the dominant species [7, 8].

Due to high mineral content of geothermal waters, they shall be treated prior to any type of intended use apart from energy utilization. Boron content of these sources may pose significant risks to groundwater, surface water, aquatic life and vegetation [9] in the case of untreated discharges. Even though boron is an important nutrient for plants, it may be toxic at high concentrations for nearly all plants despite their wide range of tolerance. For instance, recommendation level to prevent boron related plant toxicity in irrigation water is lower than 0.5 mg L^{-1} for blackberry and lemon orchards; 1 mg L^{-1} for walnut, plum, pear, and apple; 2 mg L^{-1} for sunflower, potato, cotton, and tomato; 4 mg L^{-1} for asparagus, palm, bean, and onion [7, 10, 11]. Moreover, long term exposure to boron through ingestion may cause nausea, lethargy, diarrhea, vomiting, dermatitis, as well as intellectual and physical problems at children and risk of miscarriage in pregnancies [12, 13]. Therefore, WHO recommended 2.4 and 1 mg L^{-1} as the limit values for boron in drinking water and irrigation water, respectively [14].

There are several treatment technologies for boron removal from aqueous solutions including

coagulation, sedimentation, filtration, adsorption, ion-exchange, electrocoagulation; membrane processes; bio-electrochemical systems [7, 15-17]. Despite achieving above 95% boron removal rates, membrane based desalination processes are need significant energy [17-19]. Reverse osmosis (RO) desalination is a widely-used process for bulk water production, consuming around 4 kWh/m^3 energy corresponding to $0.35\text{-}0.50 \text{ \$/m}^3$ in treatment costs [20].

Recently, interest in environmentally friendly, cheap, and effective treatment technologies have been increasing. Phytoremediation, being one of these treatment technologies, is used to remove, reduce, and immobilize contaminants from the aqueous solutions to enhance water quality as an environmentally friendly treatment option. Phytoremediation is based on the application of plant species to accumulate contaminants in aquatic environment. Several aquatic macrophytes, invasive plants, and floating plants have been studied for the removal of various contaminants in water and wastewater sources. *Lemna gibba*, *Lemna minor*, *Chlorella* sp., and *S. polyrhiza* species were used for the bioremediation and assessment of boron toxicity on plants [21-24]. Among these aquatic plants *Lemna minor* for phytoremediation process is advantageous due to its small size, simple structure, easy adaptation to diverse aquatic conditions, rapid grow rate, and high ability to accumulate contaminants from water sources [25-27]. However, the studies on boron removal using aquatic plants have been commonly carried out considering the boron accumulation and boron toxicity in plants while the studies about the effect of operational variations on boron accumulation, toxicity, and removal efficiency are inadequate; therefore, this study aims to fill these gaps.

The goal of this paper was to investigate the effect of operating parameters (initial pH, initial boron concentration, initial natural organic matter concentration, effect of water height in cell) on boron removal efficiency of *L. minor* from aqueous solutions. Moreover, the boron removal from real geothermal brine was studied at optimized operating parameters. According to our research this is the first study about boron removal by *Lemna minor* with proposed targets.

2. Material and Method

2.1. Solutions

Boric acid (H_3BO_3 , Sigma Aldrich) solutions were prepared with 5, 10, 20, and 30 mg/L of final B concentrations, which were selected to represent the range that was generally found in geothermal water compositions [5, 16]. The pH of prepared solutions was adjusted using 0.1 M NaOH and 0.1 M HCl solutions. Hoagland solution, a synthetic nutrient solution for *Lemna minor*, was prepared by dissolving 118 mg of $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 0.008 mg $CuSO_4$, 0.004 mg of $CoCl_2 \cdot 2H_2O$, 0.3 mg of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.3 mg of H_3BO_3 ,

5 mg of KNO₃, 0.68 mg of KH₂PO₄, 0.35 mg of K₂SO₄, 5 mg of MgSO₄·7H₂O, 0.15 mg of MnSO₄·7H₂O, 0.00128 mg of (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, 0.005 mg of NiSO₄·7H₂O, and 0.022 mg of ZnSO₄ in a liter of DI water [28]. Humic acid (HA, 50–60%, Acros Organics) was used for simulation of natural organic matter.

2.2. Characterization of real geothermal brine

Geothermal brine was obtained from Balçova Geothermal Power Plant in İzmir, Turkey. The pH and electrical conductivity of geothermal water were 8.04 and 1770 µS cm⁻¹, respectively. Ionic content of geothermal brine was summarized in Table 1.

Table 1. Characterization of geothermal brine.

Parameters	Concentration (mg/L)
K ⁺	26.49 ± 0.28
NH ₄ ⁺	1.66 ± 0.01
Na ⁺	364.16 ± 1.25
Ca ²⁺	25.73 ± 0.51
Mg ²⁺	9.82 ± 0.47
NO ₃ ⁻	1.49 ± 0.68
Cl ⁻	171.16 ± 2.93
F ⁻	7.41 ± 1.24
SO ₄ ²⁻	154.93 ± 1.61
Li	1.17 ± 0.15
As	0.17 ± 0.02
B	10.48 ± 1.63

2.3. *Lemna minor*

Aquatic plant of *L. minor* was purchased from an aquarium shop in İzmir, Turkey. Plants were washed with 2 % hypochlorite (ClO⁻) to remove any undesired organisms and algae (Frederic et al., 2006). Plants were acclimatized in a 10 L plastic container with specified amount of synthetic nutrient solution under sunlight for one week prior to experiments.

2.4. Experimental set-up

Batch experiments that lasted 7 days were conducted to investigate boron removal. Experimental runs were conducted in glass cells with surface area of 12 cm² (Fig. 1). 5 g of plant was transferred to cell which contained 50 mL of synthetically prepared boron solution. All experiments were conducted at 25 °C, with a 16 h of light and 8 h of dark cycle. All experimental runs were carried out with three replicates and averaged data were used. Furthermore, control experiments for all experimental runs were conducted.

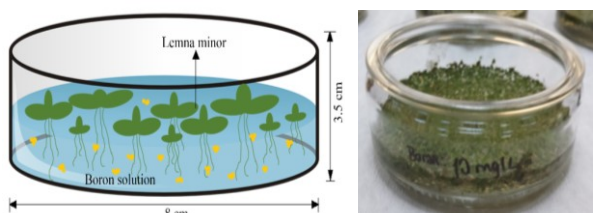


Figure 1. Experimental set-up of the *Lemna minor* containing glass cell.

2.5. Analytical methods and calculations

The pH was measured in boron containing solutions using a multimeter (Mettler Toledo, SevenCompact™). Water samples were filtered and analyzed for boron content using inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES, AGILENT 5110). Plant samples were also processed for boron content. Initially, boron exposed plant samples were dried at 60 °C for 24 h in an oven. Then, 0.2 g of powdered biomass was mixed with 10 mL HNO₃, and 1 mL H₂O₂ and was microwave-digested (MARS 6) at 200 °C for 30 min. Then, digested samples were filtered and were analyzed for boron content by ICP-OES. Anions and cations in real geothermal water were analyzed by ion chromatography (IC, Dionex ICS-5000). Humic acid was measured by Shimadzu UV-2600 spectrophotometer at λ_{max} of 254 nm. Standard deviations (SD) of all analyses were presented in supplementary material. Possible changes in surface morphology of dried *L. minor* before and after boron treatment experiments were investigated using Scanning Electron Microscopy (SEM, Quanta 250FEG). Energy dispersive X-ray spectrometry (EDX) was also performed for analyzing main elements present on raw and boron-exposed plant surfaces. Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy analyses were performed (Shimadzu FTIR 8400S) to compare functional groups before and after boron removal experiments. Boron removal efficiency (Re, %) was calculated by the following equation:

$$Re(\%) = \frac{(C_{i,B} - C_{f,B})100}{C_{i,B}} \quad (1)$$

C_{i,B} and C_{f,B} (mg L⁻¹) were initial and final boron concentrations in aqueous solution, respectively. Bioconcentration factor (BCF) of boron was calculated using the following equation (Marin and Onar, 2007; Zayed et al., 1998).

$$BCF = C_{B,plant}/C_{i,B} \quad (2)$$

C_{B,plant} was boron concentration (mg kg⁻¹) in *Lemna minor* tissues. Mass balance of boron in treatment system was also calculated by the following equations:

$$B_{total} = B_{soluble} + B_{accumulated} + B_{insoluble} \quad (3)$$

where, B_{total}: total boron in the treatment system (mg), B_{soluble}: water soluble boron (mg), B_{accumulated}: accumulated boron by plant (mg), B_{insoluble}: insoluble forms of boron (mg).

$$B_{total} = C_{i,B} \times Q_i \quad (4)$$

$$B_{soluble} = C_{f,B} \times Q_f \quad (5)$$

$$B_{accumulated} = C_{B,plant} \times W_d \quad (6)$$

$$B_{insoluble} = B_{total} - B_{soluble} - B_{accumulated} \quad (7)$$

where, Q_i: initial water volume in *L. minor* containing cell (L), Q_f: final water volume in cell (L), W_d: dry weight of *L. minor* (g).

3. Results

3.1. Boron removal from synthetic solution

Effects of initial pH, boron concentration, natural organic matter, and water height in cell on boron removal efficiency were investigated to elucidate the optimum operating parameters. Furthermore, B removal from real geothermal brine was investigated under optimum operating conditions.

3.1.1. Effect of initial pH

The pH of the aqueous solutions have a significant impact on removal of boron in aqueous solutions and treatment performance of *L. minor* [17, 25]. To examine the effect of pH (6, 8 and 10), experimental runs were conducted using 20 mg L⁻¹ of B solution, with 5 g of *L. minor* and operating time of 7 days. Specified pH values were selected to address the minimum and maximum pH values *L. minor* species can tolerate and to investigate boron speciation's effect on boron removal efficiency [29]. Boron removal efficiencies under different initial pH values were given in Fig. 2.

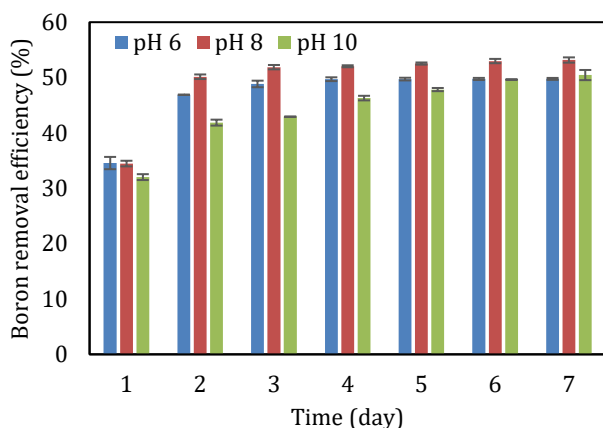


Figure 2. Boron removal efficiencies at different initial pH values.

Boron removal efficiencies were found to be 49.8%, 53.2%, and 50.5% for pH values of 6, 8, and 10 at the end of the operating time of 7 days, respectively (Fig. 2). The maximum B contents were 1785, 1815, and 1838 mg kg⁻¹ at initial pH values of 6, 8, and 10, respectively. *L. minor* removed B with the highest removal efficiency of 53.2% and maximum B uptake was 1815 mg kg⁻¹ at pH 8. Further increase in pH to 10 caused a small decrease in removal efficiency (50.5%) and maximum uptake capacity (1838 mg kg⁻¹). Bioconcentration factors (BCF) were calculated to be 89.25, 90.75, and 91.9 for initial pH values of 6, 8, and 10, respectively. There was no noticeable difference at specified pH values.

Researchers studied boron removal from contaminated waters using *L. gibba* and they found that the boron content in plant tissues were 900 and 1900 mg kg⁻¹ for initial boron concentrations of 0.2

and 10 mg L⁻¹, respectively at operating time of 12 days [30]. In a separate study, [22] investigated boron removal from mine effluent water using *L. gibba*. Boron content of plant was 2500 mg kg⁻¹ at operating time of 7 days. These studies showed that our results were in good agreement with literature findings about boron accumulation in plant tissues.

Boron bioaccumulation in plant tissues may occur by diffusion and active transport of boron through plasmalemma, which is the permeability barrier of cell [31, 32]. When *L. minor* is exposed to boron containing solution, the boron concentration in tissues is lower than that of solution. Therefore, the uptake of boron from solution to tissues occur as a result of rapid diffusion of B(OH)₃ and slower active transport of B(OH)₄⁻. The diffusion of B(OH)₃ will subsequently decrease until the boron concentration in *L. minor* tissues and boron containing solution equalize. After this stage, the boron uptake occurs only with the active transport of B(OH)₄⁻. Therefore, boron was probably taken up as boric acid by *L. minor* with diffusion mechanism during the operating time of 2 days. At the end of 2 days, the main uptake mechanism was active transport of B(OH)₄⁻. Accordingly, a significant increase in boron removal efficiencies was observed for 2 days due to rapid diffusion of B(OH)₃ while the removal efficiencies were lower at the end of that period. Furthermore, the decrease of removal efficiency with the increase of initial pH from 8 to 10 can be explained with the B species in solution. Boron is found in B(OH)₃ and B(OH)₄⁻ forms at pH 8 and at pH 10, respectively [8]. Therefore, boron uptake was relatively higher at pH 8 than pH 10 due to the uptake of boron as B(OH)₃ by rapid diffusion mechanism [33]. [21] studied boron removal by a *Chlorella* sp. and they found that the maximum B removal was observed at pH 8.

Results showed that there was no significant effect of initial pH of the solution on boron removal efficiency by *L. minor*. Since the maximum removal efficiency was observed at pH 8 for boron removal using *L. minor*, experiments were conducted at pH 8.

3.1.2. Effect of boron concentration

We studied effect of B concentrations of 5, 10, 20 and 30 mg/L at operating time of 7 days (Fig. 3). A rapid uptake of boron was observed for the 5 mg L⁻¹ initial concentration in the first 4 days of operation. Later in the experiment uptake rate has slowed down, with an approximation to 100 % removal efficiency. Experimental run with 10 mg L⁻¹ showed a relatively rapid uptake of boron in the first 3 days. We also observed a delayed increase in uptake on the 7th day of the experiment, which we assumed was due to an error in analysis. The removal efficiency was above 60 % at the end of the experiment. Doubling the concentration from 10 to 20 mg L⁻¹ resulted in a decrease in removal efficiency from 61.2 % to 53.2 %. Boron uptake rate was higher in the first 2 days for the

run with 20 mg L⁻¹. The time needed to reach a plateau on boron removal efficiency graph has narrowed with increasing initial concentrations. However, boron removal efficiency kept increasing in the first 5 days of operation at 30 mg B/L. The maximum removal efficiency decreased significantly (36.6 %).

The decreases observed in boron uptake rates at different times for 5, 10, and 20 mg L⁻¹ runs were most probably related to the sorption capacity of *L. minor*. The plant reached its limit much faster as the concentration was increased. On the other hand, the initial boron concentration of 30 mg/L was toxic for *L. minor* since we observed leaves turning yellow and rotting by the end of the experiment, which explained the poor removal efficiency. Despite being an essential nutrient for plant growth, boron overdose may cause toxicity [7, 11, 34]. Furthermore, ESEM results confirmed that the high concentration (30mg/L) of B-exposed *Lemna minor* showed some toxic symptoms such as structural disorders in leaves and decrease in stomata. The steady increase in B uptake in the first 5 days of the experiment was probably due to adsorption rather than diffusion.

Our results were in good agreement with previous results observed by other researchers who studied boron toxicity on *L. minor*. Researchers reported that the aquatic macrophytes may suffer from necrosis, chlorosis, and may die when exposed to boron concentrations above 22 mg L⁻¹. It was reported that high amounts of boron caused teratogenic effect and toxicity [35-37]. For instance, [38] reported that the initial boron concentration reaching up to 20 mg L⁻¹ was toxic for *L. minor* at 6 days. In a separate study, [22] studied *L. gibba* and they found that higher than 25 mg B L⁻¹ initial concentrations caused boron toxicity symptoms in 7 days. Boron content of *L. minor* samples increased gradually from 1271 mg kg⁻¹ to 1904 mg kg⁻¹ with the increase in initial boron concentration from 5 to 30 mg L⁻¹, respectively. Our results were in agreement with the literature. For instance, [23] found that the boron content in *L. gibba* was 1296 mg kg⁻¹ for initial boron concentration of 5.58 mg L⁻¹.

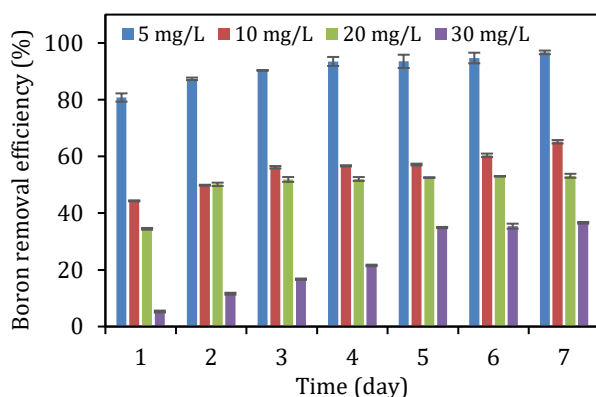


Figure 3. Removal efficiencies at different initial boron concentrations.

The BCFs were determined to evaluate the boron accumulation ability of the plant at different initial boron concentrations. As expected, the BCF values decreased with increasing initial boron concentrations and the maximum and minimum BCF values in *Lemna minor* were found as 254.12 and 63.48 at B concentrations of 5 and 30 mg L⁻¹, respectively. A similar result was observed by [30], they suggested that the decrease of BCF value at high boron concentrations was probably related to growth inhibition.

3.1.3. Effect of humic acid

Natural organic matter is a chemically active and critical component of water sources that occurs mainly by biological decay of plant and animal residues [39]. These compounds may interact with heavy metals, through which solubility and toxicity of heavy metals may be adversely affected [40]. Fig. 4 shows boron removal efficiencies at different humic acid (HA) concentrations (0, 1, 2, and 3 mg L⁻¹) at operating time of 7 days and 20 mg-B L⁻¹.

The maximum B removal efficiencies were observed as 33.1%, 38.1%, and 30.9% for humic acid concentrations of 1, 2, and 3 mg L⁻¹, respectively, at operating time of 1 day. Boron removal efficiencies decreased steadily in time with all investigated humic acid concentrations, which was probably due to the toxic effect caused by the interaction between boron and humic acid [41]. Boron and humic acid interaction may form complex/toxic compounds and these compounds cause decomposition of the plant structure. B concentration in solution was 22 mg L⁻¹ at the end of all experimental runs, while the initial B concentration was 20 mg L⁻¹. Raw *L. minor*'s B content was measured as 410 mg kg⁻¹. Since all experiments were conducted using 5 g of *L. minor* and total boron content was calculated to be approximately 2.05 mg. These results revealed that the plant decomposed due to the toxic effect of humic acid/boron complexation and some portion of the boron inherently present in plant structure was released to the solution.

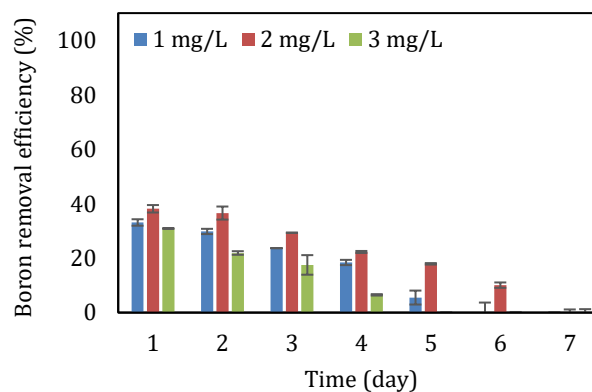


Figure 4. Boron removal efficiencies at different HA concentrations.

3.1.4. Effect of water height in cell

As seen in Fig. 5, B removal decreased with the increase in water height in cell. Boron removal efficiencies were found as 53.1%, 35.9%, and 32.7% at water heights of 1.5, 3, and 5 cm, respectively. Boron removal efficiencies remained constant at the end of the operating time of 3 days for all water heights. In nature, *L. minor* can survive a pond depth of 0.5 m [42]. However, boron removal efficiency was negatively affected by increase in water height in cell. This can be explained by mixing rate of solution. Removal experiments were conducted without mixing, while in nature there is always a natural mixing of water in pond systems. We observed that in 1.5 cm depth, roots of *L. minor* could reach the bottom of the cell and therefore boron content in solution was fully accessible by the roots. However, in depths of 3 cm and 5 cm, the roots were not able to reach the bottom of the cell, deeming some of the boron content inaccessible to the plants. Therefore, we concluded that boron removal efficiency of *L. minor* decreased due to insufficient mixing of solution.

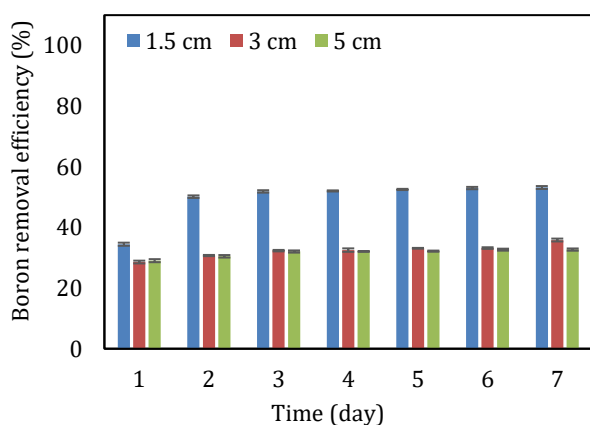


Figure 5. Boron removal efficiencies at different water heights in cell.

Boron contents and bioconcentration factors of *L. minor* at the end of the runs were 1815 mg L⁻¹ and 90.75 for 1.5 cm depth; 1619 mg L⁻¹ and 80.95 for 3 cm depth; 1132 mg L⁻¹ and 56.60 for 5 cm depth. As expected, boron content and BCF values decreased with the increasing water height in cell.

3.2. SEM and FTIR analysis

Surface morphologies of raw and B-exposed *L. minor* were examined using SEM (Appendix A.). Results showed that the raw plant exhibited a heterogeneous structure with some cavities. In addition, the small fractures and deteriorations were observed probably resulting from grinding process. On the other hand, relatively small heterogeneous structure was observed on the surface of B-exposed *L. minor* probably due to agglomeration of boron on the leaf and roots of plant or inclusion of boron into the structure. Furthermore, elemental mapping using SEM

revealed that the B-exposed plant consisted of relatively high amounts of B when compared with the raw one. EDX results confirmed elemental mapping results, showing a change in ion content on raw and B-exposed plant surfaces (Appendix B.). Carbon content of raw plant decreased from the initial value of 53.9% to 48.6% at the end of the experiment (Appendix D.). Decreasing carbon content was estimated to be on account of organic matter depletion. On the other hand, there was no considerable change in oxygen content as both raw and B-exposed samples were examined under natural ventilation. Furthermore, Na, Mg, K, and Ca elements were found on both surfaces. B content, which was not determined for raw sample, was found to be 1.97 % on B-exposed plant surfaces. Accumulation of B, most probably due to biosorption mechanism for *L. minor*, was observed [22].

In the FTIR spectra of B-exposed samples, the band at 711 cm⁻¹ was attributed to the vibration (doublet) of the B-N group that has medium intensity between 700 and 680 cm⁻¹ (Appendix C.). Bands related to the B-H stretching observed at 2515 cm⁻¹ which was in the suggested range of 2640-2350 cm⁻¹. A strong "B···H···B" bridge at 1535 cm⁻¹ was also observed as given in the range of 1610-1525 cm⁻¹. The methyl deformation vibrations of B-CH₃ were observed at 1421 and 1315 cm⁻¹. According to literature, the vibrations of B-CH₃ observe at 1460-1405 cm⁻¹ and 1330-1280 cm⁻¹, respectively [43]. The common peak at 3402.54 cm⁻¹ corresponded to N-H stretching related to the amino acids in plant structure while the peaks 2922.25 and 2850.88 cm⁻¹ are for C-H stretching due to the high load of lipids. The peaks of *L. minor* at 1319.35 cm⁻¹ for C-O stretching and 1658.84 cm⁻¹ for C = O stretching corresponds to amide.

3.3. Mass balance of boron in treatment system

Boron removal using *L. minor* may occur through adsorption of boron on leaves and roots or through absorption. To establish the dominant form of B in the experiments, we conducted the mass balance analyses (Table 2).

At the first stage of the treatment process, soluble boron was the main fraction in the system. At the end of the operating time of 7 days, *L. minor* accumulated boron became the dominant form in the system. It could be observed that 31.7 % to 93.6 % of B was accumulated by plant, indicating that a considerable portion of boron was removed by biosorption. The maximum boron accumulation was found to be 93.6% at 5 mg-B L⁻¹, pH of 8, and water height of 1.5 cm. With the increase in initial pH from 8 to 10, accumulated, water soluble, and insoluble boron concentrations were not significantly changed. Similar results were observed for the water height in cell. However, B content increased from 5 to 30 mg B L⁻¹, accumulated boron concentration decreased dramatically, while

Table 2. Mass balance of boron at different operating conditions.

Operating parameter	Total boron (mg)	Plant accumulated boron (mg)	Water soluble boron (mg)	Insoluble boron (mg)
pH ^a	6	1 (100%)	0.446 ± 0.016 (44.6%)	0.261 ± 0.054 (26.1%)
	8	1 (100%)	0.454 ± 0.021 (45.4%)	0.234 ± 0.013 (23.4%)
	10	1 (100%)	0.459 ± 0.019 (45.9%)	0.248 ± 0.028 (24.8%)
Boron ^b (mg L ⁻¹)	5	0.25 (100%)	0.234 ± 0.056 (93.6%)	0.004 ± 0.014 (1.6%)
	10	0.5 (100%)	0.318 ± 0.012 (63.6%)	0.087 ± 0.026 (17.4%)
	20	1 (100%)	0.454 ± 0.021 (45.4%)	0.234 ± 0.013 (23.4%)
	30	1.5 (100%)	0.476 ± 0.038 (31.7%)	0.476 ± 0.095 (31.7%)
Height ^c (cm)	1.5	1 (100%)	0.454 ± 0.125 (45.5%)	0.234 ± 0.018 (23.4%)
	3	1 (100%)	0.405 ± 0.056 (40.5%)	0.321 ± 0.127 (32.1%)
	5	1 (100%)	0.283 ± 0.269 (28.3%)	0.337 ± 0.036 (33.7%)

^a initial boron concentration: 5 mg L⁻¹, water height in cell: 1.5 cm, and humic acid concentration: 0 mg L⁻¹, ^b initial pH: 8, water height in cell: 1.5 cm, and humic acid concentration: 0 mg L⁻¹, ^c initial boron concentration: 5 mg L⁻¹, initial pH: 8, and and humic acid concentration: 0 mg L⁻¹.

the water soluble and insoluble water concentrations were increased by increased initial boron concentration. Under high boron concentrations, plant roots and leaves decomposed due to the toxic effect of boron. These results indicated that with increase in initial boron concentration, more soluble boron was converted to insoluble boron forms that were difficult to remove. Overall, accumulated boron was found to be major form of boron. The mass balance analyses of boron indicated that the main B removal mechanism of *L. minor* was firstly biosorption and then accumulation in plant tissues.

3.4. Boron removal from geothermal water

Experiments with real geothermal water were conducted using the previously found optimum operating conditions (initial pH: 8, water height: 1.5 cm, and HA concentration: 0 mg L⁻¹). Boron concentration followed a steady decreasing pattern from 10.48 to 4.24 mg L⁻¹ through 7 days. When the B removal efficiencies were compared, there was a slight decrease from 65.2 % (10 mg L⁻¹ B containing synthetic solution) to 59.5% (real geothermal water). The B content and bioconcentration factor were 1500 mg kg⁻¹ and 143.13 in geothermal water, respectively, as opposed to 1558 mg kg⁻¹ and 155.8 in 10 mg L⁻¹ boron containing synthetic solution. The slight decrease in removal efficiency and consequent decreases in B content and BCF were expected since real geothermal water was rich in ionic content. Moreover, a toxic response was not observed with the real geothermal water, which confirmed previous studies in the literature regarding salt tolerance of *L. minor*. [44] studied boron accumulation using *L. minor* under salt stress and they found that the growth rate and B absorption capacity were inhibited considerably at a NaCl concentration as high as 100 mM. It is known that the B biosorption is a passive transport process by mass flow across the plasmalemma of *L. minor* into the cell [45]. The high salt concentrations (45 mM) decrease the osmotic potential of aqueous solution, preventing transpiration and as a result, biosorption of B by plants is reduced [46]. Furthermore, the growth rate inhibition of the high salt concentrations on several species including, *Spirodela polyrhiza*, *Lemna minor* and *Lemna gibba* have been reported [47].

4. Discussion and Conclusion

This study aims at investigating the phytoremediation of boron rich waters using *L. minor*, a common duckweed. The results revealed that boron was absorbed in the first 2 days of experimental runs. However, at the end of the operating time of 2 days, the boron absorption capacity was constant due to the saturation level of plant. The results showed that the B removal was significantly affected by the B concentration, water height in cell, and initial HA concentration. Optimum pH value of aqueous solution was determined to be pH 8, although no significant effect of pH change on boron removal was observed. However, the B content in synthetic solution increased with the increasing HA concentration due to the decomposition of *L. minor*.

The maximum boron removal efficiency for 5 mg B L⁻¹ was 96.7% (pH 8, water height of 1.5 cm, without HA content). The boron removal efficiency decreased from 96.7% for 5 mg B L⁻¹ to 36.6% for 30 mg B L⁻¹ due to the toxic effect of high boron content on *Lemna minor*. Visual assessments and ESEM analyses also showed B toxicity at high concentrations. Furthermore, the removal efficiency and B content of *L. minor* under optimum operating conditions was found to be 59.5% and 1500 mg kg⁻¹ for real geothermal water.

Our results presented in this paper indicated that *Lemna minor* can be efficiently used for B removal from waters with low B concentrations. Hoagland solution is easy to access due to a plethora of suppliers in the agriculture sector. Its ready-to-mix powders that can prepare at least 200 liters of solution are sold for around 150 Turkish Liras (21 USD). Once used up, the *L. minor* can be screened out of the treatment ponds, dried at ambient temperature and then used for soil amendment at B-deficient areas if the water did not contain any toxic and potentially hazardous ions/compounds. Use of *L. minor* as fish feed at aquaculture facilities is another option. Therefore, *L. minor* can be used as an environmentally friendly and low-cost pre-treatment or post-treatment process for the treatment of aqueous solutions containing high boron concentrations.

Acknowledgement

Authors would like to thank to Environmental Development Application and Research Center at IZTECH for boron analyses.

Declaration of Ethical Code

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

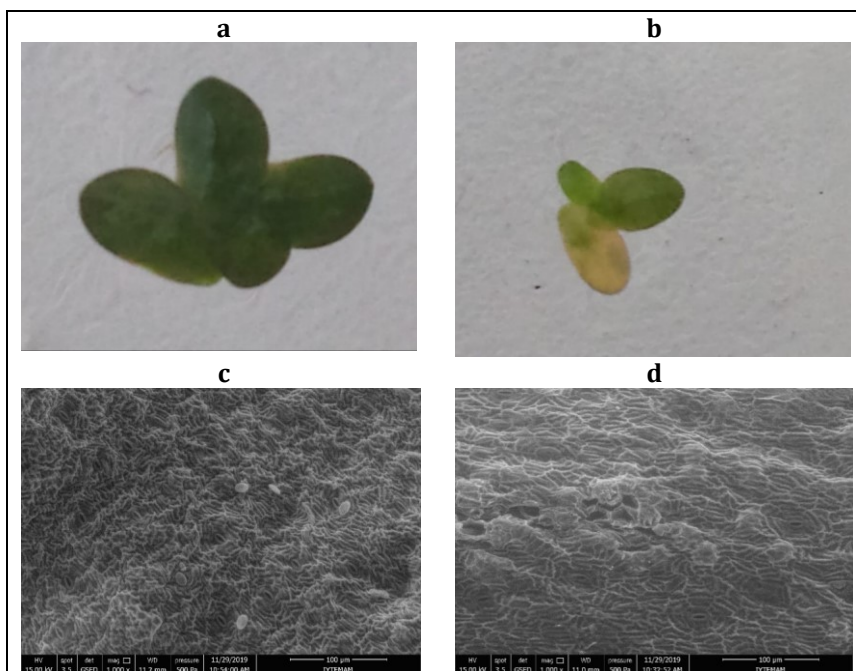
References

- [1] WHO/UNICEF, 2014. Progress on Drinking-water and Sanitation-2014 Update. World Health Organization, 1, 1.
- [2] Malley, Z. J. U., Taeb, M., Matsumoto, T., Takeya, H. 2009. Environmental sustainability and water availability: analyses of the scarcity and improvement opportunities in the Usangu plain, Tanzania, Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C. 34, 3–13.
- [3] Melikoğlu, M, 2017. Geothermal energy in Turkey and around the World: A review of the literature and an analysis based on Turkey's Vision 2023 energy targets, Renew. Sust. Energ. Rev. 76, 485–492.
- [3] Gallup, D. L. 2007. Treatment of geothermal waters for production of industrial, agricultural or drinking water, Geothermics. 36, 473–483.
- [5] Baba, A., Sözbilir, H. 2012. Source of arsenic based on geological and hydrogeochemical properties of geothermal systems in Western Turkey, Chem. Geol., 334, 364–377.
- [6] Kartikaningsih, D., Shih, Y. J., Huang, Y. H. 2016. Boron removal from boric acid wastewater by electrocoagulation using aluminum as sacrificial anode, Sustain. Environ. Res. 1-6.
- [7] Yılmaz, A. E., Boncukoğlu, R., Kocakerim, M. M., Yılmaz, M. T., Paluluoğlu, C. 2008 Boron removal from geothermal waters by electrocoagulation, J. Hazard. Mater., 153, 146-151.
- [8] Barth, S., 2000. Utilization of boron as a critical parameter in water quality for thermal and mineral water resources in SW German and N Switzerland, Environ. Geol., 40, 1-2.
- [9] Gude, V. G., 2016. Geothermal source potential for water desalination—current status and future perspective, Renew. Sust. Energ. Rev., 57, 1038–1065.
- [10] Gemici Ü., Tarcan G. 2002. Distribution of boron in thermal waters of western Anatolia, Turkey, and examples of their environmental impacts, Environ. Geol., 1-8.
- [11] Hilal, N., Kim, G. J., Somerfield, C. 2011. Boron removal from saline water: a comprehensive review, Desalination, 273, 23–35.
- [12] Bryjak, M., Wolska, J., Kabay, N. 2008. Removal of boron from seawater by adsorption-membrane hybrid process: implementations and challenges, Desalination, 223, 57-62.
- [13] Nielsen, F. H., 2002. The nutritional importance and pharmacological potential of boron for higher animals and human. In: Goldbach H.E., Brown P.H., Rerkasem B., Thellier M., Wimmer M.A., Bell R.W. (eds) Boron in Plant and Animal Nutrition. Springer, Boston, MA, 37s.
- [14] WHO, 1998. Boron. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety.
- [15] Banasiak, L. J., Schafer, A. I. 2009. Removal of organic trace contaminants by electro dialysis in a remote Australian community, Desalination, 248, 48-57.
- [16] Ozbey-Unal, B., Imer, D. Y., Keskinler, B., Koyuncu, I. 2018. Boron removal from geothermal water by air gap membrane distillation, Desalination, 433, 141–150.
- [17] Kabay, N., Köseoğlu, P., Yapıcı, D., Yüksel, Ü., Yüksel, M. 2013. Coupling ion exchange with ultrafiltration for boron removal from geothermal water—investigation of process parameters and recycle tests. Desalination, 316, 17–22.
- [18] Yavuz, E., Arar, Ö., Yüksel, M., Yüksel, Ü., Kabay, N., 2013. Removal of boron from geothermal water by RO system-II-effect of pH, Desalination, 310, 135–139.
- [19] Nagaraj, R., Thirugnanamurthy, D., Rajput, M. M., Panigrahi, B. K. 2016. Techno-economic analysis of hybrid power system sizing applied to small desalination plants for sustainable operation, Int. J. Sustain. Built Environ., 5, 269–276.
- [20] AlMarzooqi, F. A., Al Ghaferi-Saadat, I, Hilal, N. 2014. Application of Capacitive Deionization in Water Desalination: A Review, Desalination, 342, 3-15.
- [21] Taştan, B. E., Duygu, E., Dönmez G. 2012. Boron bioremoval by a newly isolated *Chlorella* sp. and its stimulation by growth stimulators, Water Res. 46, 167-175.
- [22] Böcük, H., Yakar, A., Türker, O. C. 2013. Assessment of *Lemna gibba* L. (duckweed) as a potential ecological indicator for contaminated aquatic ecosystem by boron mine effluent, Ecol. Indic., 29, 538–548.

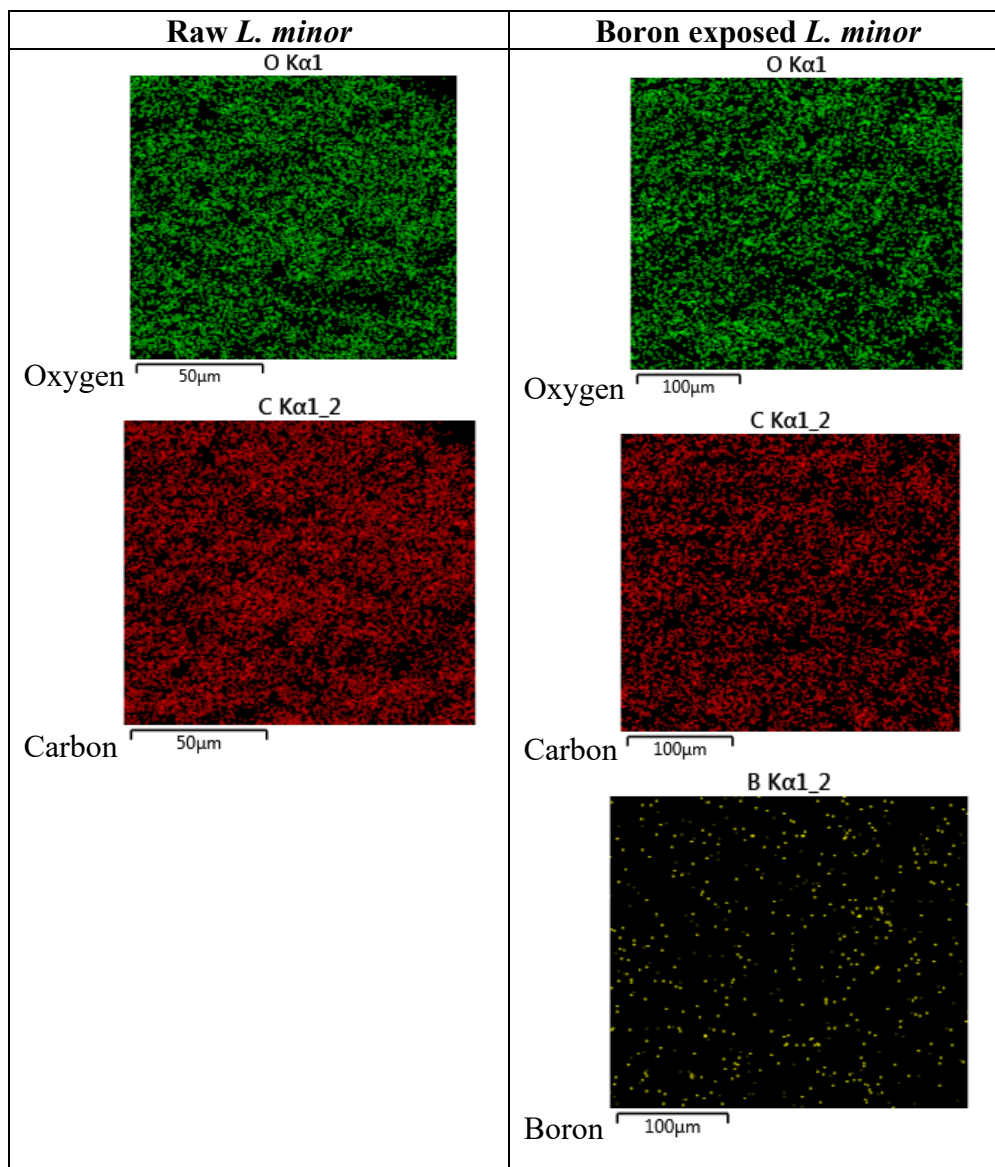
- [23] Türker, O. C., Yakar, A., Gür, N. 2017. Bioaccumulation and toxicity assessment of irrigation water contaminated with boron (B) using duckweed (*Lemna gibba* L.) in a batch reactor system, *J. Hazard. Mater.*, 324, 151–159.
- [24] Tatar, Ş. Y., Öbek, E. 2014. Potential of *Lemna gibba* L. and *Lemna minor* L. for accumulation of Boron from secondary effluents, *Ecol. Eng.* 70, 332–336.
- [25] Yaseen, D. A., Scholz, M. 2016. Shallow pond systems planted with *Lemna minor* treating azo dyes, *Ecol. Eng.* 94, 295–305.
- [26] Movafeghi, A., Khataee, A. R., Torbati, S., Zarei, M., Salehi Lisar, S. Y. 2013. Bioremoval of c. i. basic red 46 as an azo dye from contaminated water by *Lemna minor* L.: modeling of key factor by neural network, *Environ Prog Sustain Energy*, 32, 1082–1089.
- [27] Ekperusi, O. A., Sikoki, F. D., Nwachukwu, O. E. 2019. Application of common duckweed (*Lemna minor*) in phytoremediation of chemicals in the environment: State and future perspective, *Chemosphere*, 223, 285–309.
- [28] Hoagland, D. R., 1948. Lectures on the inorganic nutrition of plants, *Chronica Botanica Comp*, Waltham, 154, 624.
- [29] Mclay, C. L. 1976. The effect of pH on the population growth of three species of duckweed: *Spirodela oligorrhiza*, *Lemna minor* and *Wolffia arrhizal*, *Freshwater Biol.*, 6, 125–136.
- [30] Marín, C. M. D. C., Oron, G. 2007. Boron removal by the duckweed *Lemna gibba*: a potential method for the remediation of boron-polluted waters, *Water Res.*, 41, 4579–4584.
- [31] Wildes, R. A., Neales, T. F. 1970. The adsorption of boron by disks of plant storage tissues, *Aust. J. biol. Sci.*, 24, 873–84.
- [32] Pitman, M. G. 1963. The determination of the salt relations of the cytoplasmic phase in cells of beetroot tissue, *Aust. J. bioI. Sci.*, 16, 647–68.
- [33] Blevins, D. G., Lukaszewski, K. 1998. Boron in plant structure and function, *Annu. Rev. Plant Physiol. Mol. Biol.*, 49, 491–500.
- [34] Davis, S. M., Drake, K. D., Maier, K. J. 2002. Toxicity of boron to the duckweed *Spirodella polyrrhiza*, *Chemosphere*, 48, 615–620.
- [35] Grievea, C. M., Possa, J. A., Grattanb, S. R., Suarez, D. L., Smith, T. E. 2010. The combined effects of salinity and excess boron on mineral ion relations in broccoli, *Sci. Hortic.*, 125, 179–187.
- [36] Reid, R. 2010. Can we really increase yields by making crop plants tolerant to boron toxicity? *Plant Sci.*, 178, 9–11.
- [37] Naghii, M. R., Samman, S. 1997. The effect of boron on plasma testosterone and plasma lipid in rats, *Nutr. Res.*, 17, 523–531.
- [38] Frick, H. 1985. Boron tolerance and accumulation in the duckweed, *Lemna minor*, *J. Plant Nutr.* 8, 1123–1129.
- [39] Leenheer, J. A. 2009. Systematic approaches to comprehensive analyses of natural organic matter, *Ann. Environ. Sci.*, 3, 1–130.
- [40] Tipping, E. 2002. Cation Binding by Humic Substances; Cambridge University Press: Cambridge, 434s.
- [41] Goli, E., Hiemstra, T., Rahnemaie R. 2019. Interaction of boron with humic acid and natural organic matter: Experiments and modeling, *Chem. Geol.*, 515, 20 June 2019, 1–8.
- [42] Hasan, S. A., Fariduddin, Q., Ali, B., Hayat, S., Ahmad, A. 2009. Cadmium: toxicity and tolerance in plants, *J. Environ. Biol.*, 30, 165–174.
- [43] Socrates, G., 2004. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Third Edition, John Wiley & Sons, England, 316s.
- [44] Liu, C., Gu, W., Dai, Z., Li, J., Jiang, H., Zhang, Q. 2018. Boron accumulation by *Lemna minor* L. under salt stress, *Sci. Rep.*, 8, 8954.
- [45] Smith, T. E., Grattan, S. R., Grieve, C. M., Poss, J. A., Suarez, D. L. 2010. Salinity's influence on boron toxicity in broccoli: II. Impacts on boron uptake, uptake mechanisms and tissue ion relations, *Agr. Water Manage.*, 97, 783–791.
- [46] Yermiyahu, U., Ben-Gal, A., Keren, R., Reid, R. J. 2008. Combined effect of salinity and excess boron on plant growth and yield, *Plant Soil.*, 304, 73–87.
- [47] Sree, K. S., Adelman, K., Garcia, C., Lam, E., Appenroth, K. J. 2015. Natural variance in salt tolerance and induction of starch accumulation in duckweeds, *Planta.*, 241, 1395–1404.

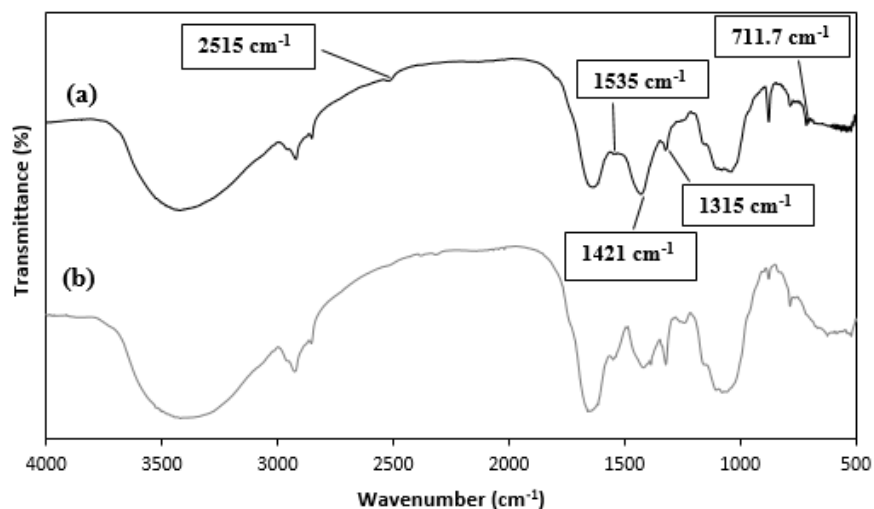
Appendices

Appendix A. The toxic effect of boron on *Lemna minor*: (a) raw *L. minor*, (b) 30 mg/L of B-exposed *L. minor*, (c) ESEM images of raw *L. minor*, (d) ESEM images of 30 mg/L of B-exposed *L. minor*.



Appendix B. Elemental mapping results of raw and B-exposed *L. minor* samples (20 mg L⁻¹ initial boron concentration, pH 8, 1.5 cm water depth, 0 mg L⁻¹ HA).





Appendix C. FTIR results of (a) B-exposed *L. minor* and (b) raw *L. minor*.**Appendix D.** Elemental composition of raw and B-exposed *L. minor* samples.

Element	Raw <i>L. minor</i>	B-exposed <i>L. minor</i>
C (wt.%)	53.89	48.62
O (wt.%)	42.51	41.62
B (wt.%)	N.D	1.97
Na (wt.%)	0.33	0.73
Mg (wt.%)	0.42	0.72
K (wt.%)	0.70	2.30
Ca (wt.%)	2.15	4.04

*N.D: not

Kentsel-Kamusal Mekânların Kullanılabilirliği Üzerine Bir Araştırma: Nazilli Atatürk Parkı Örneği

Gamze BAYKURT^{*1}  Barış KARA² 

^{1,2}Adnan Menderes Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, 09010, Aydın, Türkiye

(Alınış / Received: 30.09.2020, Kabul / Accepted: 25.03.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Kent parkı,
Atatürk Parkı,
Nazilli

Özet: İnsanlar kentlerde rekreasyonel gereksinimlerini karşılayacakları, böylece fiziksel ve ruhsal açıdan yenilenecekleri açık-yeşil alanlara ihtiyaç duyarlar. Kent parkları insanların rekreasyonel gereksinimlerini karşılayan aynı zamanda kentlerin kendilerine özgü yapısal ve bitkisel öğelerini barındıran açık-yeşil alanlardır. Kent parkları ekolojik özellikleri ile kentlilere doğa ile buluşma fırsatı sunarken, mekânsal özellikleri ile de fiziksel aktivite olanağı sunmaktadır. Kent parkları aynı zamanda sanatsal ve kültürel faaliyetlerin yapıldığı ve sosyal iletişimin kurulduğu mekânlardır. Bu çalışmada Aydın ili Nazilli ilçesindeki Atatürk Parkı kullanılabilirlik açısından incelenmiştir. Anketlerin yorumlanması ile park kullanıcılarının Atatürk parkı hakkındaki görüşleri, parkla ilgili memnuniyet düzeyleri ve parkın yeterlilik durumuna yönelik düşünceleri değerlendirilmiştir. Araştırma sonucunda, Nazilli'de Atatürk Parkının en çok kullanılan/tercih edilen park olmasının yanı sıra memnuniyeti sağlayamayan özelliklere de sahip olduğu görülmektedir.

A Study on The Usability of Urban-Public Spaces: of Nazilli Atatürk Park

Keywords

Urban park,
Atatürk Park,
Nazilli

Abstract: People need open-green spaces in cities where they can meet their recreational needs and thus, they can be physically and spiritually renewed. Urban parks are open-green spaces that meet the recreational needs of people and also contain structural and vegetative elements unique to the cities. While urban parks offer the opportunity to meet with nature with their ecological features, they also offer physical activity with their spatial features. Urban parks are also places where artistic and cultural activities are held and social communication is established. In this study, Atatürk Park in Aydın Province Nazilli district was examined in terms of usability. With interpreting the questionnaires, the views of the park users about the Atatürk Park, their satisfaction level about the park and their opinions about the park's adequacy were evaluated. As a result of the research, it is seen that Atatürk Park in Nazilli is the most used/preferred park as well as having features that cannot provide satisfaction.

1. Giriş

Günümüzde dünya hızla kentleşmekte ve 2030 yılına kadar dünya nüfusunun %60'ından fazlasının kentlerde yaşaması beklenmektedir [1]. Kent, bir toplumda yerleşmiş ilişkilerin tümünü yansıtan bir toplumsal ilişkiler kümesidir [2]. Kent nüfusunun artması ve kentlerin sanayileşmesi sonucu kentlilerin doğaya özlemi artarken, açık-yeşil alanlar giderek azalmakta ve doğa ile insanlar arasındaki bağ kopmaya başlamaktadır. Doğadan uzaklaşan insanlar kentleşmenin neden olduğu monoton bir yaşamın sonucu olarak zihinsel, sosyal ve bedensel sorunlar ile baş başa kalmaktadır [3].

Kentin karakterini mimari yapılar ile açık-yeşil alanlar ve bunların birbirleriyle olan karşılıklı etkileşimi oluşturmaktadır. Kentsel açık-yeşil alanlar yalnızca doğayı kentte sembolize etmemektedir. Aynı zamanda bozulan doğa ile insanlar arasındaki bağın dengelenmesinde ve kentlerdeki yaşam kalitesinin artırılmasında önemli bir etkiye sahiptir. Bu nedenle gelişmiş ülkelerde kentsel açık-yeşil alanların nitelik ve nicelikleri yaşam kalitesinin göstergesi olarak kabul edilmektedir. Kentsel açık-yeşil alanlar işlevselliği ve hayatın bir parçası olmaları nedeni ile kentsel yaşam kalitesini artırmaktadır. Bu bağlamda birçok gelişmiş ülke, insanlar için uygun kentsel mekânların planlamasına yönelerek insanların

*İlgili yazar: gamze.baykurt9@gmail.com

zihinsel ve fiziksel ihtiyaçlarını karşılamayı hedeflemişlerdir [4].

Kentlerdeki açık-yeşil alanlar, kültürel çeşitliliğin bir arada bulunduğu, doğal süreçlerle meşgul olduğu, hatıraların korunduğu, yabancılarla buluşulduğu, bir kişinin kalabalığı aşabileceği ya da yalnız olabileceği yerlerdir [5].

Parklar genel anlamda, sınırlı bir kullanım biçimi, esnek bir form özelliği, minimum konstrüksiyon ile maksimum doğal öğeleri kapsayan, dinlenme, eğlenme, spor, serbest oyunlar gibi çeşitli aktif ve pasif rekreasyon gereksinimlerini karşılayan bir yeşil alan türüdür [6, 7]. Park; “estetik, eğitsel, rekreasyonel ve kültürel kullanım için ayrılmış kamusal ya da özel mülkiyete ait alanlardır” [8].

Kent parkları önemli ekolojik, ekonomik, sosyal, estetik ve fiziksel faydalara sahip alanlardır. Doğal ve kültürel öğeler açısından zengin olan kent parkları kentin ekolojisine katkı sağlamaktadır. Kent parkları her yaşta insanın fiziksel gereksinimlerini karşılayan aktif ve pasif rekreasyon olanaklarını barındırmaktadır. Kentlileri doğa ile buluştururken spor yapma, piknik yapma, gibi fiziksel aktivitelere, sanat ve topluluk faaliyetleri gibi kültürel aktivitelere, farklı insanlarla tanışmak gibi sosyal aktivitelere katılmalarına olanak sağlamaktadır [9]. Sosyal açıdan uyumlu, eşitlik ve sosyal dayanışmayı teşvik eden yerler olan kent parkları [5]; kentlilere sağlık ve eğitim konularında katkılar yaparken, yaşamlarını da düzenleme imkânı sunmaktadır [3].

Olmsted'e göre kent parkı, konut bahçelerinden daha geniş, sade ve doğal görünmeli bir koruluk ve orman gibi yoğun bir yeşil dokuya sahip olmamalıdır. Bu tanımlamaya göre kent parkları, kent halkının zihninde oluşan yapaylığı alıp götürülen ve unutturan doğal elemanlar ve kompozisyonlar içermelidir [10].

Son yıllarda, parkların kullanımına yönelik memnuniyet araştırmaları yapılmaktadır. Yapılan bir araştırmada insanların parka gitme ve doğa alanlarını ziyaret etme nedenleri araştırılmıştır. İnsanların en çok dile getirdiği doğaya gitme nedeni katılımcıların %73'ü tarafından “rahatlamak” olarak belirtilmiştir [11].

Kullanıcı memnuniyetini, kullanıcının rekreasyon alanı içerisinde toplumsal, psikolojik ve fizyolojik rahatsızlıklara uğramadan rekreasyon eylemlerinin verimli olmasına yardım edecek olanakları içeren çevre koşulları etkilemektedir. Kullanıcı memnuniyetini, kullanıcıların kişisel özellikleri, rekreasyon alanının özellikleri ve alanda yer alan faaliyetlerin türü de etkilemektedir [12].

Kullanıcı tipinin kullanıcı memnuniyeti üzerine olan etkilerini inceleyen Hutchison ve Fidel (1984), Hutchison (1987), Joardar (1989) gibi araştırmacılar

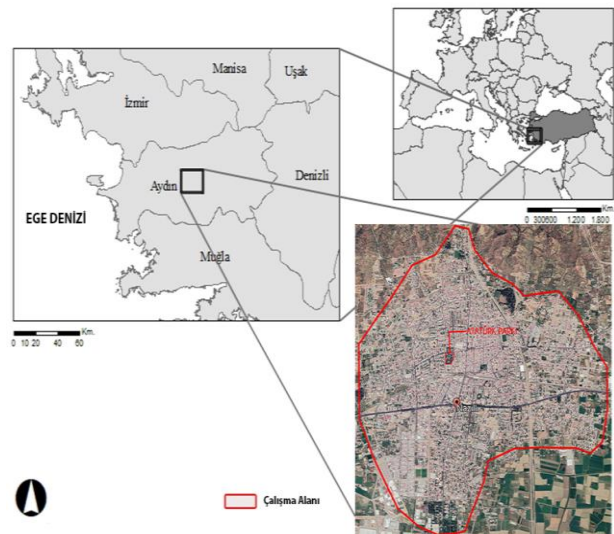
araştırmalarında; kent parklarında kullanıcı memnuniyetinin yaş, cinsiyet, eğitim seviyesi, gelir durumu ve etnik gruplar gibi kullanıcı tipine göre değiştiğini ortaya koymuşlardır [12].

Diğer yandan kent parkı kullanıcılarının parklardan yeterince faydalanabilmesi için parklardan edindikleri deneyimlerden memnun olmaları gerekmektedir. Bu nedenle kent parkı kullanıcılarının parklardan edindikleri deneyimlere yönelik memnuniyet ve memnuniyetsizlik nedenlerinin bilinmesi, kent parklarından elde edilecek faydaların artmasına ve bu alanların daha sürdürülebilir yönetilmesine katkı sağlamaktadır [13].

Bu araştırmada, Aydın ili Nazilli ilçesindeki Atatürk Parkında yapılan anketler ile kentlilerin parkı kullanım zamanları ve süreleri, parka ulaşım şekilleri, park içerisindeki gördükleri eksiklikler ve memnuniyetleri incelenmiştir. Gözlem formlarının değerlendirilmesi ve anketlerin yorumlanması sonucunda Atatürk parkının geliştirilmesine yönelik öneriler getirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Araştırma alanı Aydın'ın Nazilli ilçesinde yer alan Atatürk parkıdır (Şekil 1). Nazilli, Ege Bölgesi'nde Aydın ilinin en fazla nüfusa sahip olan ikinci ilçesidir. Nazilli'de sıcak ve ılıman bir iklim hâkimdir. Nazilli'ye kış aylarında yaz aylarından çok daha fazla yağış düşmektedir. Nazilli ilçesinin yıllık ortalama sıcaklığı 17.4 °C 'dir. Yıllık ortalama yağış miktarı: 614 mm'dir. Bu uygun iklim koşullarından dolayı Nazilli ilçesinde, yaz ve kış aylarında kentsel açık-yeşil alanlar rahatlıkla kullanılabilir. Atatürk parkı Nazilli'nin en işlek caddelerinden biri olan Ordu Caddesi üzerinde yer almaktadır.



Şekil 1. Araştırma alanı.

Araştırma materyallerini araştırma alanı, araştırma konusu ile ilgili yazılı ve görsel literatür, alan gözlem formları, anketler, alanda çekilen fotoğraflar ve

Microsoft Office Excel yazılımı oluşturmaktadır. Anket 9'u demografik yapıyı, 16'sı park kullanıcılarının parkı kullanım şekillerini, parkta gördüğü eksiklikleri ve parkı kullanım nedenlerini belirlemeye yönelik olmak üzere toplam 25 sorudan oluşmaktadır.

Araştırma yöntemi büro ve alan çalışması olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Büro aşaması; araştırma konusunun ve alan sınırlarının belirlenmesi, literatür taramaları, elde edilen veriler doğrultusunda araştırmanın kuramsal temellerinin oluşturulması, anketin hazırlanması, anket verilerinin düzenlenmesi, anketlerin değerlendirilmesi ve yorumlanması olmak üzere altı alt aşamadan oluşmaktadır.

Alan çalışması ise alan gözlemleri ve anketlerin uygulanması olmak üzere iki alt aşamadan oluşmaktadır (Şekil 2).



Şekil 2. Araştırma yöntemi akış şeması

Anketler Atatürk parkında 50 kişiye yüz yüze görüşme tekniği ile uygulanmıştır. Anketlerin hazırlanmasında çoktan seçmeli ve 5'li Likert ölçeği kullanılmıştır. Anketler Microsoft Office Excel yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir.

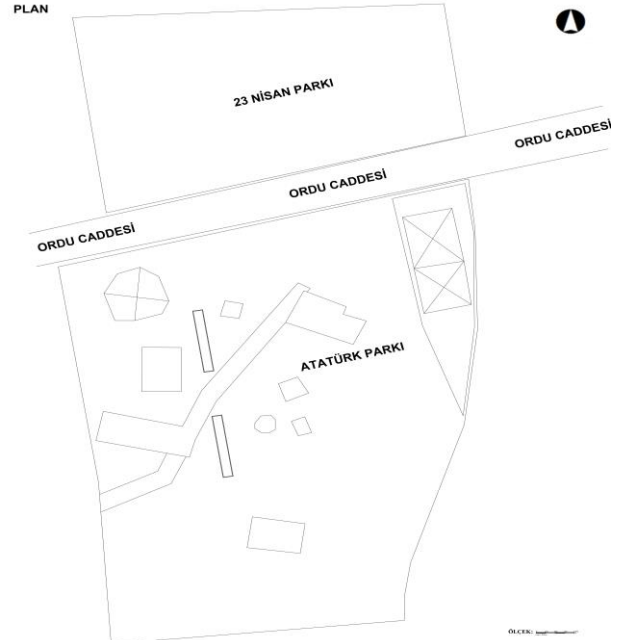
3. Bulgular

3.1. Mevcut durum analizi

Atatürk Parkının kuzeyinde Ordu Caddesi ve 23 Nisan Parkı; doğu, batı ve güneyinde çok katlı konutlar yer almaktadır. Parkın kuzey-doğu, doğu ve güney-batı olmak üzere 3 girişi vardır. Ana giriş (kuzey-doğu); cadde üzerinde olmasından dolayı en çok kullanılan giriştir (Şekil 3). Atatürk Parkı Nazilli'nin en eski parklarından biridir. 18.211 m²'lik bir alana sahip olan Atatürk Parkı'nın 8.200 m²'si yeşil alandır (Şekil 4).



Şekil 3. Atatürk Parkı ana girişi



Şekil 4. Atatürk Parkı planı

Parkın ana girişinin batısında yer alan büstler; parka girmeden ilk algılanan, dikkat çeken ve kültürel-tarihi değerlerimizi simgelemektedir (Şekil 5).



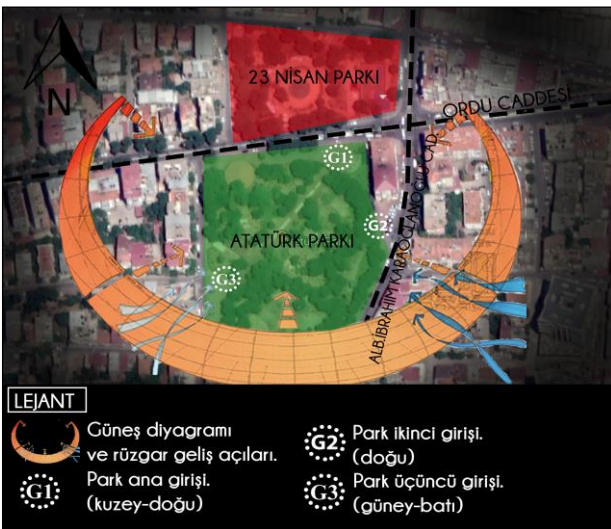
Şekil 5. Ana girişin batısında yer alan büstler

Atatürk Parkına ulaşım toplu ulaşım, özel araç ve yaya olarak sağlanmaktadır. Park kent merkezinde yer almaktadır. Ulaşımı kolay olan park tüm kente hizmet etmektedir. Park içerisinde farklı yaş gruplarına hizmet eden kullanımlar bulunmaktadır (Şekil 6).



Şekil 6. Farklı kullanıcılara ve yaş gruplarına hizmet eden kullanımlar

Ayrıca Nazilli kent meydanına 227m uzaklıkta olan Atatürk Parkı, meydana yürüyerek ortalama 7 dakika gibi kısa bir süre içinde ulaşılan bir parktır. Park 3 girişe sahip olduğu için gün içerisinde geçiş noktası olarak da kullanılmaktadır. Giriş sayısındaki fazlalık parkın kullanımını arttırmaktadır. Bunun yanında güneş ışınlarının geliş açısı ve yetişkin bitki varlığı da Atatürk parkının daha fazla tercih edilmesini sağlamaktadır (Şekil 7).



Şekil 7. Atatürk parkı çevre analizi

Ayrıca Atatürk parkının merkezi konumu kent içerisindeki çeşitli kullanım alanlarının bir arada bulunmasına, onları birbirine bağlayarak bütünsellik

oluşturmasına ve diğer kentsel kullanımlara karşı da tampon görevi yapmasına olanak sağlamaktadır.

3.2. Anket çalışmasından elde edilen bulgular

Ankete katılanların %50'si (25 kişi) erkek, %50'si (25 kişi) kadındır. Anket çalışmasına %64 (32 kişi) oran ile bekar bireyler katılırken, %36 (18 kişi) oran ile evli bireyler katılmıştır. Katılımcıların %52'sini (13'er kişi) 19-25 yaş grubu ve 36-45 yaş grubu, %20'sini (10 kişi) 7-18 yaş grubu, %28'ini de (7'şer kişi) 26-35 yaş grubu ve 46 yaş üzeri gruptan bireyler oluşturmaktadır. Anket katılımcılarının %44'ü (22 kişi) öğrenci, %32'si (16 kişi) memur, %24'ü (12 kişi) emeklidir. Eğitim durumu bakımından anket katılımcılarının %52'si (26 kişi) üniversite, %42'si (21 kişi) lise, %6'sı (3 kişi) ilköğretim mezunudur. Ankete katılanların %52'sinin (26 kişi) herhangi bir geliri yokken, %26'sının (13 kişi) 2500-3000 TL, %18'inin (9 kişi) 3500 TL ve üzeri, %4'ünün ise (2 kişi) 1000-2000 TL geliri vardır.

Nazilli'de en sık ziyaret edilen parklar sorulduğunda kullanıcıların %84'ü (42 kişi; 20 erkek-22 kadın), "Atatürk Parkı" cevabını verirken, %6'sı (3 kişi; 2 erkek-1 kadın) "Sümer park" cevabını vermiştir. Nazilli'deki parkların yeterliliği sorusuna ise ankete katılanların %96'sı (48 kişi; 20 erkek-28 kadın) "Yeterli" olarak cevaplandırmıştır. Atatürk Parkını genel olarak değerlendiriniz sorusuna kullanıcıların %92'si (46 kişi; 21 erkek-25 kadın) "Kararsızım" cevabını verirken, %6'sı (3 kişi; 1 erkek-2 kadın) "Yeterli" cevabını vermiş ve %2'si (1 kişi; 1 erkek) "Yetersiz" cevabını vermiştir. Atatürk parkına ulaşım şekli sorulduğunda anket katılımcıların %94'ü (47 kişi; 26 erkek-21 kadın) "Yaya" cevabını verirken, %2'si (1 kişi; 1 erkek) "Bisiklet" şeklinde cevaplandırmıştır. Parktaki genel kullanıcı memnuniyetini sorulduğunda %42 (21 kişi; 8 erkek-13 kadın) kararsızım, %10'u (5 kişi; 3 erkek-2 kadın) memnuniyet cevabını vermiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Atatürk Parkının genel değerlendirilmesi.

	(%)			
En sık ziyaret edilen parklar	1*	2*	3*	
	6	10	84	
Parkların yeterliliği	Yetersiz	Yeterli	Kararsız	
	4	96	-	
Parkın genel durumu	2	6	92	
Parka ulaşım şekli	Bisiklet	Toplu taşıma	Yaya	
	2	4	94	
Memnuniyet düzeyi	A	B	C	D
	16	32	42	10

1*: Sümer Park, 2*: 23 Nisan Parkı, 3*: Atatürk Parkı.

A: Hiç memnun değilim, B: Memnun değilim, C: Kararsızım, D: Memnuniyet

Ankete katılanların %34'ü (17 kişi; 9 erkek-8 kadın) serbest zamanlarını "Arkadaşlarla buluşma", %4'ü (2 kişi; 2 kadın) "Kitap okuma" ile değerlendirmektedir (Tablo 2).

Tablo 2. Kullanıcıların serbest zaman değerlendirme şekilleri

Serbest zaman değerlendirilme şekli	(%)
Arkadaşlarla buluşma	34
Kitap okuma	4
Diğer	36
Serbest zamanım yok	26

Atatürk Parkının kullanım durumunun belirlenmesine yönelik kullanıcıların parkı kullanım sıklığı incelendiğinde anket katılımcılarının %54'ü (27 kişi; 12 erkek-15 kadın) "Ayda 1-2 kez", %10'u (5 kişi; 3 erkek-2 kadın) ise "Yılda 1-2 kez" kullandıklarını belirtmiştir. Parkı, kullanıcıların %58'i (29 kişi; 15 erkek-14 kadın) "Hafta sonu", %20'si (10 kişi; 2 erkek-8 kadın) de "Her zaman" kullanmaktadır. Parkı, kullanıcıların %62'si (31 kişi; 14 erkek-17 kadın) "Yaz", %2'si (1 kişi; 1 erkek) ise "Kış" aylarında ziyaret etmektedir. Parkta kullanıcılarının %54'ü (27 kişi; 11 erkek-16 kadın) "1-3 saat", %2'si (1 kişi; 1 kadın) ise "3-saat" den fazla bulunmaktadır (Tablo 3).

Tablo 3. Atatürk Parkının kullanım durumu

	(%)		
	Haftada	Ayda 1-2	Yılda 1-2
Kullanım sıklığı	1-2 kez 36	kez 54	kez 10
Kullanım zamanı (Hafta)	Hafta içi 22	Hafta sonu 58	Her zaman 20
Kullanım zamanı (Mevsim)	Yaz 62	Kış 2	Her mevsim 36
Kullanım süresi	-1sa. 44	1-3sa. 54	3-sa. 2

Parktaki bitkilendirmenin önemi sorulduğunda ankete katılanların tamamı bitkilendirmeyi (%100/50 kişi; 23 erkek-27 kadın) çok önemli olarak ifade etmiştir. Yeşil dokunun yeterliliği sorulduğunda ise %88'lik (44 kişi; 15 erkek-29 kadın) bölüm yeterli bulmadığını belirtmiştir. Parktaki donatı elemanlarının yeterliliği ile ilgili soruyu katılımcıların %52'si (26 kişi; 10 erkek-16 kadın) "Yetersiz" şeklinde cevaplandırmıştır. Atatürk parkında hangi donatı elemanlarının eksik olduğu sorusuna ise %38 (19 kişi; 10 erkek-9 kadın) oranda "Bank", %20 (10 kişi; 4 erkek-6 kadın) oranda "Aydınlatma elemanı" cevabı verilmiştir (Tablo 4).

Tablo 4. Atatürk Parkının yeşil doku ve donatı yeterliliği

	(%)			
Bitkilendirme önemi	Önemsiz	Yetersiz	Yeterli	Çok önemli
	-	-	-	100
Yeşil doku yeterliliği	88	12		
Donatı yeterliliği	52	48		
Eksik donatı elemanları	Aydınlatma elemanı 20	Çöp kutusu 24	Bank 38	Diğer 18

Atatürk Parkı ankete katılanların %36'sı (18 kişi; 8 erkek-10 kadın) tarafından buluşma noktası olarak, %24'ü (12 kişi; 5 erkek-7 kadın) tarafından rekreasyon ve parktaki aktiviteler, %18'i (9 kişi; 5 erkek-4 kadın) tarafından da sosyalleşme nedeni ile tercih edilmektedir (Tablo 5).

Tablo 5. Atatürk Parkının tercih edilme nedenleri

Tercih edilme nedenleri	(%)
Buluşma noktası	36
Rekreasyon-parktaki aktiviteler	24
Sosyalleşme	18
Piknik yapmak	10
Diğer	12

Parkın beğendiğiniz yönleri nelerdir? sorusuna, en fazla verilen cevaplar "konumu-büyüklüğü" (%66/33 kişi; 13 erkek-20 kadın) ve "geniş-ferah" olmasıdır (%24/12 kişi; 6 erkek-6 kadın). Parkın beğenmediğiniz yönleri nelerdir? sorusuna ise en fazla verilen cevaplar işletme çalışanları (%58/29 kişi; 10 erkek-19 kadın), servisin yavaş olması (%30/15 kişi; 8 erkek-7 kadın) ve fiyatların pahalı olmasıdır (%12/6 kişi; 4 erkek-2 kadın).

Parktaki memnuniyet/memnuniyetsizlik kriterleri sorulduğunda Atatürk Parkının kirli ve bakımsız olması (%92/46 kişi; 17 erkek-29 kadın), engelli kullanımına uygun olmaması (%84/42 kişi; 22 erkek-20 kadın), yönlendirme panolarının yetersiz olması (%94/47 kişi; 25 erkek-22 kadın) konularında memnuniyetsizliklerini ifade etmişlerdir (Tablo 6). Atatürk parkının sessiz ve huzurlu olması (%52/26 kişi; 10 erkek-16 kadın), yakın ve ulaşılabilir olması (%90/45 kişi; 22 erkek-23 kadın), çocuk oyun alanına sahip olması (%70/35 kişi; 13 erkek-22 kadın) ise memnuniyet unsurları olarak belirtilmiştir (Tablo 6).

Tablo 6. Atatürk Parkının memnuniyetsizlik nedenleri

	(%)				
Memnuniyetsizlik/ Memnuniyet	1	2	3	4	5
Temiz ve bakımlı olma	-	92	8	-	-
Spor ve egzersiz yapma olanağı	-	20	64	16	-
Sessizlik ve huzur	-	18	30	52	-
Güvenlik sorunları	-	-	54	26	20
Yakınlık ve ulaşım kolaylığı	-	-	-	10	90
Engelli kullanımına uygun olmama	-	6	-	10	84
Sosyal ve kültürel aktivite olanağı	-	16	66	18	-
Kafe ve restoran sayısındaki yetersizlik	-	14	80	6	-
Yönlendirme panosu sayısındaki yetersizlik	-	-	-	6	94
Çocuk oyun alanı olması	-	-	16	70	14
Otopark sayısındaki yetersizlik	-	20	50	30	-

1: Kesinlikle Katılmıyorum, 2: Katılmıyorum, 3: Kararsızım, 4: Katılıyorum, 5: Kesinlikle Katılıyorum

4. Tartışma ve Sonuç

Kent parklarının planlanması ve tasarımı aşamasında kullanıcıların özelliklerinin, isteklerinin ve beklentilerinin de araştırılması gerekmektedir.

Kent parkları kentlilerin katılımları ile planlandığında ve tasarlandığında kentlilerin gereksinimlerini karşılayan mekânlar olmaktadır. Peyzaj mimarları bu süreçte önemli katkılar sunmaktadır. Rekreatif gereksinimlerin karşılandığı kent parkları toplumun her kesimine aynı oranda kullanım imkânı sağlamalıdır [14].

Kullanıcıların memnuniyet düzeyi ne kadar fazla olursa parklar o kadar çok kullanılmakta ve benimsenmektedir. Bu şekilde güvenlik sorunlarının da azalması sağlanmaktadır.

İyi planlanmış ve tasarlanmış bir parkın ulaşımı kolay olmalı ve günün farklı saatlerinde her yaştan kullanıcıya hizmet etmelidir.

Kolay erişilebilir ve her yaştan kullanıcı için çekici olacak şekilde tasarlanmış kent parklarının varlığı, fiziksel aktiviteyi kolaylaştırıp stresi hafifleterek kronik hastalık riskini azaltmaktadır [15].

Karadeniz (2019) yapmış olduğu çalışmada peyzaj tasarım kriterleri açısından Samsun kent parklarını incelemiştir. Çalışma sonunda insanların parkları daha çok sosyal aktivite için tercih ettiği sonucuna ulaşırken, parkların engelli kullanımı açısından uygun olmadığı sonucuna ulaşılmıştır [16]. Yapılan bu çalışmanın sonuçları bulunan sonuçlar ile benzerlikler göstermektedir. Karakaya ve Cengiz (2019) yaşam kalitesinin artırılmasında parkların rolünün belirlenmesi amacıyla Eskişehir’de çalışma yapmışlardır [17]. Altuntaş (2020) yapmış olduğu çalışmada tabiat parklarını kullanıcı memnuniyeti açısından değerlendirmiş ve kullanıcıların büyük bir kısmının memnuniyet duyduğunu tespit etmiştir [18]. Kocalar (2016) yapmış olduğu çalışmada parkların etkinlik mekânı ya da bilgilendirme sahası olarak etkin rollere sahip olduğunu tespit etmiştir [19]. Bu araştırma sonucunda da parklarda rekreatif faaliyetlerinin yetersiz olduğu ve artırılmasının parklara olan tercihleri artıracağı tespit edilmiştir. Bu çalışmada kullanıcıların Nazilli’deki kent parkları hakkında memnuniyetlerinin belirlenmesi amacıyla anket çalışmaları ve yüz yüze görüşmeler gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler kullanılarak insanların belirli konulara karşı duygu ve düşünceleri kısa sürede tespit edilebilmektedir.

Soydan (2020) çalışmasında Niğde kent merkezinde bulunan parkların kullanıcı memnuniyeti açısından değerlendirilmesini amaçlamıştır [20]. Özellikle parklarda rekreatif faaliyetler açısından çok fazla sayıda eksikliklerin bulunduğu tespit edilmiştir. Bu

yüzden parklarda bulunan rekreatif faaliyetlerin sayısı artırılmalıdır. Parklara tırmanma alanları, uçurma faaliyetleri, maket yapım alanları oyuncak müzesi vb. faaliyetler getirilerek kullanıcıların parkları daha fazla tercih etmesi sağlanabilir.

Parkların bitkisel tasarımında kullanılan bitkiler seçilirken renk, doku vb. özellikler ile uyum ya da zıtlık oluşturacak türler tercih edilmelidir. Bu şekilde parkların görsel kalitesi artırılmaktadır. Parklar sadece günün belirli saatlerinde kullanılan alanlar olmamalıdır. Gündüz olduğu gibi akşam saatlerinde de parkların kullanımı sağlanmalıdır. Bunun için de iyi bir aydınlatma tasarımına ihtiyaç duyulmaktadır. Aydınlatma tasarımı yapılırken sadece güvenlik kaygısı düşünülmemeli, estetik unsurlar da düşünülmelidir. Bu sayede kullanıcıların parkları akşam da kullanması sağlanabilmekte ve memnuniyet düzeyleri artırılmaktadır.

Parklar tasarlanırken toplumun tüm kesimlerinin bu alanları kullanacağı unutulmamalıdır. Özellikle engelli bireyler açısından uygun tasarımlar yapılmalıdır. Bu konuda karşılaşılan en büyük sorun ise parkların erişilebilirliği konusudur. Bu yüzden parkların planlama aşamasında yer seçimi, tasarım aşamasında ise yolların, donatı elemanlarının ve oturma birimlerinin genişlikleri ve yüksekliklerinin engelli bireylerin kullanımı açısından uygun tasarlanması gerekmektedir. Kentsel donatı elemanlarında; her bir kentsel donatı elemanı için ayrı bir aydınlatma tasarımı düşünülmeli, böylece parklar daha da çekici duruma getirilebilmektedir. Kullanıcı memnuniyeti ilerleyen zamanla değişebilen bir kavramdır. Sonuç olarak Niğde kent parklarının kullanıcı memnuniyetini kısmen sağladığı tespit edilmiştir. Yapılacak olan düzenlemelerle parklara olan tercihler artırılabilir sonuçlarına ulaşmıştır [20]. Bu çalışmada da benzer nedenlerden dolayı Atatürk Parkı kullanıcıları tamamen memnun değildir. Soydan (2020)’nin getirdiği öneriler bu çalışmada getirilen önerilerle benzerlik göstermektedir [20].

Vural (2020) çalışmasında; bir parkın niteliğinin fonksiyon alanlarının çeşitliliği ve ihtiyacı karşılama düzeyi ile doğrudan ilişkili olduğunu belirtmiştir [21]. Bu kapsamda katılımcıların yapmış olduğu değerlendirmede fonksiyonel yapı ile fiziksel/mekânsal yapının kullanıcı memnuniyetini sağlamada oldukça yetersiz kaldıkları görülmektedir. Katılımcıların fonksiyon alanlarının yeterliliği ile ilgili 1-5 puan arasında yapmış olduğu değerlendirmenin 1,66 ile 2,73 puan arasında gerçekleştiği, ortalamalarının ise 2,07 olduğu görülmüştür sonucuna varmıştır [21]. Ancak bu çalışmada Atatürk parkını kullanıcıları parkın eksiklikleri olmasına rağmen her yaş grubuna hizmet edebilen bir park olarak nitelendirilmiş ve mekânsal anlamda bir sorun yaşanmadığı sonucuna varmışlardır.

Çetinkaya ve ark. (2015), çalışmasında park kullanıcılarının memnuniyetinin etkileyen en önemli

faktörün ulaşılabilirlik faktörü olduğunu tespit etmiştir [13]. Bu bulgusunu ise Aksoy ve Akpınar'ın (2011) park alanının tercih edilmesini etkileyen en önemli faktörün park alanlarının yakınlığı olduğu bulgusu ile de desteklemiştir [22]. Ayhan ve Atabeyoğlu (2020), çalışmasında ulaşılabilirlik ile ilgili olarak oldukça olumlu sonuçlar elde etmiştir [23]. Yücedağ ve ark. da (2018) Denizli Pamukkale'deki kent parklarının [24], Kaya ve ark.'da (2019) Antalya-Dokuma Parkının kente yürüme mesafesinde olmalarından dolayı kullanıcıların parkları büyük ölçüde yürüyerek ziyaret ettiklerini belirtmişlerdir [25]. Bu sonuçlarda, Atatürk parkının ziyaretçilerin büyük bir bölümü tarafından yaya olarak ziyaret edildiği sonucu ile örtüşmektedir.

Köksaldı ve Turkan (2020), kent parkları yalnızca kullanıcıların rekreatif ihtiyaçlarının karşılanmasına odaklanmamalı, bu alanların kent yaşamında; eğitim çalışmaları, kültürel ve sanatsal etkinlikler, spor faaliyetleri, bilimsel çalışmaların gerçekleşmesi içinde önem arz ettiğinin bilincinde olunmalıdır çıkarımında bulunmuşlardır [26]. Bu çalışmada da Atatürk Parkının rekreasyon ihtiyaçlarını karşılaması yanında, daha kapsamlı bir çalışma dahilinde, park için memnuniyet derecesini daha da artırıcı planlama-tasarım çalışmalarının yapılması önerilmektedir.

Anket sonuçları kullanıcıların Nazilli'de en fazla Atatürk parkını tercih ettiklerini ortaya koymuştur. Parkın en fazla tercih edilme nedenlerinin konumu ve ulaşımının kolay olmasıdır. Parkın Nazilli kent merkezinde yer alması ulaşımını kolaylaştırmakta ve kullanımını artırmaktadır. Bu nedenle kullanıcıların tamamına yakını parkı yaya olarak ziyaret etmektedir. Kullanıcılar Atatürk Parkından genel olarak memnun değildir. Bu memnuniyetsizlik Tablo 6'da ortaya konulmuştur. Parkın yüksek oranda temiz ve bakımlı olmaması, tam anlamıyla güvenliğin sağlanamayıp güvenlik sorunlarının olması, sosyal ve kültürel aktivite olanağının yeteri kadar bulunmaması, kafe ve restoran sayısının az olması, vb. eksiklikler parkın genel anlamda memnuniyet derecesini düşürmektedir. Tüm bunlara rağmen Atatürk parkında memnuniyet içeren konular da bulunmaktadır. Memnuniyet derecesi yüksek konular da parkın kullanılabilirliğini artırıcı yönde etki etmiştir.

Kentsel gelişim için sürdürülebilirlik göstergeleri daha fazlasını içermelidir. Bunun için kamusal alanlar ve açık yeşil alanlarla ilgili kent parklarının parametreleri yanı sıra özellikle vatandaşların memnuniyetini yansıtan dizinlerin algılanması gerekmektedir [27].

Atatürk parkının yaz aylarında yoğun olarak kullanılmasının en önemli nedeni farklı kullanıcı gruplarının gereksinimlerini karşılayan aktiviteleri barındırmasıdır. Nazilli'nin iklim koşulları nedeni ile de park yıl boyunca yoğun olarak kullanılmaktadır.

Kent parklarının kullanıcılara farklı rekreasyonel faaliyetleri bir arada sunması park kullanıcılarının kullanım sürelerini arttırarak, kullanıcı memnuniyetini olumlu yönde etkilemektedir [28].

Kent içindeki yeşil alanlar, araç trafiğini, yaya, rekreasyon ve yerleşim alanlarından ayırmakla insanlar için trafik yönünden gereken güvenceyi sağlamış olurlar [29]. Ayrıca yeterli büyüklük ve sayıdaki açık alanlar kentin aşırı büyümesine karşı da tampon görevi yapar [30]. İstenmeyen görüntüler ve ulaşım için sınır, engel ve perde oluştururlar. Yeşil kuşaklar halinde kent gelişimini denetleyerek kontrolsüz büyümesini engellemek için tampon görevi yapmaktadır. Aynı zamanda kent çevresinde tarımsal üretime de olanak sağlamaktadır [31].

Tüm bunlar çerçevesinde Atatürk Parkına dair yerinde yapılmış olan gözlem ve uygulanan anket çalışmaları sonucunda yenilenmesine dair öneriler şu şekilde sıralanabilir;

- Atatürk parkının fonksiyonel yapısının çeşitlendirilmesi, parkta bulunan canlı ve cansız materyalin nitelik ve nicelik bakımından iyileştirilmesi memnuniyet derecesini yükseltecektir.
- Memnuniyetsizlik içeren konular istenilen şekilde karşılanırsa Atatürk Parkının memnuniyet derecesi daha da artacak ve daha çok tercih edilecektir, Bu gelişmenin sonucunda, Nazilli kenti için bir gelişim süreci başlamış olacak, Atatürk Parkında olan gelişmeler diğer parklar için de rehber olacaktır. Parktaki güvenlik sorunları; gece kullanım için özellikle aydınlatma elemanları sayısının arttırılması ve gece-gündüz tüm kullanımlar için gerekirse güvenliğini sağlayacak güvenlik görevlileri parkın 3 girişine de yerleştirilmelidir.
- Kafe-restoran ve spor-egzersiz alan sayısı arttırılarak hem kullanıcı sayısında artış olacak hem de kullanıcıların yetersiz gördükleri sosyal ve kültürel aktivite olanakları geliştirilmiş olacaktır.
- Parklarda tasarım ve planlama yapılmamasında, toplumdaki her türlü kullanıcıya hitap etmesi gerektiği unutulmaması gereken bir konudur. Fakat Atatürk parkında bu konu göz ardı edilmiştir. Engelli bireyler için Atatürk parkındaki memnuniyetsizlik dikkat çekmektedir. Bu yüzden parkın engelli kullanımına uygun hale gelebilmesi için çalışmalar yapılmalıdır.
- Atatürk parkında bir başka rahatsızlık duyulan konu ise; işletme çalışanlardır. Çalışanlarla ilgili sorunlar çözülmeli, özellikle de temizlik ve bakım konusunda belediye ve işletme sahipleri daha dikkatli olmalı, parkın temizliğine özen göstermelidir. Parkın içerisine temizlik konusunda uyarıcı tabelalar yerleştirilerek ve çöp

kutusu sayısı arttırılarak park kullanıcılarının memnuniyeti arttırılabilir. Böylece parkın kullanılabilirliğinin de artması öngörülmektedir.

- Ayrıca Atatürk parkı bitkilerinin korunması ve iklime uygun doğal bitki türlerinin de eklenmesiyle park daha da ekolojik bir kimlik kazanacak ve kullanımı artacaktır.

Sonuç olarak; giderek betonlaşan kentlerin arasında yaşayan insanların yaşadıkları olumsuzlukları üzerlerinden atabilmeleri için yeşil alanlara ihtiyacı vardır. Kent parkları da bu ihtiyacı karşılayabilen, farklı yaşam tarzlarından ve kültürden insanların sosyalleştikleri, dinlendikleri, eğlendikleri alanlardır. Bu alanlar aynı zamanda kentlere birçok işlev kazandırmasının yanında ekolojik işlevlilik de kazandırır. Özellikle bu ekolojik işlev kent ve kent parkları için önemlidir. Ayrıca kentlerde yaşam kalitesini olumlu etkileyen ve kent içerisinde ekolojik-estetik dengenin sağlanmasında önemli işlevleri bulunan kent parkları diğer açık yeşil alanlar içerisinde öncelikli alanlardır. Kamu yararına yapılan kent parkları buldukları çevrenin değerini direkt olarak etkilemektedir. Kent parkları hem kent hem de kentliler için çok önem arz eden açık yeşil alanlar içerisinde yer almaktadır. Atatürk parkı da tüm bu nitelikleri taşıdığından dolayı Nazilli kenti için önemli bir kent parkıdır. Çalışmada yapılan anketler sonucunda olumsuzluklar değerlendirilip giderilirse ve memnuniyet taşıyan nitelikler korunup geliştirilirse daha fazla sayıda kullanıcıya hitap edecek ve kullanılabilirlik oranı olumlu yönde artış gösterecektir. Bunlar da beraberinde Nazilli kentinin en eski parklarından biri olan Atatürk Parkının kalıcılığını arttıracaktır, bu da kente büyük ölçüde manevi değer kazandıracak ve ekolojik olarak olumlu yönde artış göstermiş olacaktır.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Bolund, P. Hunhammar, S. 1999. Ecosystem Services in Urban Areas. Ecological Economics, 29, 293-301.
- [2] Harvey, D. 2013. Sosyal Adalet ve Şehir. Metis Yayınları, 294, İstanbul.
- [3] Önal, S., Sağır, Ö. 2018. Ankara Kent Parklarının Kullanımının Belirlenmesi. Ankara Araştırma Dergisi, 77-90.
- [4] Emür, S. H., Onsekiz, D. 2007. Kentsel Yaşam Kalitesi Bileşenleri Arasında Açık ve Yeşil Alanların Önemi Kayseri/Kocasinan İlçesi Park Alanları Analizi. Dumlupınar Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü 22, 367-396.
- [5] Thompson, C. 2002, Urban Open Space in the 21st Century. Landscape and Urban Planning, 60, 59-72.
- [6] Akdoğan, G. 1970, Yeşil Sahaların İklimsel Etkileri ve Şehir Planlamasındaki Fonksiyonları. Peyzaj Mimarlığı Dergisi, 1, 7-11.
- [7] Elinç, H. 2011. Görsel Kalite Değerlendirmesi Yöntemi İle Antalya Alanya Kent Parklarının Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [8] Polat, A. T. 2002, Kent Parkı Kavramı ve Konya İçin Örnek Bir Çalışma. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- [9] Karlier, G. 2017. Kent Parkları Kavramı ve Bursa Kent Parklarında Kullanıcı Memnuniyetinin İrdelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [10] Özdemir, A. 2009. Katılımcı Kentli Kimliğinin Oluşumunda Kamusal Yeşil Alanların Rolü; Ankara Kent Parkları Örneği. SDÜ Orman Fakültesi Dergisi, 1, 144-153.
- [11] Chiesura, A. 2004. The Role of Urban Parks For The Sustainable City. Landscape and Urban Planning, 68, 129-138.
- [12] Uzun, S. 2005. Kırsal Ve Kentsel Alanlardaki Parklarda Kullanıcı Memnuniyeti; Gölcük Ormanıçı Dinlenme Alanı Ve İnönü Parkı Örneği. Yüksek Lisans Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Peyzaj Mimarlığı Anabilim Dalı, Bolu.
- [13] Çetinkaya, G., Erman, A., Uzun, M. 2015. Rekreatif Amaçlı Park Kullanıcılarının Memnuniyet Ve Memnuniyetsizlik Faktörlerinin Belirlenmesi. International Journal of Human Sciences, 851-869.
- [14] Bilgili, B. C. 2001. Tarihi Antakya Parkının Rekreatif Alan Kullanımı Yönünden Değerlendirilmesi Ve Geliştirilmesi Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay.
- [15] Sugiyama, T., Carver, A., Koohsari, M. J. Veitch, J. 2018. Advantages of Public Green Spaces in Enhancing Population Health, Landscape and Urban Planning 178, 12-17.
- [16] Karadeniz, Z. 2019. Peyzaj Tasarım Kriterleri Açısından Samsun Kent Parklarının İncelenmesi. Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Peyzaj Mimarlığı Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ordu.

- [17] Karakaya, N., Cengiz, T. 2019. Yaşam Kalitesinin Arttırılmasında Kent Parklarının Önemi: Eskişehir İli Örneğinde İncelenmesi. *OPUS Uluslararası Toplum Araştırmaları Dergisi*, 14(20), 1-1.
- [18] Kocalar, A. O. 2016. Ekolojik Farkındalığın Arttırılmasında Milli Parkların Rolüne İlişkin Öğrenci Görüşleri. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(9).
- [19] Altuntaş, A. 2020. Siirt İli Tillo Tabiat Parkı'nın Kullanıcı Memnuniyeti Açısından Değerlendirilmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (18), 359-367.
- [20] Soydan, O. 2020. Kent Parklarının Kullanıcı Memnuniyetinin Niğde Örneğinde İncelenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (20), 712-722.
- [21] Vural H. 2020. Bingöl Halkının Yeşil Alan Kullanımı ve Kent Parkları Yeterliliklerinin Değerlendirilmesi. *Journal of Bartın Faculty of Forestry*, 22 (1), 79-90.
- [22] Aksoy, Y., Akpınar, A. 2011. Yeşil Alan Kullanımı ve Yeşil Alan Gereksinimi Üzerine Bir Araştırma İstanbul İli Fatih İlçesi Örneği. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 20, 81-96.
- [23] Ayhan, A. Atabeyoğlu, Ö. 2020. Giresun Kenti Parklarında Kullanıcı Memnuniyeti, *Kent Akademisi*, 13(2), 305-314.
- [24] Yücedağ, C., Kaya L. G., Aşıkutlu, S. 2018. A Study on Usage of Urban Parks: Case of Pamukkale-Denizli, Turkey. *The International Conference on Engineering and Natural Sciences (ICENS)*, 2-6 May, 78-82, Kiev, Ukraine.
- [25] Kaya, L. G., Yücedağ, C., Aşıkutlu, S., Şeker, E. 2019. Antalya Kentinde Dokuma Parkı Elemanlarının Kullanıcılar Tarafından Değerlendirilmesi. *4th European Conference on Science, Art Culture*, 18-21 April, 43-50, Antalya, Turkey.
- [26] Köksaldı, E., Turkan, Z. 2020. Lefkoşa Suriçi Tarihi Dokusu Kentsel Peyzajında Bir Yeşil Alan: "Yiğitler Burcu Parkı". *Yakın Doğu Üniversitesi Yakın Mimarlık Dergisi*, 4(1), 23-33.
- [27] Mahdavinejad, M., Abedi, M. 2011. Community-Oriented Landscape Design For Sustainability İn Architecture And Planning. *International Conference on Green Buildings and Sustainable Cities*, 337-344.
- [28] Lee, H. 2007. A Study Of Use Patterns, User Satisfaction and Willingness to Pay for Off-Leash Dog Parks: Post-Occupancy Evaluations of Four Dog Parks in Texas and Florida. *Texas A&M University*.
- [29] Boyacı, E. 2010, Ülkemizde Kent Parkı İşlevlerini Belirleyen Etmenler, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- [30] Öztürk, B. 2004, Kentsel Açık ve Yeşil Alan Sistemi Oluşturulması: Kayseri Kent Bütünü Örneği, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- [31] Mcpherson, E. G. 1994, Cooling Urban Heat Islands with Sustainable Landscapes. In: *The Ecological City: Preserving and Restoring Urban Biodiversity*. Eds: Platt RHR, Rowan A.; Muick, Pamela C.; eds. Amherst, Massachusetts: University of Massachusetts Press, 151-171.

Relaxation of Conditions of Lyapunov Functions

Gökhan ŞAHAN*¹ 

¹Izmir Institute of Technology, Department of Mathematics, 35437, Izmir, Turkey

(Alınış / Received: 09.10.2020, Kabul / Accepted: 03.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Keywords

Nonlinear systems,
Stability analysis,
Lyapunov 2nd method,
Lyapunov function,
Time-varying systems,
Uniform stability

Abstract: In this study, stability conditions are given for nonlinear time varying systems using the classical Lyapunov 2nd Method and its arguments. A novel approach is utilized and so that uniform stability can also be proved by using an unclassical Lyapunov Function. In contrast with the studies in the literature, Lyapunov Function is allowed to be negative definite and increasing through the system. To construct a classical Lyapunov Function, we use a reverse time approach methodology for the intervals where the unclassical one is increasing. So we prove the stability using a new Lyapunov Function construction methodology. The main result shows that the existence of such a function guarantees the stability of the origin. Some numerical examples are also given to demonstrate the efficiency of the method we use.

Lyapunov Fonksiyonun Koşullarının Gevşetilmesi

Anahtar Kelimeler

Doğrusal olmayan sistemler,
Kararlılık analizi,
Lyapunov'un 2. metodu,
Lyapunov fonksiyonu,
Zamanla değişen sistemler,
Düzgün kararlılık

Özet: Bu çalışmada, klasik Lyapunov 2. Metodu ve bu metoda dair argümanlar kullanılarak, zamanla değişen yapıdaki Doğrusal Olmayan Sistemler için kararlı olma koşulları verilmektedir. Özgün bir yaklaşım kullanılmış ve böylece düzgün kararlılık, klasik olmayan bir Lyapunov Fonksiyonu kullanılarak da ayrıca ispatlanabilmektedir. Literatürdeki çalışmaların aksine, kullandığımız klasik olmayan Lyapunov Fonksiyonunun bazı aralıklar için sistem boyunca artan ve negatif tanımlı olmasına izin verilmiştir. Klasik Lyapunov Fonksiyonu'nu inşaa etmek için, klasik olmayan Lyapunov Fonksiyonu'nun artan olduğu aralıklarda ters zaman yaklaşımını kullanıyoruz. Böylece yeni bir Lyapunov Fonksiyonu inşa etme yaklaşımını kullanarak kararlılığı ispatlamış oluyoruz. Ana sonuç böyle bir fonksiyonun varlığının, orjinin kararlılığını garantilediğini gösterir. Yaklaşımın efektif olduğunu göstermek için ayrıca bir takım nümerik örnekler de verilmiştir.

1. Introduction

Consider the following system

$$\dot{x} = f(t, x), \quad (1)$$

where $f: J \times D \rightarrow R^m$ is piecewise continuous in t and locally Lipschitz in x on $J \times D$ and $0 \in D \subset R^m$ is the domain of the system where $J := [0, \infty)$.

One of the most popular method to show the stability of a nonlinear system is Lyapunov's Direct Method, [1], [2] and [3]. It's known that the time derivative of the scalar valued function $V(t, x): J \times D \rightarrow R$ must be nonpositive through the system, that is, we must have

$$\dot{V}(t, x) = \frac{\partial V}{\partial t} + \frac{\partial V}{\partial x} f(t, x) \leq 0. \quad (2)$$

Since $V(t, x)$ is nonincreasing and is bounded by $V(t_0, x_0)$, the corresponding system (1) exhibits a

stable behaviour. However, the existing literature shows that the use of a Lyapunov Function (LF) that satisfies (2) is not the only way to show the stability of the system. The condition (2) can be relaxed or changed with some other mild assumptions.

To this end, one of the main attempts is the use of higher order derivatives. In [4], it is proposed to use \dot{V} , \ddot{V} and $\ddot{\ddot{V}}$ for the stability of system (1) instead of (2). This result was convexified in [5] and generalized using the weighted average of $V^{(i)}(t, x)$ (several order derivatives) in [6] and [7]. After that, in [8] the authors adapted the results of [6] to Linear Time Invariant (LTI) systems to compute the stability, and in [9] these results were used to show the robust stability of uncertain LTI systems. On the other hand, in [5] the authors used the same combination given in [6] to state a converse result: "If we have a globally asymptotically stable (GAS) system and a nonmonotonic LF $V(x)$ that satisfies the condition

*Corresponding author: gsahan@iyte.edu.tr

given for higher order derivatives, then we have another LF

$$W(x) = \sum_{n=0}^m V^{(n-1)}(x)\tau_n,$$

$\tau_i \in R$, in a classical fashion." That is, $W(0) = 0$, $W(x) > 0$ for $x \neq 0$ and $\dot{W}(x) < 0$. This method, to construct a new LF using the given one, inspired us to prove our main results. However, we use neither the GAS assumption nor the inequality in [6].

Revision of monotonicity condition has also been studied to prove the stability of fuzzy systems. For this purpose, in [10] and [11] the authors introduced "Fuzzy LF". A Fuzzy LF is actually a multiple LF with a new condition instead of (2). In [12], this concept is revised by redefining the Fuzzy LF. Here, the authors defined the Fuzzy LF as the work done from the origin to the current state in the fuzzy vector field. But the condition they put implies the condition (2) again. These works led to many challenges in the fuzzy systems literature, [13], [14] and [15].

Studies on removing monotonicity have also been done using joint spectral radius and some convex optimization techniques like the sum of squares method, and semidefinite programming, [5] and [16]. The monotonicity condition was replaced by some other conditions, [17]. Some other different numerical techniques are also used instead of the monotonicity requirement.

There exist some special approaches to remove monotonicity as well. In [18], the authors introduced the Almost LF concept and related the volume of the region where the LF is increased with a region where the trajectories converged, and they improved it in [19]. Nondecreasing LFs were also used for switched or hybrid systems in [20], for linear time-varying systems in [21], for arbitrary discrete time systems in [22] and for model predictive control in [23]. To our best knowledge, there does not exist any work that relaxes both monotonicity and positivity of LFs.

In this paper, we firstly remove the monotonicity condition of the classical LF and after that the positivity. We state that "When we have a scalar valued function $V(t, x)$ and allow it to be nondecreasing and nonpositive for some intervals, a classical LF $W(t, x)$ can be constructed, and so uniform stability of the corresponding system can be proved." The only restriction we put for V is to be positive definite (PD) and nonincreasing for $t > a \in R_{\geq 0}$ or to be negative definite and nondecreasing for $t > a \in R_{\geq 0}$. Then we construct a classical LF $W(t, x)$ using the given unclassical one $V(t, x)$. We mainly need $W(t, x)$ just to show how stability is possible. Thus, to show the uniform stability, it is enough just to show the existence of such a function

$V(t, x)$. This already implies uniform stability according to the result we prove. Also, if we find a suitable $V(t, x)$ as determined in the results below, then again there is no need to solve the differential system as in Lyapunov's Direct Method. By relaxing the decreasing and positivity features of the classical LF, now, it is easier to find an appropriate LF.

The paper consists of three main parts. Section 2 gives some basic definitions and results for nonlinear systems. Section 3 includes our main results and some examples that show the efficiency of our results.

Nomenclature: We define the set of continuous function whose derivatives are continuous up to n th order as C^n . For a function α , the representation $\alpha \in K$ means it's a class K function.

2. Background

We start by defining some fundamentals on nonlinear systems, [1] and [2].

Definition 1 (Class K and Class L functions): Consider the continuous function $\alpha: J \rightarrow J$. If it is strictly increasing and $\alpha(0) = 0$, then we call it class K function; if it is continuous, strictly decreasing, $\alpha(0) < \infty$ and $\alpha(r) \rightarrow 0$ as $r \rightarrow \infty$, then it is called a Class L function.

Definition 2 (Uniform stability): The equilibrium point $x = 0$ of the system (1) is uniformly stable (US) iff there exist a function $\alpha \in K$ and a constant $c > 0$, independent of t_0 , such that

$$\|x(t)\| \leq \alpha(\|x(t_0)\|), \quad \forall t \geq t_0, \quad \forall \|x(t_0)\| < c.$$

We now give some conclusions on class K functions for the sake of completeness, [1].

Lemma 2.1: Consider the class K functions α_1 and α_2 on $[0, a)$ and let α_1^{-1} define the inverse function of α_1 . Then both $\alpha_1 \circ \alpha_2$ and α_1^{-1} are class K functions, too.

Lemma 2.2: Consider the continuous, PD function $V: D \rightarrow R$ where $0 \in D \subset R^m$ and a subset $B_r \subset D$ for some $r > 0$. Then there exists class K functions α_1 and α_2 defined on $[0, r]$ such that

$$\alpha_1(\|x\|) \leq V(x) \leq \alpha_2(\|x\|).$$

Let us also give the extension of the classical result of Lyapunov's 2nd method to nonautonomous systems, (Theorem 4.8 of [1]).

Theorem 2.1. Assume that $x = 0$ be the equilibrium point for (1) and $0 \in D \subset R^m$ is its domain. Let us define $V(t, x): J \times D \rightarrow R$, $V \in C^1$ such that

$$W_1(x) \leq V(t, x) \leq W_2(x), \quad (3)$$

$$\dot{V}(t, x) \leq 0. \quad (4)$$

$\forall t \geq t_0 \geq 0$ and $\forall x \in D$, where $W_1, W_2 \in C$ and PD on D . Then $x = 0$ is US.

Note that Theorem 2.1 is given for $t \geq 0$ and means a Lyapunov candidate Function must satisfy the positivity and monotonicity requirement for all $t \geq 0$. But there exist many examples in the literature, especially on relaxing monotonicity, [4], [5], [9], [16], [21], and [22]. That is, there are some PD continuously differentiable Lyapunov-like Functions which are not defined exactly by Lyapunov, [1] and [2]. However, they can still prove the stability with the help of some other conditions, [4] and [21] or using equivalent conditions to the monotonicity requirement, [10], [11] and [12]

3. Main Results

Motivated by these points, we generalize Theorem 2.1 and give the restriction (2) just necessarily for $t \geq a \in R_{\geq 0}$. So, the Lyapunov-like Function $V(t, x)$ can be increasing for the whole $(0, a)$ or just for some parts of it. But after $t = a$, it must have a decreasing behaviour, i.e. $\dot{V}(t, x) \leq 0$ for $t \geq a$. This enables us to find a Lyapunov candidate Function much more easily. Now we state our first main result. We give a simple case first to give an idea about our method

Theorem 3.1: Consider (1) and its equilibrium point $x = 0$. Let $0 \in D \subset R^m$ be its domain and $V(t, x): J \times D \rightarrow R, V \in C^1$ be a PD function such that

$$\begin{aligned} \dot{V}(t, x) &\leq 0, \quad t \in [0, a_1] \cup [a_2, \infty), \\ \dot{V}(t, x) &\geq 0, \quad t \in [a_1, a_2]. \end{aligned} \quad (5)$$

Define the classical LF

$$W(t, x) := \begin{cases} V(t, x) + 2\Delta & \text{if } t \in [0, a_1] \\ V(\tau(t), x(\tau(t))) + \Delta & \text{if } t \in [a_1, a_2] \\ V(t, x) & \text{if } t \in [a_2, \infty) \end{cases} \quad (6)$$

where $\tau(t) := a_1 + a_2 - t, x = x(t)$ and $\Delta := V(a_2, x(a_2)) - V(a_1, x(a_1))$ such that

$$W_1(t, x) \leq V(t, x) \leq W(t, x) \leq W_2(t, x), \quad (7)$$

where $W_1, W_2 \in C$ are PD functions on D . Then $x = 0$ is US.

Proof: Assume all the hypotheses of Theorem 3.1 hold. $W(t, x)$ is nonincreasing for $t \in [0, a_1]$ and $t \in [a_2, \infty)$. It is guaranteed by the definition (6) and the hypothesis of the theorem. Now we prove that it is also true for $t \in [a_1, a_2]$.

Let's define the moments $a_1 < \tau_1 < \tau_2 < a_2$. As the given nonmonotonic LF $V(t, x)$ is increasing there, we have

$$V((a_1, x(a_1))) < V((\tau_1, x(\tau_1))) < V((\tau_2, x(\tau_2))) < V((a_2, x(a_2))).$$

With a simple manipulation on moments τ_1 and τ_2 ,

$$a_1 < a_1 + a_2 - \tau_2 < a_1 + a_2 - \tau_1 < a_2.$$

Now define $t_1 := a_1 + a_2 - \tau_1$ and $t_2 := a_1 + a_2 - \tau_2$. Then we have $a_1 < t_2 < t_1 < a_2$.

As $V(t, x)$ is increasing there, we have

$$V((a_1, x(a_1))) < V((t_2, x(t_2))) < V((t_1, x(t_1))) < V((a_2, x(a_2))).$$

So we introduced a reverse time approach and assigned the values of the function $V(t, x)$ in a reverse time order when it is increasing. Then we'll use them to construct a decreasing function for that interval. Adding Δ to each side of this inequality which helps to achieve continuity, we get

$$V((a_1, x(a_1))) + \Delta = W(a_2, x(a_2)) < W(\tau_2, x(\tau_2)) < W(\tau_1, x(\tau_1)) < W(a_1, x(a_1)) = V(a_2, x(a_2)) + \Delta.$$

Consequently, for the interval $[a_1, a_2]$, we matched the increasing values of function $V(t, x)$ with the values of $W(t, x)$ in a reverse time order and added the difference Δ to imply continuity. So we obtain that

$$a_1 < \tau_1 < \tau_2 < a_2 \implies W(\tau_2, x(\tau_2)) < W(\tau_1, x(\tau_1))$$

which means $W(t, x)$ is decreasing for $t \in (a_1, a_2)$ with the values of $V(t, x)$ in reverse order. As a result we have

$$W(t, x) \leq 0$$

for $t \in (0, \infty)$. We assumed that the function $V(t, x)$ is PD. Note that to construct $W(t, x)$, we just added some positive constants Δ and 2Δ to $V(t, x)$ for some intervals. As a result, the function $W(t, x)$ is also continuous and PD. So $W(t, x)$ is a classical LF, while $V(t, x)$ is not.

The remaining part follows lines similar to the proof of Theorem 4.8 in [1]. We choose $c, r > 0$ as $B_r \subset D, c < \min_{\|x(t)\|=r} W_1(x)$ and define

$$\begin{aligned} \Omega_{t,c} &:= \{x \in B_r : W(t, x(t)) \leq c\}, \\ \Omega_{W_1} &:= \{x \in B_r : W_1(x) \leq c\}, \\ \Omega_{W_2} &:= \{x \in B_r : W_2(x) \leq c\}. \end{aligned}$$

Then we have the following chain between the sets,

$$\Omega_{W_2} \subset \Omega_{t,c} \subset \Omega_{W_1} \subset B_r \subset D.$$

As we have $\dot{W}(t, x) \leq 0$ on D , any solution starting from the time dependent set $\Omega_{t,c}$ remains in the same

set irrespective of $t_0 \in (a_1, a_2)$ and goes on so for all $t \geq t_0$. Note also that, depending on the nature of the $W(t, x)$, this valid for any initial conditions x_0 . Hence, a solution starting from Ω_{w_2} stays in $\Omega_{t,c}$ and according to the chain also in Ω_{w_1} . As a result, we have a bounded solution and it's defined for all $t \geq t_0$.

Although $\dot{V}(t, x)$ is not negative for all $t \geq 0$, we have $\dot{W}(t, x) \leq 0$. So we get

$$W(t, x(t)) \leq W(t_0, x(t_0)) = V(t_0, x(t_0)) + 2\Delta, \quad \forall t \geq t_0.$$

Here, a question should come to mind on the differentiability of the classical Lyapunov Function $W(t, x)$. It is already clear except for the moments $t = a_1$ and a_2 . But W is differentiable for $t = a_1$ and a_2 as well. Because, when t approaches to the points a_1 and a_2 the derivative of the unclassical Lyapunov function $V(t, x)$ already goes to zero. We only added constants Δ or 2Δ of which its derivative is zero. Thus, the resulting function $W(t, x)$ is also differentiable for the points $t = a_1$ and $t = a_2$.

According to Lemma 4.3 of [1], it is possible to bound $W(t, x(t))$ with some $\alpha_1, \alpha_2 \in K$ defined on $[0, r]$ as follows

$$\alpha_1(\|x\|) \leq W_1(t, x) \leq W(t, x) \leq W_2(t, x) \leq \alpha_2(\|x\|) \\ \Rightarrow \|x(t)\| \leq \alpha_1^{-1}(W(t, x)) \leq \alpha_1^{-1}(W(t_0, x_0)) \\ \leq \alpha_1^{-1}(\alpha_2(\|x_0\|)).$$

We know using Lemma 2.1 (which is Lemma 4.2 of [1]) that $\alpha_1^{-1}\alpha_2$ is also a Class K function. Using this fact,

$$\|x(t)\| \leq \alpha_1^{-1}(\alpha_2(\|x(t_0)\|))$$

shows that the origin is US.

Remark 1: Note that Theorem 3.1 is a generalization of the classical result Theorem 2.1. It seems that we proved Theorem 3.1 with just LF $W(t, x)$. But the existence of the unclassical LF $V(t, x)$ that satisfies requirement (5) makes the construction of $W(t, x)$ possible.

Remark 2: In order to construct $W(t, x)$ for $t \in (a_1, a_2)$, we first use a reverse time approach for the interval (a_1, a_2) . More clearly, we take the symmetry of $V(t, x)$ with respect to the $t = \frac{a_1+a_2}{2}$ line when $t \in (a_1, a_2)$. After that, to preserve the continuity of $W(t, x)$, we add constant Δ . The rest of $W(t, x)$ is quite similar with $V(t, x)$.

Theorem 3.1 is given for a LF which is increasing just for $t \in (a_1, a_2)$. But using a similar methodology, a LF $W(t, x)$ can be constructed and uniform stability can be proved in case of more than one intervals that

$V(t, x)$ increases. Therefore, we should give the following corollary which generalizes Theorem 3.1.

Corollary 3.2: Let $x = 0$ be an equilibrium point for (1), $D \subset R^m$ be its domain, $0 \in D, V : J \times D \rightarrow R, V \in C^1$ be a PD function such that

$$\dot{V}(t, x) \leq 0, t \in \mathbb{I}_1, \quad \dot{V}(t, x) \geq 0, t \in \mathbb{I}_2, \quad (8)$$

where $\mathbb{I}_1 := \bigcup_{k=0}^{\frac{n-2}{2}} [a_{2k}, a_{2k+1}] \cup [a_n, \infty), \quad \mathbb{I}_2 := \bigcup_{k=0}^{\frac{n-2}{2}} [a_{2k+1}, a_{2k+2}], \mathbb{I}_1, \mathbb{I}_2 \subset [0, \infty), a_0 = 0$ assuming n is even and positive without loss of generality. Define the classical LF as follows.

$$W(t, x) = \begin{cases} V(t, x(t)) & \text{if } t \in [a_n, \infty) \\ V(\tau_1, x(\tau_1)) + \Delta_1 & \text{if } t \in [a_{n-1}, a_n] \\ V(t, x(t)) + 2\Delta_1 & \text{if } t \in [a_{n-2}, a_{n-1}] \\ V(\tau_2, x(\tau_2)) + \Delta_2 & \text{if } t \in [a_{n-3}, a_{n-2}] \\ V(t, x(t)) + 2\Delta_2 & \text{if } t \in [a_{n-4}, a_{n-3}] \\ \dots & \\ V(\tau_{\frac{n}{2}}, x(\tau_{\frac{n}{2}})) + \Delta_{\frac{n}{2}} & \text{if } t \in [a_1, a_2] \\ V(t, x(t)) + 2\Delta_{\frac{n}{2}} & \text{if } t \in [a_0, a_1] \end{cases} \quad (9)$$

where $\tau_i(t) := a_{n-2i+1} + a_{n-2i+2} - t, \quad \Delta_i := V(a_{n-2i+2}, x(a_{n-2i+2})) - V(a_{n-2i+1}, x(a_{n-2i+1})), i \in I = \{1, 2, \dots, \frac{n}{2}\}$ and $x = x(t)$ such that (7) holds. Then $x = 0$ is US.

Proof: The proof can be done following a path similar to the proof of Theorem 3.1.

Remark 3: Note that Corollary 3.2 is given for the unclassical LF which is decreasing for $t \in [a_0, a_1]$. But a similar conclusion can be given also for an increasing one for $[a_0, a_1]$. For the construction of $W(t, x)$, we assume then $a_1 = 0$ and define the function for $[a_1, \infty)$. So the last row of $W(t, x)$ in (9) is deleted. Then the rest is the same.

We now give an example of given methodology.

Example 3.3: Consider $\dot{x} = f'(t)g(x)$. Assume that $g(x)$ is a Class K, $f(t)$ is an arbitrary differentiable function and is a Class L function for (a, ∞) ; where $a \in R$ is a fixed number, $f'(t) = \frac{df}{dt}$. Define $V(t, x) = \frac{g(x)^2}{2} = W_1(x) = W_2(x)$. (So we use the terminology which is also used in the literature, Lemma 3.14.1 of [22].)

Then $V(t, x)$ is PD and $V(t, 0) = 0$. We also have $\dot{V}(t, x) = g(x)^2 \frac{dg}{dx} f'(t)$ and its sign is determined by the sign of $f'(t)$. Note that $f(t)$ has a decreasing fashion just for $t > a$. So it may be increasing or decreasing for the interval $t \in (0, a)$. As a result $V(t, x)$ is not a classical LF. However the system is US with Theorem 3.1 and we give this decision again without solving the system.

Now let us specify $f(t)$ and $g(x)$ as follows.

Example 3.4: Consider $\dot{x} = -(t^2 - 3t + 2)x, t_0 = 0, x(0) = x_0$, and $V(t, x) = \frac{x^2}{2}$. Note that $\dot{V}(t, x) = -(t^2 - 3t + 2)x^2$ and

$$\begin{aligned} \dot{V}(t, x) &\leq 0 \text{ for } t \in [0,1] \cup [2, \infty) \\ \dot{V}(t, x) &\geq 0 \text{ for } t \in [1,2]. \end{aligned}$$

According to Theorem 3.1, the system is US. We obtain this without solving the system as we have in Lyapunov’s 2nd Method. On the other hand, the solution of the system for an initial condition, say $x_0 = 1$, is $x(t) = \exp(-\frac{1}{3}t^3 + \frac{3}{2}t^2 - 2t)$ so it is stable for $t \rightarrow \infty$ (Fig.1) and it reinforces our claim. It can also be seen by the geometrical interpretations. Construct

$$W(t, x) := \begin{cases} \frac{x^2}{2} + 2\Delta & \text{if } t \in [0, 1] \\ V(3 - t, x(3 - t)) + \Delta & \text{if } t \in [1, 2] \\ \frac{x^2}{2} & \text{if } t \in [2, \infty] \end{cases}$$

where $x = x(t)$, $\Delta := V(2, x(2)) - V(1, x(1))$. So unclassical LF $V(t, x)$ is nonmonotonic (see Fig.2), but the classical one $W(t, x)$ is monotonic-nonincreasing for $t \in [0, \infty)$, (see Fig.3).



Figure 1. Graph of the solution $x(t)$

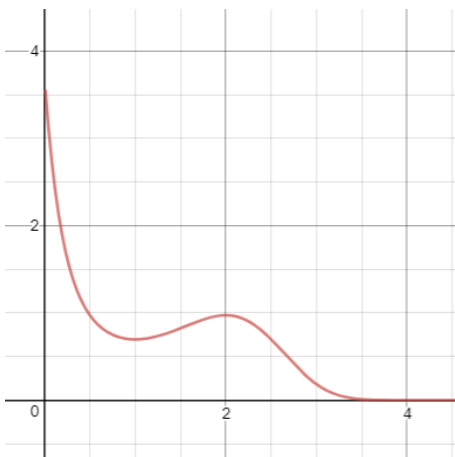


Figure 2. Graph of unclassical LF $V(x, t)$

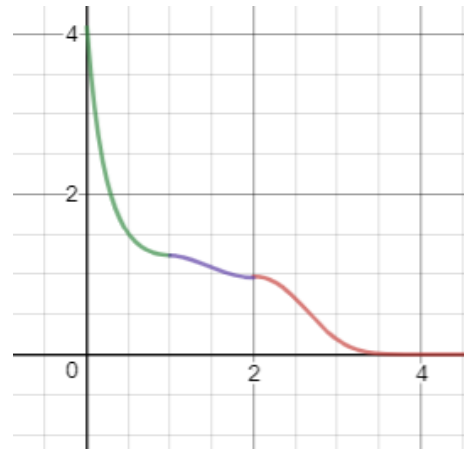


Figure 3. Graph of classical LF $W(x, t)$

Now we also relax the positivity assumption of classical LF.

Corollary 3.5: Consider (1) and its equilibrium point $x = 0$. Let $D \subset R^m$ be its domain, $0 \in D$. Let $V : J \times D \rightarrow R, V \in C^1$ and monotonic for $t \in [a, \infty), a \in R_{\geq 0}$ such that one of the followings hold:

- 1) $V(t, x) > 0$ and $\dot{V}(t, x) \leq 0$ for $t \in [a, \infty)$,
- 2) $V(t, x) < 0$ and $\dot{V}(t, x) \geq 0$ for $t \in [a, \infty)$.

Define the classical LF $W(t, x)$ of the items (1) and (2) as follows:

- 1) Same as in (9) or Remark 3
- 2) Define $W(t, x) = -V(t, x)$ for $t \in [a, \infty)$ and use (9) or Remark 3 for $W(t, x)$ such that (7) holds.

Let $[a, \infty)$ be the largest interval that satisfy the corresponding condition. Then $x = 0$ is US.

Proof: The proof of the condition 1 and 2 is clear by Corollary 3.2. and the proof of Theorem 3.1. Because of the nature of the classical LF $W(t, x)$, it is already PD even if we have a negative definite $V(t, x)$.

Example 3.6: Consider $\dot{x} = (1 - t)x$, and $V(t, x) = x^2(t - 2)$. Then $\dot{V}(t, x) = x^2(-2t^2 + 6t - 3)$.

The function $V(t, x)$ is neither PD nor monotonic for $t \geq 0$ and thus cannot be used as a classical LF. However, it satisfies the hypothesis of Corollary 3.5 above and thus can be used for stability analysis. Define $a = \frac{(3+\sqrt{3})}{2}$. Then $V(t, x) > 0$ and $\dot{V}(t, x) < 0$ for $t \in (a, \infty)$ and as a result the system is US. Note again that we give this decision without solving the nonlinear system.

Remark 4. Corollary 3.5 is another relaxation of the classical Lyapunov Theorem. We put monotonicity assumption just for $t \geq a$ by also relaxing positivity

for one case and giving a conclusion on stability without solving the system. As a result, Corollary 3.5 is an improvement of the Lyapunov Direct Method. On the other hand, the relaxation is given for some fixed t values and thus, finding an appropriate LF which holds the hypothesis of Corollary 3.5 may be difficult for some kind of systems.

4. Conclusion

This work includes some novel Lyapunov-type stability conditions for general nonlinear systems. The novelty lies in the relaxation of monotonicity and positivity of the classical LF, which is commonly required by classical approaches.

Unlike classical Lyapunov Theory, a negative definite function or a function which has a positive derivative through the system can be used for analysis purposes but again without solving the system. The main results show that this more suitable Lyapunov like function can be used for the stability of the origin. Thus, it enlarges the family of appropriate LFs and makes nonlinear system analysis easier.

For this approach, dependency on t can be considered as the weakness of the given results. In addition, the corresponding conclusions that we have given can be regarded as a result of continuation of the solution. So the proofs of the main results can also be shown via this way and without constructing $W(t, x)$. However, we give a methodology to construct a LF as well. There always exist difficulties to construct an appropriate LF and thus, any advances on this subject is valuable, [24] and [25].

Acknowledgment

This work is supported by the The Scientific and Technological Research Council of Turkey - 3501 Research Project:119F281. A preliminary version of this work was presented in ICRAPAM20.

Declaration of Ethical Code

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

References

- [1] Khalil H. 2002. Nonlinear systems. Macmillan Publishing Company, New Jersey, 750p.
- [2] Vidyasagar, M. 1993. Nonlinear Systems Analysis. SIAM series, Prentice Hall, New Jersey, 498p.
- [3] Bayrak, A. 2017. Sliding Mode Based Self-Tuning PID Controller for Second Order Systems. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 21 (3) , 866-872.
- [4] Butz A. R. 1969. Higher order derivatives of Liapunov functions. IEEE Trans. Automatic Control, AC-14, 111-112.
- [5] Ahmadi A. A. 2008. Non-monotonic Lyapunov Functions for Stability of Nonlinear and Switched Systems: Theory and Computation. Ms Thesis, MIT, USA.
- [6] Meigoli V., Nikravesh S. K. Y. 2009. A new theorem on higher order derivatives of Lyapunov functions. ISA Transactions, 48, 173-179.
- [7] Meigoli V., Nikravesh S. K. Y. 2012. Stability analysis of nonlinear systems using higher order derivatives of Lyapunov function candidates. Systems and Control Letters, 61, 973-979.
- [8] Lee, D. H., Park, J. B., Joo, Y. H. 2011. Fundamental connections among the stability conditions using higher-order time derivatives of Lyapunov functions for the case of linear time-invariant systems. Systems and Control Letters, 60(9), 778-785.
- [9] Lacerda M .J., Seiler P. 2017. Stability of uncertain systems using Lyapunov func. with non-monotonic terms. Automatica, 82, 187-193.
- [10] Tanaka K., Hori T., Wang H. O. 2001. A Fuzzy Lyapunov Approach to Fuzzy Control System Design. Proc. of the American Control Conference, Arlington VA, USA, 4790-4795.
- [11] Tanaka K., Hori T., Wang H.O. 2003. A Multiple Lyapunov Function Approach to Stabilization of Fuzzy Control Systems. IEEE Trans. On Fuzzy Systems, 11(4), 582-589.
- [12] Rhee, B. J., Won, S. 2006. A new fuzzy Lyapunov function approach for a Takagi-Sugeno fuzzy control system design. Fuzzy Sets and Systems, 157(9), 1211-1228.
- [13] Gao, H., Liu, X., Lam, J. 2009. Stability Analysis and Stabilization for DiscreteTime Fuzzy Systems with Time-Varying Delay. IEEE Trans. on Systems Man and Cybernetics Part B- Cybernetics, 39(2), 306-317.
- [14] Zhang H., Xie X. 2011. Relaxed Stability Conditions for Continuous-Time T-S Fuzzy-Control Systems Via Augmented Multi-Indexed Matrix Approach. IEEE Transactions on Fuzzy Systems, 19(3) 478-492.
- [15] Ying, J. C., Motoyasu, T., Kohei, I., Hiroshi, O., Kazuo, T., Thierry, M., Alexandre, K., Hua, O. W. 2014. A nonmonotonically decreasing relaxation approach of Lyapunov functions to guaranteed cost control for discrete fuzzy systems. IET

- Control Theory and Applications, 8(16), 1716-1722.
- [16] Ahmadi, A. A. Parrilo, P. A. 2008. Non-monotonic Lyapunov Functions for Stability of Discrete Time Nonlinear and Switched Systems. Proc. of the 47th IEEE Conference on Decision and Control, 2008, Cancun, Mexico, 614-621.
- [17] Jungers, R., Ahmadi, A. A., Parrilo, A. P., Roazbehani, M. 2017. A Characterization of Lyapunov Inequalities for Stability of Switched Systems. IEEE Trans. on Aut. Control, 62(6) 3062-3067.
- [18] Liberzon, D., Ying, C., Zharnitsky, V. 2014. On almost Lyapunov functions. 53rd IEEE Conference on Decision and Control. Los Angeles, California, USA, 3083-3088.
- [19] Liu, S., Liberzon, D., Zharnitsky, V. 2016. On almost Lyapunov functions for Nonvanishing Vector Fields. IEEE 55th Conference on Decision and Control, Las Vegas, USA, 5557-5562.
- [20] Defoort, M., Djemai, M., Trenn S. 2014. Nondecreasing Lyapunov Functions. 21st Int. Symp. On Math. Theory of Networks and Systems, Groningen, Netherlands, 1038-1043.
- [21] Chen, G., Yang, Y. 2016. New stability conditions for a class of linear time-varying systems. Automatica (71), 342-347.
- [22] Michel, A. N., Hou, L., Liu, D. 2015. Stability of Dynamical Systems: On the Role of Monotonic and Non-Monotonic Lyapunov Functions. Birkhauser Basel.
- [23] Wang, Z., Hu, G. 2017. Economic MPC of nonlinear systems with nonmonotonic Lyapunov functions and its application to HVAC control. Int. J. of Robust and Nonlinear Control 28, 2513-2527.
- [24] Papachristodoulou, A., Prajna, S. 2002. On the Construction of Lyapunov Functions using the Sum of Squares Decomposition. IEEE 41st Conference on Decision and Control, ThP10-1, Las Vegas, USA.
- [25] Zhang, H., Zhongkui, L., Zhihua, Q., Lewis, F. 2015. On constructing Lyapunov functions for multi-agent systems. Automatica (58), 39-42.

Exergetic Performance Analysis of HFO Based Refrigerants

Mehmet ALTINKAYNAK *¹ 

¹Isparta University of Applied Sciences, Faculty of Technology, Department of Mechanical Engineering, 32300, Isparta, Turkey

(Alınış / Received: 12.10.2020, Kabul / Accepted: 16.03.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Keywords

Refrigerants,
COP,
R452A,
R454C,
R455A,
HFO(Hidrofluoroolefin)

Abstract: GWP (Global Warming Potential) and ODP (Ozone Depletion Potential) occupy an important place in global warming. This has led to the use of refrigerants with low GWP and ODP in cooling systems. Commonly used in cooling systems, R404A refrigerant has a very high GWP value despite having zero ODP. In this study, the exergetic performance analyses of the refrigerants, which may be alternative to R404A, in a theoretical cooling cycle were given comparatively. As an alternative to R404A refrigerant, R452A, R455A and R454C fluids are examined comparatively. COP and exergy destruction, for each refrigerant were examined separately and results were graphically analyzed. COP values of HFO group refrigerants were found as 2.472, 2.312, 2.632, 2.309 for R404A, R452A, R455A and R454C, respectively. In terms of exergy efficiency of HFO group refrigerants were found as 41.5%, 38.8%, 43.9%, 38.7% for R404A, R452A, R455A and R454C, respectively. As a result, thermodynamic properties, GWP and ODP values, energetic and external perspective; As an alternative to the R404A fluid, the best fluid selected is R455A, then R452A and R454C, respectively. The best choice for these alternative refrigerants in cooling systems is R455A.

HFO Bazlı Soğutucu Akışkanların Ekserjetik Performans Analizi

Anahtar Kelimeler

Soğutucu Akışkanlar,
COP,
R452A,
R454C,
R455A,
HFO(Hidrofluoroolefin)

Özet: GWP ve ODP, küresel ısınmada önemli bir yer tutmaktadır. Bu, soğutma sistemlerinde düşük GWP ve ODP'ye sahip soğutucuların kullanılmasına yol açmıştır. Yaygın olarak soğutma sistemlerinde kullanılan R404A soğutucu, sıfır ODP'ye sahip olmasına rağmen çok yüksek bir GWP değerine sahiptir. Bu çalışmada teorik bir soğutma çevriminde R404A'ya alternatif olabilecek soğutucu akışkanların ekserjetik performans analizleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. R404A soğutucu akışkanına alternatif olarak R452A, R455A ve R454C akışkanları karşılaştırmalı olarak incelenir. Her bir soğutucu için COP ve ekserji yıkımı ayrı ayrı incelendi ve sonuçlar grafiksel olarak analiz edildi. HFO grubu soğutucuların COP değerleri R404A, R452A, R455A ve R454C için sırasıyla 2.472, 2.312, 2.632, 2.309 olarak bulundu. HFO grubu soğutucu akışkanların ekserji verimi açısından sırasıyla; R404A, R452A, R455A ve R454C için sırasıyla% 41,5,% 38,8,% 43,9,% 38,7 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak termodinamik özellikler, GWP ve ODP değerleri, enerjik ve dış bakış açısı; R404A sıvısına alternatif olarak, seçilen en iyi sıvı sırasıyla R455A, ardından R452A ve R454C'dir. Soğutma sistemlerindeki bu alternatif akışkanlar için en iyi seçim R455A'dır.

1. Introduction

Global warming and the consequent destruction of the ozone layer is a potential danger. The use of GWP and high ODP refrigerants as a factor in the formation of these hazards. In this study, R452A, R454C and R455A mixing fluids, which have low GWP alternatives, are preferred instead of commonly used R404A fluid. The mixing ratios and properties of these fluids are given below.

R452A is a mixture of R125 / R1234yf / R32 with 59% / 30% / 11% mass percentages respectively [1]. Solstice® 452A (R452A) is a zeotropic blend [2], non-ozone-depleting, nonflammable, designed to serve as a lower global-warming-potential (GWP) selection to R-404A and R-507 for low- and medium-temperature implementations in available and novel systems. One of the most feature of Solstice 452A is its matched compressor discharge temperature of R-404A and R-507 at both low- and medium-temperature

circumstances, helping to further minimize application and retrofit costs. In addition, the capacity to approach the R-404A provides the best match and similar energy efficiency [2, 3].

R454C is a mixture of R1234yf / R32 with 78.5% / 21.5% mass percentages respectively. Opteon Developed for use in low and medium temperature cooling applications, the (XL-20) R454C refrigerant has a low GWP (150) [4]. R454C mixing fluid, one of the HFO group refrigerants [5], is one of the ideal fluids instead of R404A in direct expansion applications. Performing close to R404A, R454C refrigerant is a low-cost and suitable fluid for new cooling systems [6].

R455A is a mixture of R1234yf / R32 / R744 with 75.5% / 21.5% / 3% mass percentages respectively [7]. R455A (Solstice L40X) is designed for low, medium and high temperature conditions in new cooling systems [8]. It is a slightly flammable and zeotropic mixture [9]. The R455A, which has an ultra-low GWP, has a 146 GWP [10]. It also provides capacity matching and high energy efficiency close to R-404A. It has longer operating potential than propane or air conditioning refrigerants [8]. The analyzes were performed with the help of EES (Engineering Equation Solver) program [11]. Physical properties of fluids are given in Table 1.

Table 1. The main characteristics of the tested refrigerants [12, 13]

Refrigerant	R404A	R452A	R454C	R455A
Molar Mass	97.6	103.5	90.8	87.5
Boiling Point (°C)	-46.45	-47	-45.9	-52
Critical Temperature (°C)	72.07	75.1	82.4	85.6
Critical Density (kg/m ³)	484.5	506.66	999.5	1128.8
Ozone Depletion Potential (ODP)	0	0	0	0
Global Warming Potential (GWP)	3859	1945	146	145
Certainty Class	A1	A1	A2L	A2L

R404A replacements for commercial refrigeration Sethi et al. [14], were made an experimental study. They said that R404A has high GWP value and R448A and R455A the most suitable refrigerants for replacements. R448A matches the capacity with 4 to 8% higher efficiency compared to R404A. R448A resulted from 9% to 20% energy savings for supermarket refrigeration systems. They examined their 24-hour energy consumption in an experiment in which they used R404A as a refrigerant instead of R455A. According to their results, they reveals that using R455A instead of R404A could save 6%. On the other hand Minor et al. [15] stated that the same energy consumption through R404A and R454C in a cooling system.

Li [16], was made a study about life cycle climate performance of transport refrigeration system. He

made a comparison R404A and R452A refrigerants. It is seen that, R452A could make lower emission reduction (5-15%) for the food transportation system. He also made comparisons of Pressure-Enthalpy, Temperature-Entropy for R404A and R452A. According to his study R452 A is the most suitable refrigerant instead of R404A and shows a good performance for transport refrigeration systems.

Mota-Babiloni et al. [17], examined R454C and R455A, a mixture refrigerant with low GWP as an alternative to R404A and they have compared COP in vapor compression refrigeration cycles. According to their results, the mixture has a higher COP in the range of 10 to 15% for fluids

Hydrofluorocarbons and Hydrofluoro-Olefins are mixtures with a maximum combustion rate ≤ 10 cm/s and considered low toxicity cooling fluids, Classified as A2L [18]. Lately the R454C, R455A, R457A and R459B mixtures that have emerged with low GWP are a good R404A alternative refrigerants [19]. Recently, the GWP values of the new mixtures R454C, R455A, R457A and R459B are 146,146,139 and 143, respectively. Instead of R404A, it is a low-class refrigerant with GWP [20].

The Study published by the AHRI revealed dew point-based results in calorimeter tests for R454C [21] and R455A [22] as alternatives to R404A in piston compressors.

Llopis et al [23], their study examined the energy consumptions of mixture fluids at the same cooling load. As a result of the review, they stated that for the fluids R454C, R459B, R457A and R455A there would be a decline in consumption by 2.07%, 10.76%, 10.48% and 2.95% respectively.

Bella et al [24]. In their experimental studies, according to the results of their R455A, R457A and R459B as an alternative to R404A. They applied the conditions of commercial use experimentally in a single stage refrigeration system with hermetic compressor and R-404A. They considered the 24-hour energy consumption values of the fluids in the hermetic compressor refrigeration system. At the end of the experiments, they gave the analysis results of alternative refrigerants.

The novelty of this study is to compare the exergy destruction and COP values of fluids with lower GWP values as an alternative to the R404A refrigerant, which is widely used today.

2. Material and Method

In this study, the performance of R452A, R454C, R455A with low GWP which can be used instead of R404A fluid used in cooling systems has been investigated in the cooling cycle. In the analysis,

schematic of refrigeration cycle and parameters shown in Figure 1, Table 2 respectively, were applied to these mixing fluids separately under the same operating conditions.

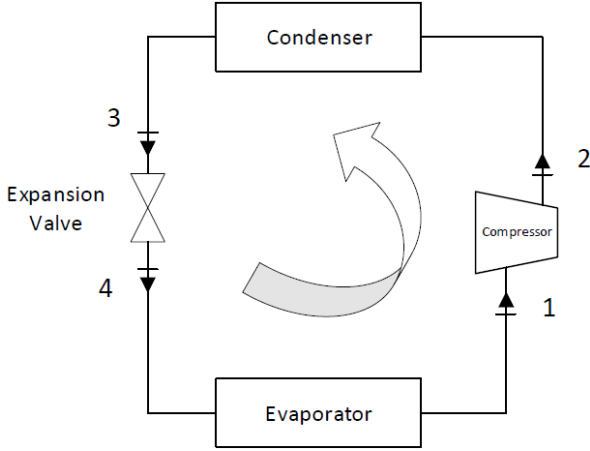


Figure 1. Schematic for the vapor-compression refrigeration cycle

Table 2. Input parameter values assumed in the simulation models.

Parameters	Value
Q_e [kW]	10
ΔT [°C]	5
T_a [°C]	25
T_c [°C]	45
T_e [°C]	-10
η_{comp} [%]	0,75
Superheating [C]	5

Steam refrigeration cooling cycles commonly used in cooling machines, air conditioning systems and heat pumps consist of four equipment. These are compressor, condenser, expansion valve and evaporator respectively. The steam compression refrigeration cycles are mostly commonly utilized several fields that are heat pumps, refrigeration machines and air conditioning systems. In this cycle, the refrigerant entering the compressor in the saturated vapor phase is pressed into the condenser. The refrigerant, which becomes liquid in the condenser, is passed through the throttle valve and liquid vapor mixture is sent to the evaporator. The liquid vapor phase fluid entering the evaporator from there evaporates by drawing heat from the evaporator. The fluid completing the cycle re-enters the compressor.

Steam refrigeration cooling cycles commonly used in cooling machines, air conditioning systems and heat pumps consist of four equipment. These are compressor, condenser, expansion valve and evaporator respectively. The steam compression refrigeration cycles are mostly commonly utilized several fields that are heat pumps, refrigeration machines and air conditioning systems. In this cycle, the refrigerant entering the compressor in the saturated vapor phase is pressed into the condenser.

The refrigerant, which becomes liquid in the condenser, is passed through the throttle valve and liquid vapor mixture is sent to the evaporator. The liquid vapor phase fluid entering the evaporator from there evaporates by drawing heat from the evaporator. The fluid completing the cycle re-enters the compressor.

The thermodynamics models can be described as follows:

The mass flow rate off cycle;

$$\dot{m} = \frac{Q_e}{h_1 - h_4} \quad (1)$$

The compressor input work of cycle;

$$\dot{W}_{comp} = \frac{\dot{m}(h_2 - h_1)}{\eta_{comp}} \quad (2)$$

The energy and exergy balance equations for working fluid compressor, condenser, expansion valve and evaporator can be written below, respectively;

$$\dot{m}h_1 + \dot{W}_{comp} = \dot{m}h_2 \quad (3)$$

$$\dot{m}ex_1 + \dot{W}_{comp} = \dot{m}ex_2 + I_{comp} \quad (4)$$

$$\dot{m}h_2 = \dot{m}h_3 + \dot{Q}_H \quad (5)$$

$$\dot{m}ex_2 = \dot{m}ex_3 + \dot{m}ex_{Q_H} + I_{cond} \quad (6)$$

$$\dot{m}h_3 = \dot{m}h_4 \quad (7)$$

$$\dot{m}ex_3 = \dot{m}ex_4 + I_{exp_valve} \quad (8)$$

$$\dot{m}h_4 + \dot{Q}_L = \dot{m}h_1 \quad (9)$$

$$\dot{m}ex_4 + \dot{m}ex_{Q_L} = \dot{m}ex_1 + I_{evap} \quad (10)$$

Exergy of condenser is obtained with;

$$\dot{Q}_{ex,H} = \dot{m}(h_2 - h_3)\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (11)$$

Exergy of evaporator is obtained with;

$$\dot{Q}_{ex,L} = \dot{m}(h_1 - h_4)\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (12)$$

Cycle energetic and exergetic efficiency are defined as bellow;

$$COP = \frac{Q_e}{W_{comp}} \quad (13)$$

$$\eta_{II} = \frac{COP}{COP_{tr}} \quad (14)$$

$$Ex_1 + W_{comp} = Ex_2 + Ex_{dest,comp} \quad (15)$$

$$Ex_3 = Ex_4 + Ex_{dest,exp,valve} \quad (18)$$

$$Ex_2 = Ex_{QH} + Ex_3 + Ex_{dest,cond} \quad (16)$$

P-h diagrams of fluids according to assumptions and calculations are shown in Figure 2, Figure 3, Figure 4 and Figure 5, respectively.

$$Ex_4 = Ex_{QL} + Ex_1 + Ex_{dest,evap} \quad (17)$$

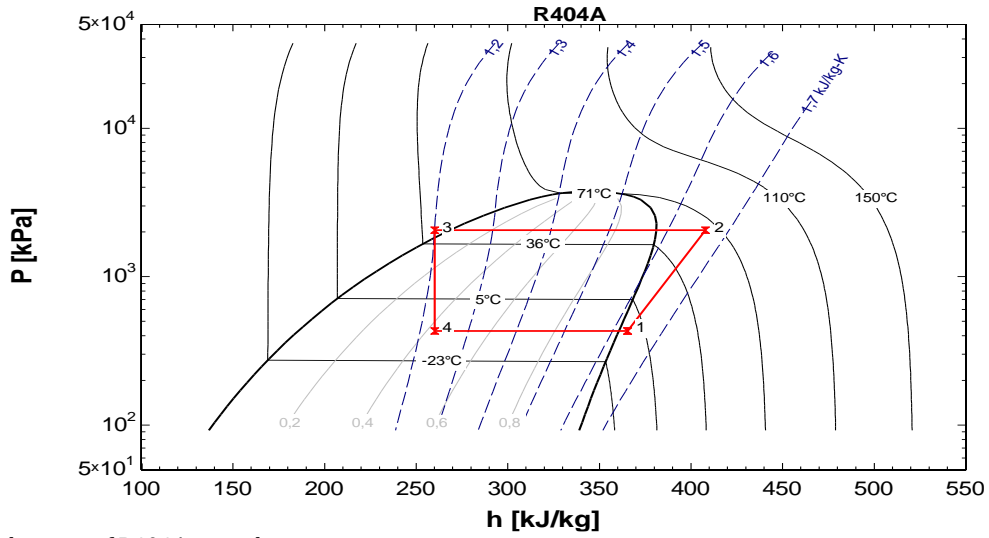


Figure 2. P-h diagram of R404A according to given assumptions

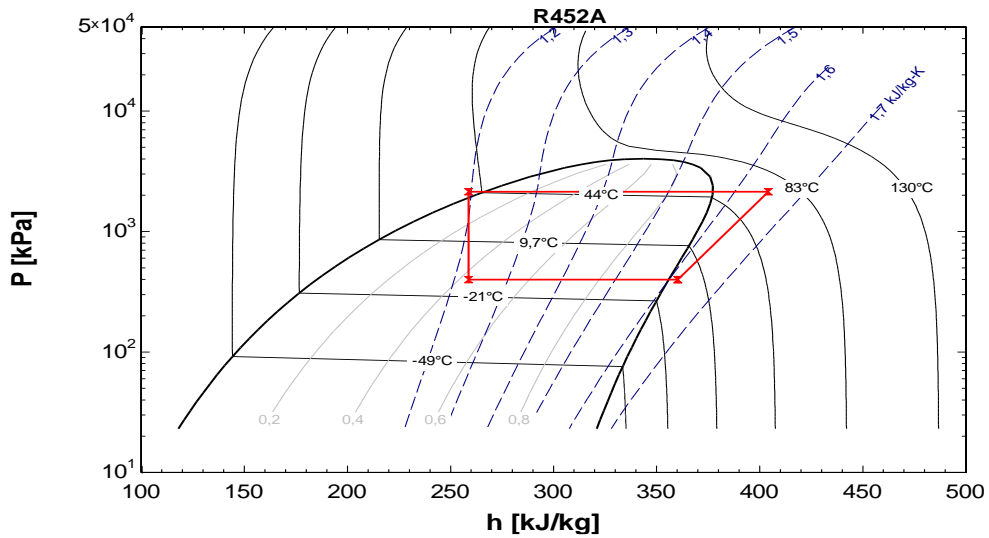


Figure 3. P-h diagram of R452A according to given assumptions

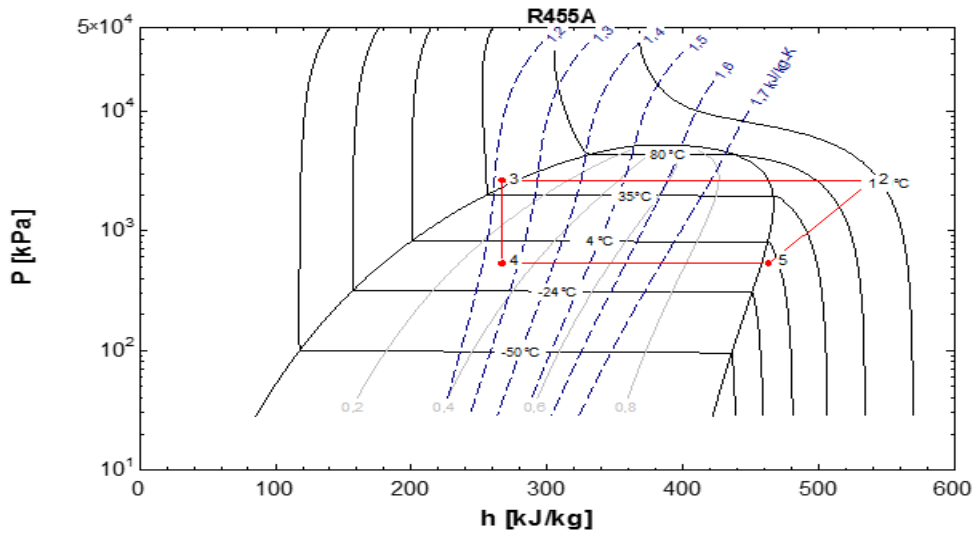


Figure 4. P-h diagram of R455A according to given assumptions

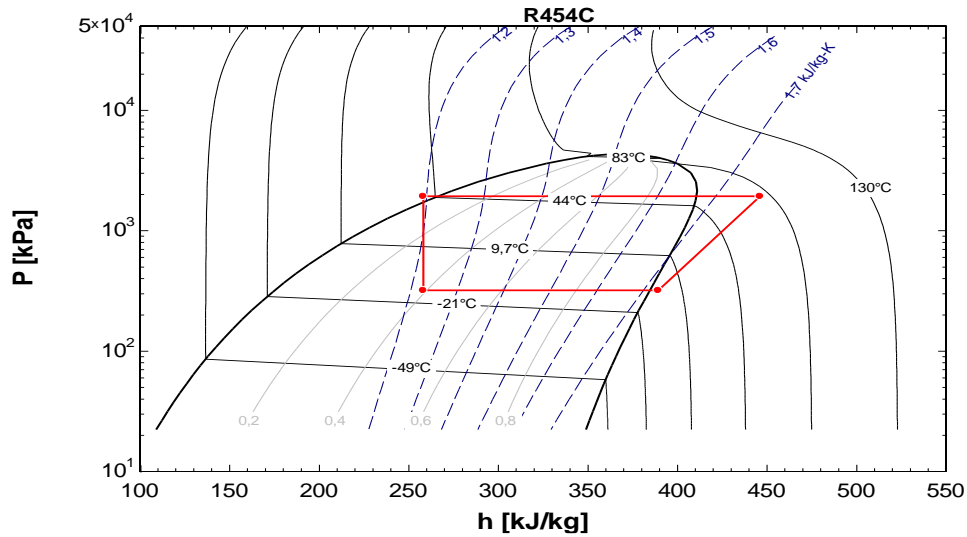


Figure 5. P-h diagram of R454C according to given assumptions

3. Results

COP, exergy destruction and exergy efficiency and values of each element used in the system are presented below. The engineering equation solver (EES) software program has been used for cooling system [11]. Refrigerants, which tested in cooling system, of COP values are illustrated Figure 6. As can see from figure 6 highest COP value is R455A. This fluid is followed by R404A, R452A and R454C, respectively. COP values of HFO group refrigerants

were found as 2.472, 2.312, 2.632, 2.309 for R404A, R452A, R455A and R454C, respectively.

The power consumed in the compressor of the refrigerants is given in Figure 7. As shown in Figure. 7, the lowest compressor work is performed by the R455A refrigerant while the highest compressor work is done by R454C refrigerant. While power consumption increased in R452A and R454C refrigerants, savings of 7% were observed in R455A.

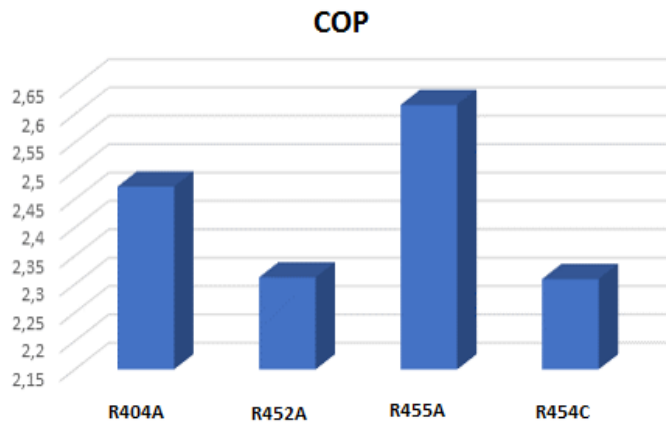


Figure 6. COP values for the system due to using various fluids

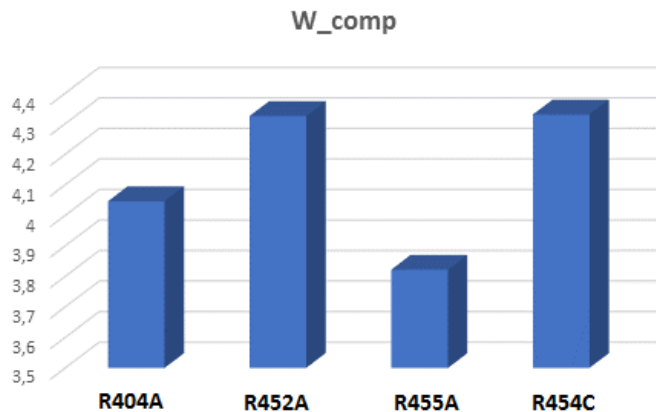


Figure 7. The power consumed in the compressor of the refrigerants

If we investigated COP values for the system, R455 A refrigerant gives the highest value after R404A. Figure 8 shows the exergy destructions of R404A. The lowest exergy destruction is observed in R455A when exergy destructions were examined. Again, the nearest exergy destruction value to R404A was seen in R452A.

When all figures were observed, it was seen that the highest exergy destruction of the refrigerants used in the study was in the compressor. The second biggest exergy destruction was found in the expansion valve for all refrigerants. The external destruction of these components is since they are composed of moving components. The remaining parts have just thermic destruction.

Figure 8 shows the exergy destruction of each component for the cooling cycle using the R404A, depending on the evaporator temperature. Exergy destruction was reduced both compressor and expansion valve because of the increased evaporator temperature. Shown the figure, with the increasing evaporator temperature, the exergy destruction was decreased in the compressor and expansion valve for R404A refrigerant fluid. The reason for the reduction of exergy destruction in the compressor is that the compressor load decreases due to the increase in the evaporator temperature. As the thermal load from

the condenser decreases, the exergy destruction in the condenser decreases.

Figures 9, 10, 11 illustrate the graphs of R452A, R455A and R454C. In the graphs, it is seen that R452A and R455A have similar exergy damage. R452A and R455A have been found to have similar properties to R454C, R404A.

Exergy values of fluids used in the study the lowest destruction value is R455A while the highest destruction value in 452A. As a result, R455A has been found to be the most suitable alternative fluid for exergy destruction.

As seen in Figure 9, it is calculated that the temperature change between -10 °C and 0 °C in the evaporator for R452A refrigerant decreases by 0.56 kW - 0.18 kW for the evaporator in exergy destruction. The reason for this decrease in exergy destruction is due to the increasing evaporator temperature. As seen in Figure 10, it is calculated that the temperature change between -10 °C and 0 °C in the evaporator for R455A refrigerant decreases by 0.46 kW - 0.14 kW for the evaporator in exergy destruction. As seen in Figure 11, it is calculated that the temperature change between -10 °C and 0 °C in the evaporator for R454C refrigerant decreases by 0.59 kW - 0.21 kW for the evaporator in exergy destruction.

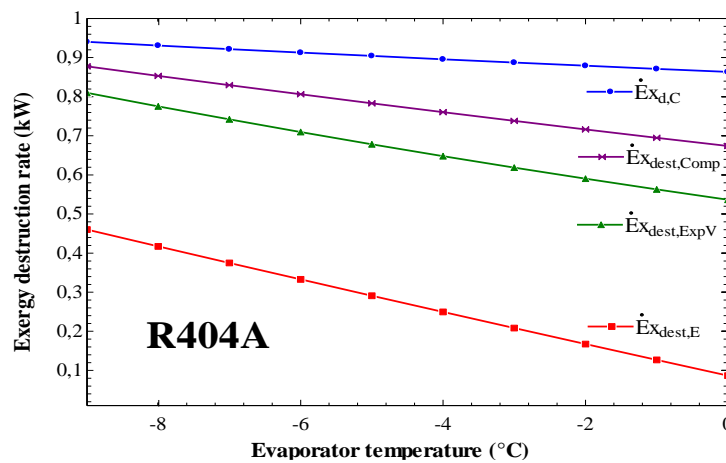


Figure 8. Exergy destruction values for evaporator temperature of the system using R404A

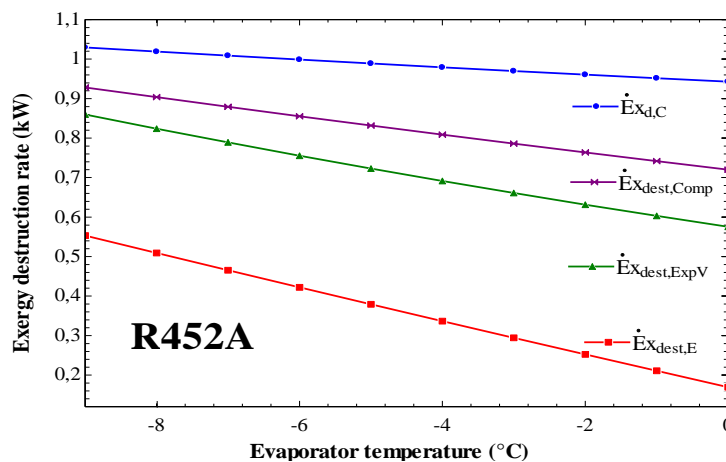


Figure 9. Exergy destruction values for evaporator temperature of the system using R452A

Exergy destruction of refrigerants depending on the condenser temperature is shown in Figure 12,13,14,15. As seen in Figure 12, it is calculated that the temperature change between 25 °C and 45 °C in the condenser for R404A refrigerant increases by 0.04 kW - 0.95 kW for the condenser in exergy destruction. Figure 13 shows, it is calculated that the temperature change between 25 °C and 45 °C in the condenser for R452A refrigerant increases by 0.09 kW - 1.05 kW for the condenser in exergy destruction. As seen in Figure 14, it is calculated that the temperature change between 25 °C and 45 °C in the condenser for R455A refrigerant increases by 0.13 kW - 1.16 kW for the condenser in exergy destruction. As seen in Figure 15, it is calculated that

the temperature change between 25 °C and 45 °C in the condenser for R454C refrigerant increases by 0.24 kW - 1.19 kW for the condenser in exergy destruction.

The highest exergy destruction is observed at R454C relying on the condenser temperature. the lowest exergy destruction is observed in R452A at condenser temperature.

According to the condenser temperature, the highest exergy destruction in the compressor is observed at R452A though condenser temperature, the lowest exergy destruction in the compressor is observed in R455A.

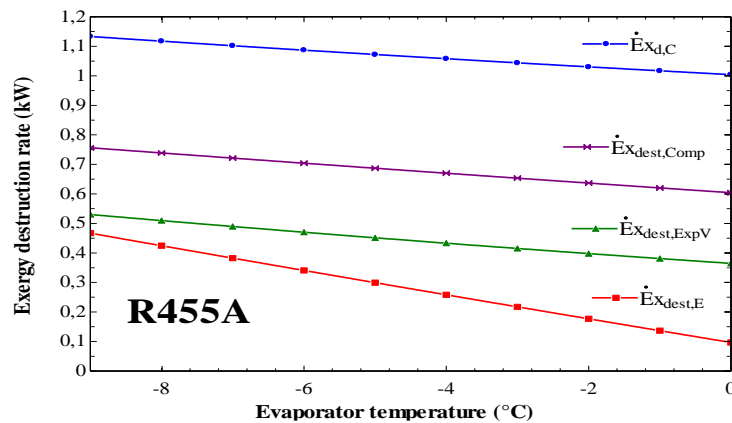


Figure 10. Exergy destruction values for evaporator temperature of the system using R455A

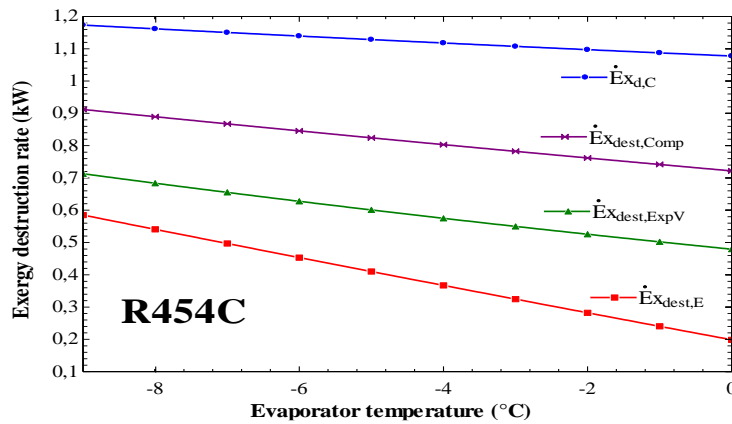


Figure 11. Exergy destruction values for evaporator temperature of the system using R454C

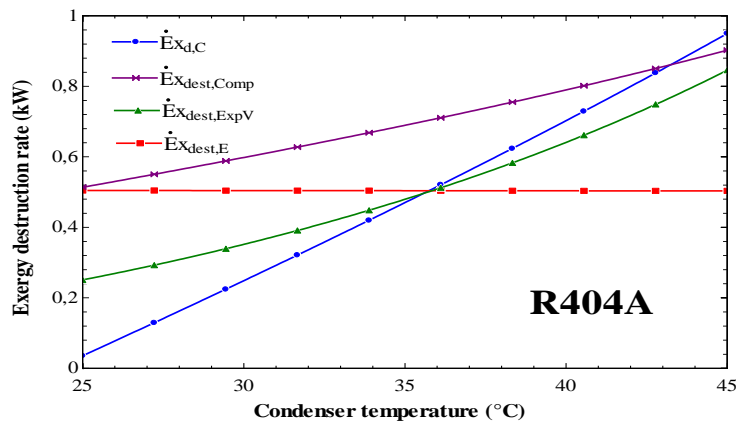


Figure 12. Exergy destruction values for condenser temperature of the system using R404A

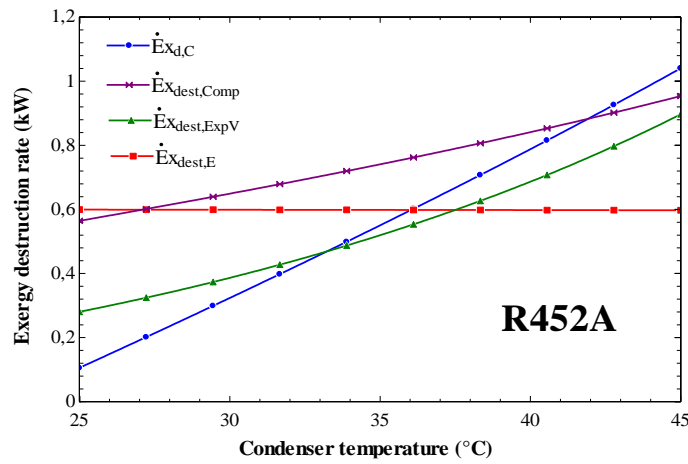


Figure 13. Exergy destruction values for condenser temperature of the system using R452A

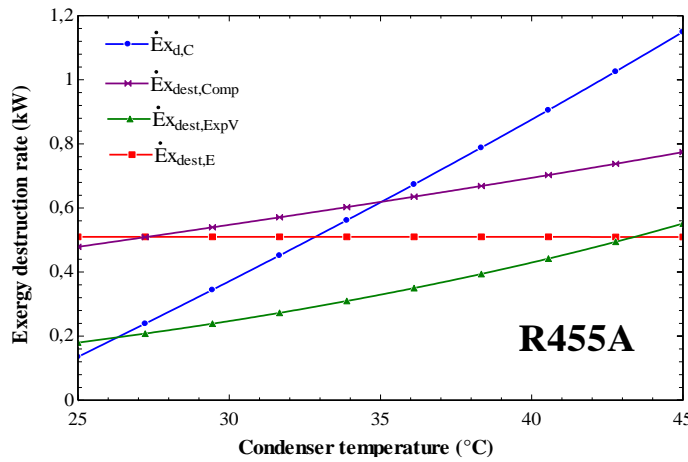


Figure 14. Exergy destruction values for condenser temperature of the system using R455A

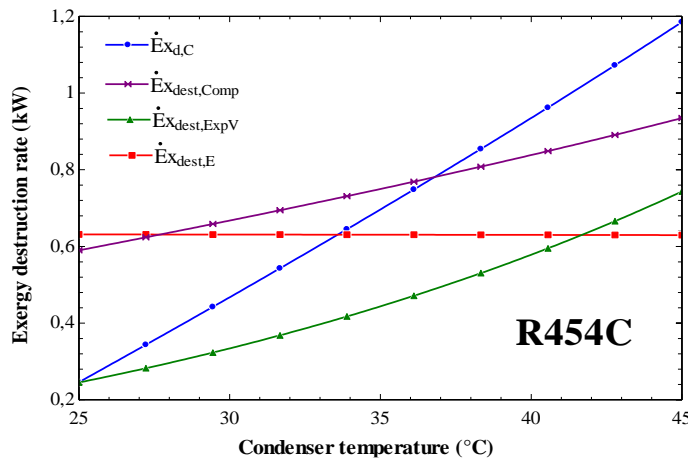


Figure 15. Exergy destruction values for condenser temperature of the system using R454C

4. Discussion and Conclusion

In this article, energy exergy analysis for R452A, R455A and R454C from HFO group fluids which are considered as alternative to R404a were presented comparatively. From these compared fluids, the highest COP value is 2.63 to R455A fluid. The lowest COP value was 2.31 belong to R452A.

COP values of HFO group refrigerants were found as 2.472, 2.312, 2.632, 2.309 for R404A, R452A, R455A and R454C, respectively. It is understood from this that the highest COP value belongs to the refrigerant

R455A whereas the lowest COP value was seen at R454C.

In terms of exergy efficiency of HFO group refrigerants were found as 41.5%, 38.8%, 43.9%, 38.7% for R404A, R452A, R455A and R454C, respectively. It is understood from this that the highest exergy efficiency belongs to the refrigerant R455A though the lowest COP value was seen at R454C.

As a result, thermodynamic properties, GWP and ODP values, energetic and external perspective; As an

alternative to the R404A fluid, the best fluid selected is R455A, then R452A and R454C, respectively. The best choice for these alternative fluids in cooling systems is R455A.

Considering all these data, R455A, as an alternative fluid, performs better in terms of energy and exergy efficiency in a cooling system.

Use of alternative fluids for the cooling system examined; it can be considered the right choice in terms of system efficiency and energy consumption of the system.

Declaration of Ethical Code

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

References

- [1] Lillo, G., Mastrullo, R., Mauro, W.A., Viscito, L. (2018). Flow boiling data of R452A. *Energy Procedia*, 1034-1041.
- [2] Honeywell Refrigerants <https://www.honeywell-refrigerants.com/europe/product/solstice-452a/> (Access Date:05.01.2020)
- [3] American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, (2013). ASHRAE Standard 34 Designation and Safety Classification of Refrigerants.
- [4] Miranda, C. J. M. (2018). *Futuro De Los Gases Refrigerantes En Trenes De Renfe Trabajo Fin De Master*. Master Universitario En Sistemas Ferroviarios.
- [5] Miyara, A. (2018). Developments of Next Generation Refrigerants and Heat Transfer. International Mechanical and Industrial Engineering Conference, 204, Malang, Indonesia, 6-12
- [6] Makhnatch, P., Mota-Babiloni, A., Khodabandeh, R., Haro-Ortuno, J. (2018). Characteristics of R454C and R455A as R404A Alternatives in Commercial Refrigeration. 5th IIR Conference on Sustainability and the Cold Chain, Beijing, China. 547-553.
- [7] Azzolin M., Berto A., Bortolin S., Del Col D. (2017). Condensation Heat Transfer of Non-Azeotropic Mixtures Inside Channels. 13th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, Portoroz, Slovenia. 152-157.
- [8] Honeywell Refrigerants <https://www.honeywell-refrigerants.com/europe/product/solstice-140x> (Access Date:05.01.2020)
- [9] Azzolin M., Berto A., Bortolin S., Del Col D. (2018). Vaporization of Binary and Ternary Non-Azeotropic Mixtures Inside Channels. 16th International Conference on Heat Transfer, Beijing, China. 1450-1462.
- [10] Zgliczynski, M., Sedliak, J. (2018). Thermal Profile Of A Reciprocating Compressor Using Low GWP Refrigerants. 24th International Compressor Engineering Conference. Indiana, USA. 1699-1704.
- [11] Klein, S. A. (2011). Engineering Equation Solver, version 9.022-3D, F-Chart Software.
- [12] Fchart http://fchart.com/ees/eeshelp/fluid_property_information.htm (Access Date:10.02.2020)
- [13] Maknatch, P, Khodabandeh, R. (2015). Evaluation of cycle performance of R448A and R449A as R404A replacements in supermarket refrigeration system. Proceedings of the 24th IIR International Congress of Refrigeration, August 16-22 Yokohama, Japan.
- [14] Sethi, A. Pottker, G. M. S. Y. (2016). Experimental evaluation and field trial of low global warming potential R404A replacements for commercial refrigeration. *Science and Technology for the Built Environment*, 22(8), 1175-1184.
- [15] Minor, B.H., Shah, S., Simoni, L. (2016). Testing of HFO Refrigerant with Less Than 150 GWP in a Commercial Freezer, 16th International Refrigeration and Air Conditioning Conference, Purdue, United States of America. 1729.
- [16] Li, G. (2017). Comprehensive investigation of transport refrigeration life cycle climate performance. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 21, 33-49
- [17] Babiloni, A. M., Ortuño, J. H., Esbrí, J. N., Cervera, Á. B. (2018). Experimental drop-in replacement of R404A for warm countries using the low GWP mixtures R454C and R455A. *International Journal of Refrigeration*, 91, 136-145.
- [18] American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers. (2016). ANSI/ASHRAE Standard 34, designation and safety classification of refrigerants.
- [19] BITZER Kältemaschinenbau GmbH (https://www.bitzer.de/shared_media/documentation/a-501-19.pdf)
- [20] Anta, D. C. (2018). Estudio De Refrigerantes Alternativos Al R404A Para Aplicaciones De

Refrigeración Comercial. Trabajo Final De Grado. Universitat Jaume. Costellon, Valencia.

- [21] Sedliak J. (2015). Compressor Calorimeter Test of Refrigerant Blend DR3 in a R-404A Reciprocating Compressor. Air-Conditioning, Heating, and Refrigeration Institute (AHRI) low-gwp alternative refrigerants evaluation program (Low-GWP AREP).
- [22] Sedliak J. (2015). Compressor Calorimeter Test of Refrigerant Blend HDR110 in a R-404A Reciprocating Compressor. Air-Conditioning, Heating, and Refrigeration Institute (AHRI) Low-GWP Alternative Refrigerants Evaluation Program (Low-GWP AREP).
- [23] Llopis, R., Anta, D. C., Sánchez, D., Andrés, L. N., Gil, J. C., Cabello, R. (2019). R-454C, R-459B, R-457A and R-455A as low-GWP replacements of R-404A Experimental evaluation and optimization. *International Journal of Refrigeration*, 106, 133–143.
- [24] Bella, B., Pham, H., Rajendran, R. (2018). Sustainable refrigerants for comfort and refrigeration. In: *Proceedings of the 1st IIR International Conference on the Application of HFO Refrigerants*, Birmingham, UK.

Lanthanum Oxide Doped Calcium Silicates Particles: Preparation and Characterization

İsmail Seçkin ÇARDAKLI^{1*}

¹Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 25240, Erzurum, Türkiye

(Alınış / Received: 15.10.2020, Kabul / Accepted: 10.05.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Keywords

Calcium Silicates,
Lanthanum Oxides,
Solid State Method,
Characterizations

Abstract: Bioactive calcium silicate (CS) and lanthanum oxide (La₂O₃) doped bioactive calcium silicate (La-CS) materials were successfully prepared in this study. CaO, SiO₂, and La₂O₃ used as precursors materials followed by the solid-state reaction at 1050°C for 2h. The retained particles were crushed and characterized using various methods such as XRD, FTIR, and SEM. Based on the XRD analysis outcomes, two phases of calcium silicate (CaSiO₃ and Ca₂SiO₄) were obtained, and the quantity of CaSiO₃ phase increased gradually with increasing La₂O₃ amount. Based on the FTIR analysis outcomes, the sharpness and area of SiO₄ group shrinkage with the addition of La₂O₃. Based on the SEM analysis outcomes, calcium silicate particles appeared as spheroids like particles and transformed to elongated spheroidal particles with the addition of 20 wt.% of La₂O₃. Furthermore, incorporating 20 wt.% of La₂O₃ reduced the size of calcium silicate particle up to 60% of the pure samples.

Lantanyum Oksit Katkılı Kalsiyum Silikat Partikülleri: Hazırlanışı ve Karakterizasyonu

Anahtar Kelimeler

Kalsiyum Silikatlar,
Lantanyum Oksitler,
Katı Hal Metodu,
Karakterizasyonlar

Özet: Bu çalışmada, biyoaktif kalsiyum silikat (CS) ve lantan oksit (La₂O₃) katkılı biyoaktif kalsiyum silikat (La-CS) malzemeleri başarıyla hazırlanmıştır. Öncü malzemeler olarak CaO, SiO₂ ve La₂O₃ kullanıldı ve ardından 2 saat boyunca 1050 °C'de katı hal reaksiyonu gerçekleştirildi. Parçacıklar ezildi ve X-ışını kırınım analizi (XRD), Fourier kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi çeşitli yöntemler kullanılarak karakterize edildi. XRD analizi sonuçlarına göre kalsiyum silikat iki fazı (CaSiO₃ ve Ca₂SiO₄) elde edildi ve artan La₂O₃ miktarı ile CaSiO₃ fazı miktarı kademeli olarak arttı. FTIR analizinin sonuçlarına göre, La₂O₃ ilavesiyle SiO₄ grubu büzülmesinin keskinliği ve alanı arttı. SEM analizinin sonuçlarına göre, kalsiyum silikat partikülleri küresel olarak görüldü ve ağırlıkça %20 La₂O₃ ilavesiyle uzatılmış küresel partiküllere dönüştü. Ayrıca, La₂O₃'ün ağırlıkça %20'sinin dahil edilmesiyle kalsiyum silikat partikül boyutu saf numunelerin partikül boyutunun %60'ına kadar azaldı.

1. Introduction

The bioactive and biocompatible materials have extensively been studied and employed to repair, reconstruct, and replace damaged living hard tissues or worsen body parts, particularly badly accidental bones, and teeth. Mostly the used materials involved glass-based silicate ceramic materials due to their ability to slight and slow but gradual solubility in the living body fluid. These silicate glass-ceramic materials can be long-term implanting materials due to their bioactive nature. This bioactive behaviour further results from their ability to develop a good and strong binding behaviour with the living hard tissues. Additionally, a biologically active carbonated apatite

layer appears on the bioactive materials that further bonding the surface with the bone tissues. In this connection, silicon-based substances play a major role in enriching the bioactive capability of glass-based materials [1]. Hench introduced the first bioactive materials bioglass in 1971, which is still the most popular clinical material for various biomedical applications [2]. Since the Hench discovery, various biomaterials, particularly calcium silicate [Wollastonite (CaSiO₃)] and bioactive glass-based materials, gained huge popularity as highly promised biomaterials for orthopaedic surgery [3]. Silicon is an important trace element and has shown an encouraging function in the early growth of bones. Its soluble form may play a pivotal role in the production and osteoblastic

*Corresponding author: cardakli@atauni.edu.tr

differentiation in human osteoblast cells and the stimulation of collagen cells [4]. According to the previous studies, it has been exhibited that CaSiO_3 based materials have revealed excellent bioactivity and biocompatibility and have a strong capability to connect with the living hard tissues. These investigations demonstrated that CaSiO_3 oriented bioglass might prove significant and trustable material for different orthopaedic related surgical problems. Since CaSiO_3 ceramic materials have shown significantly in vitro bioactivity and biocompatibility [5], owing to these potential properties, CaSiO_3 have been studied extensively to use them as artificial bones and dental roots. Since then, CaSiO_3 has gained an escalating attraction in the clinical area, especially in the orthopedic surgery and drug delivery. This huge attention and attraction have been attributed to the greater ability of CaSiO_3 to develop good bioactivity, biocompatibility and sealing capability [6, 7].

Compositional doping in CaSiO_3 by various ions like titanium, magnesium, europium etc., has already been reported in the literature, which successfully showed an improvement in the biological and physicochemical properties of CaSiO_3 . However, a major drawback of CaSiO_3 is its high dissolution rate after its implantation, which may be fatal for the surrounding tissues. Therefore, there is a need to improve its characteristics to improve its properties for various biomedical applications, particularly after its implantation in the living environment.

In this regard, the addition of titanium, magnesium, strontium etc. Lanthanum and lanthanum Oxide (La_2O_3) are novel materials with many industrial, technological, and biomedical applications. Lanthanum ion has been known due to its antibacterial role. Its substitution in the CaSiO_3 may help enhance its role in controlling different bacterial infections, inflammation, and bone tissue resorption [8, 9]. Numerous previous studies have revealed that lanthanum and silicon substituted biomaterials have applications in the biomedical area [10, 11]. Similarly, according to some reports, La_2O_3 also has been found an attractive material to improve the mechanical and biological properties of the materials in which they are substituted [12]. Besides this, the literature also reported that the use of lanthanum helps in controlling the inordinate number of calcium effects in the biological system.

Moreover, lanthanum and facilitates in blocking lanthanum use and facilitates the blocking of active calcium extraction in the human red blood cells [13]. Furthermore, lanthanum has been reported to have good mechanical strength, powerful antibacterial property, anti-inflammatory effect, rapid wound healing effect, biocompatibility, bioactivity, and helps in restoring skin tissues and functions when used in the biological system [14-16]. Therefore, it is commonly a developed analogy that incorporating

lanthanum in the CaSiO_3 may be beneficial in uplifting the characteristics of the CaSiO_3 materials [14, 17].

Various techniques are constantly in use to synthesize these bioceramic materials. Precipitation, hydrothermal, co-precipitation, sol-gel, microwave-assisted methods, and continuous flow microwave are the well-known routes to prepare these biomedical materials [18-21]. These are the liquid phase-based methods that have many merits over solid-state methods. Still, their long processing time and maintenance of various process parameters make them a difficult choice. Owing to these demerits' scientists are trying to use solid-state methods that involve fewer process parameters and short process time [22].

The aim of this study was to synthesis and characterize calcium silicate and La doped calcium silicate materials, and to evaluate the impact of dopant (La_2O_3) on physicochemical properties of calcium silicate. The objectives of this study were achieved, and the results discussed in detail in the results section. In literature, La_2O_3 incorporation into the calcium silicate lattice and its impact on the crystal structure has not been reported. Therefore, in this study, the effect of La_2O_3 substitution on the crystal structure, particle shape and particle size of calcium silicate is reported for the first time.

2. Material and Method

Calcium carbonate (CaCO_3 , Merck), Silicon dioxide (SiO_2 , Merck), and Lanthanum (III) oxide (La_2O_3 , Merck) were used as precursors materials.

2.1 Preparations of CaSiO_3 and La-doped CaSiO_3

The entire materials were synthesised using the Solid-state method. Briefly, 1 M (10 g) of CaCO_3 powder was mixed thoroughly with 1 M (6 g) of SiO_2 using mortar and pestle for about 10 mint. Then, the powder mixture transferred to the furnace and heat-treated at 1050°C for 2 h (Solid-state method). For La-doped CaSiO_3 , the molar ratio of $(\text{Ca}+\text{La})/\text{Si}$ was fixed to 1. Different amounts of La_2O_3 powder were mixed with CaCO_3 powder before mixing it with SiO_2 . The concentration of chemical utilized to synthesis pure CaSiO_3 and La-doped CaSiO_3 materials were recorded in Table 1.

Table 1. Quantities of the reactants.

Sample ID	Reactants (Mole%)		
	CaO	La_2O_3	SiO_2
CS	50 %	00	50 %
10% La-CS	40 %	10%	50 %
20% La-CS	30 %	20 %	50 %

A graphic illustration of the preparation of pure CaSiO_3 and La-doped CaSiO_3 materials is displayed in Figure. 1.

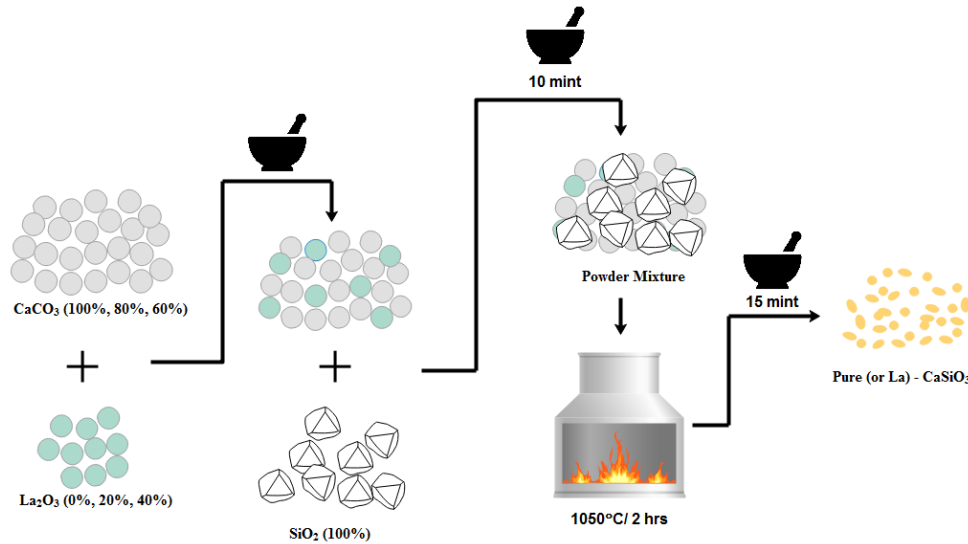


Figure 1. A schematic illustration of the preparation of materials

2.2 Characterizations

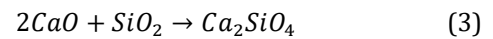
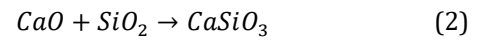
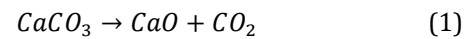
The calcined powder was crushed using mortar and pestle. The phase purity of the prepared materials was examined by X-ray diffraction analysis (XRD, Bruker) in the 2θ range of 5° – 90° (step size $0.03^\circ/\text{sec}$). The quantitative determination of the crystalline phases was calculated with integrated software. The particles shape and elemental distribution of the materials were investigated by scanning electron microscopy (SEM, ZEISS). Random points on the SEM image have been selected to assess the particle size distribution using image analysis software [ImageJ]. The functional groups that existed in the prepared materials were determined using Fourier Transform Infra-Red Spectrometer (FTIR, Bruker) in the range of 400 – 4000 cm^{-1} .

3. Results

3.1. X-ray diffraction

Calcium silicate is well known biocompatible material and has promising as a future material in bone tissue applications. It has been successfully synthesised using different techniques such as sol-gel method [24], wet precipitation method [25], hydrothermal synthesis method [26], mechanochemical-assisted solid-state [23], water vapour-assisted solid-state [27], solid-solid fusion method [28], and molten salt method [28]. In this study, we have used the solid-state method to synthesis calcium silicate (CaSiO_3) and La-doped CaSiO_3 . The XRD technique has been used to examine the purity and quantity of the obtained phases, and the results illustrated in Figure 2 and Table 2. Here, we have used calcite (CaCO_3) as a source of CaO, which later used as the main ingredient of calcium silicate. Widayat et al. demonstrated that heat-treated CaCO_3 at $\geq 900^\circ\text{C}$ decomposed to CaO [29]. Atchudan et al. obtained spherical CaO nanoparticles at $\geq 650^\circ\text{C}$ [30]. Furthermore, Yamashita et al. demonstrated that CaCO_3 fully decomposed to

form CaO at 700°C [31]. Our results were in the same trend with previous studies, no traces for calcite has been observed in all the samples, as shown in Fig 2. X-ray diffraction analysis of mixed CaO and SiO_2 at 1:1 molar ratio calcined at 1050°C for 2h shown in Fig. 2(a). It is observed that after the calcination process, the diffraction planes of the final materials were in the crystalline phase. The calcite phase no longer existed, deduced that it had completely transformed to CaO. The calcium silicate existed in multiple phases, such as calcium silicates (CaSiO_3) (38.9%) and dicalcium silicates (Ca_2SiO_4) (2.8%), as shown in the Equations (1-3) [32].



CaO was still detected in all the samples. This is because CaO has a high melting temperature of around 2572°C or could be attributed to poor fusion of CaO with SiO_2 to form calcium silicate.

With the addition of La_2O_3 , some diffraction planes correlated to La_2O_3 were presented (Fig 2(b, c)), which confirmed that some amount of La_2O_3 deposited on the surface of calcium silicates rather than substituted into lattice crystal. However, it can be seen that the amount of CaSiO_3 phase was increased with an addition of La_2O_3 compared to pure CS samples (Table 2). This behaviour could be due to the presence of La_2O_3 , which acted as a flux material and further lowered the melting point of CaO.

Table 2. The phase averaged quantities exhibited in CS and La-doped CS materials

Sample ID	Phase Quantity (%)				
	CaO	SiO_2	La_2O_3	CaSiO_3	Ca_2SiO_4
CS	54.3	4.0	0	38.9	2.8
10% La-CS	3.9	0.2	6.5	30.5	58.9
20% La-CS	4.1	0.4	17.2	72.5	5.8

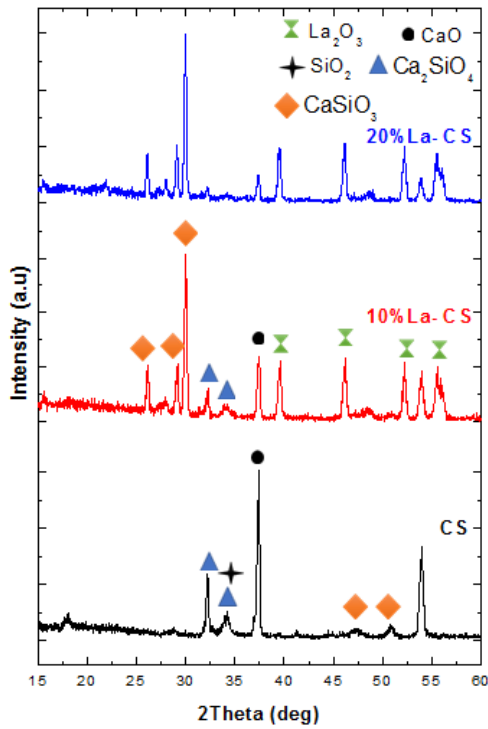


Figure 2. XRD pattern of the pure CS and La-doped CS materials calcined at 1050 °C for 2 h.

3.2. FTIR analysis

The FTIR spectra of pure CS and La-doped CS calcined at 1050°C were shown in Figure 3. In the spectra, the major bands related to the silicate groups are attributed to the SiO_4^{4-} tetrahedral have appeared. The band located in the range of 800-900 cm^{-1} was appointed to the stretching mode of Si-O (ν_1) and the antisymmetric stretching of Si-O-Si (ν_2) was exhibited as a broadband in the range of 800-1000 cm^{-1} . Furthermore, the bending mode of Si-O (ν_3 and ν_4) should be detected at 300-350 cm^{-1} and 400-500 cm^{-1} , respectively.

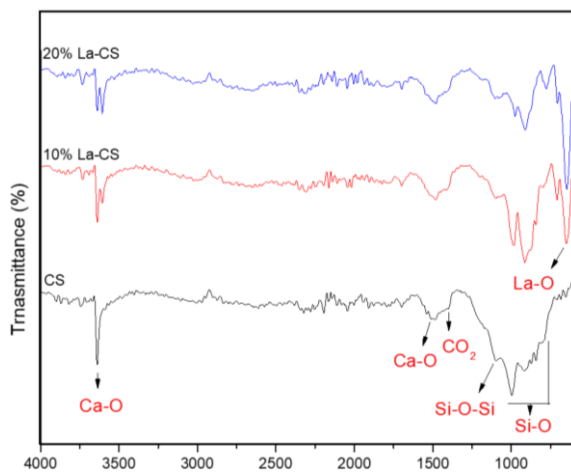


Figure 3. FTIR spectra of the pure CS and La-doped CS materials calcined at 1050 °C for 2 h

These results are in good match with the previous research conducted by Bouregba et al. and Puertaset et al. [33, 34]. The standard stretching vibration of the

C=O group was detected at 1387 cm^{-1} , the CO_2 formed as side product due to decomposition of CaCO_3 to CaO , as illustrated in the Eq. 1(a) [35]. The absorption bands noted around 3637 and 1506 cm^{-1} are the characteristic absorption bands of CaO [34]. After modifying the pure CS with La_2O_3 , one absorption peak attributed to La-O bond appeared at nearly 645 cm^{-1} . Consequently, the presence of the above-stated bands recognizes the existence of La_2O_3 [36]. The sharpness and area of SiO_4 group shrinkage with the addition of La_2O_3 which could be ascribed to the difference of electronegativity and polarizing power between La^{3+} and Ca^{2+} [37]. Furthermore, the peaks of SiO_4 group shifted to low value of wavenumber which could be attributed to crystal structure disorder of CS or confirming partial substitution of lanthanum ions into the CS lattice [37].

3.3. Microstructure and particle distribution analysis

Microstructure analysis and particle distribution of the pure CS and La-doped CS materials calcined at 1050 °C for 2 h were displayed in Figure 4-5. As seen in Fig. 4(a), pure CS particles consisted of densely packed particles and appeared as spheroid-like particles with diameter size in the range of 230-510 nm. Furthermore, spherical materials have the benefit that they have no threat for irritation or destruction of mucosal layers [38].

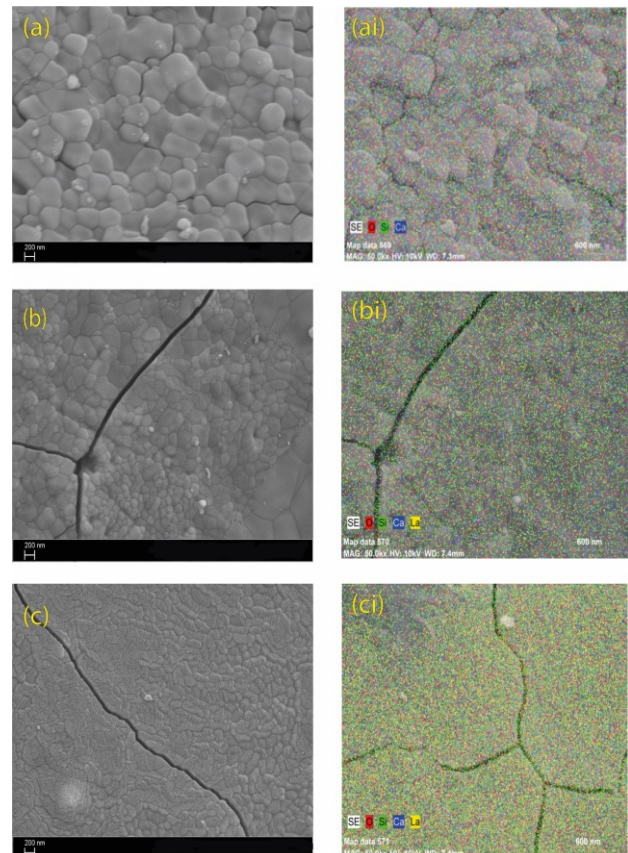


Figure 4. (a, ai) SEM image and elemental mapping of pure CS, (b, bi) SEM image and elemental mapping of 10%La-CS, and (c, ci) SEM image and elemental mapping of 20%La-CS materials calcined at 1050°C for 2 h.

With the addition of 10 wt. % of La_2O_3 , no obvious effect has been observed in the shape of the particles. Research performed by Jadalannagari et al. observed that the incorporation of La^{3+} ions did not significantly affect the morphology of the hydroxyapatite (HA) particles [39]. However, the particle size was significantly decreased to the range of 102-211nm. By increasing the La_2O_3 amount to 20 wt.%, the particles size decreased to the range of 97-195 nm. Bozkurt et al demonstrated that the grain size of commercially synthetic HA powders decreases by increasing La_2O_3 amount [40]. This behaviour could be correlated to the different valence of La^{3+} and Ca^{2+} , La^{3+} substituted part of Ca^{2+} in the calcium silicates crystal lattice, was able of suppressing the size growth of calcium silicate particles [41]. Furthermore, the morphology of CS particles has been also affected by an increasing amount of La_2O_3 , and the particle shaped changed from spheroid -like particles for pure CS to elongated spheroidal particles for 20%La-CS. Furthermore, successful homogenous incorporation of La_2O_3 into the calcium silicate structure was further verified via the elemental mapping of Ca, Si and La elements by using SEM (Figure 4. (ai,bi,ci)).

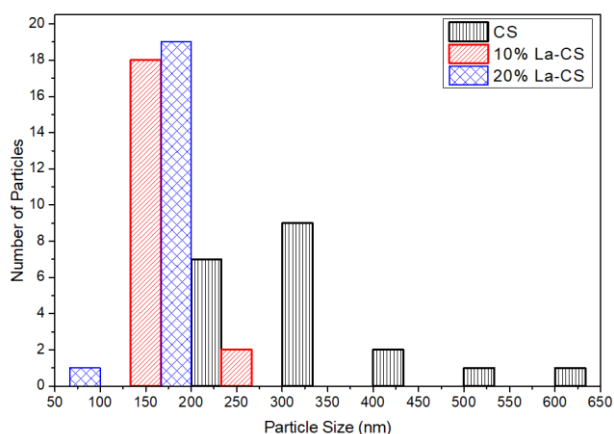


Figure 5. Particle size distribution histogram of the prepared materials.

4. Discussion and Conclusion

In the summary, multiphase of pure and doped calcium silicate were successfully prepared using a solid-state method. The amount of wollastonite (CaSiO_3) increased gradually upon the increasing amount of La_2O_3 in the structure of the material. Significant shrinkage in the particle size of calcium silicate with the addition of La_2O_3 has been observed. Substitution higher amount of La_2O_3 (20 wt.%) changed the particle shape from spheroids to elongated spheroidal particles. The bending and stretching vibrations mode of silicate, CaO, and La_2O_3 were observed. Finally, a new kind of bioceramics have been prepared and characterised in this study, and it can be used as a potential candidate for cell culture analysis.

Declaration of Ethical Code

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

References

- [1] T. Kokubo. 1990. Surface chemistry of bioactive glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 120(1-3), 138-151.
- [2] L.L. Hench, R.J. Splinter, W. Allen, T. Greenlee. 1971. Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *Journal of biomedical materials research*, 5(6), 117-141.
- [3] X. Li, J. Shi, Y. Zhu, W. Shen, H. Li, J. Liang, J. Gao. 2007. A template route to the preparation of mesoporous amorphous calcium silicate with high in vitro bone-forming bioactivity. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 83(2), 431-439.
- [4] S.-J. Ding, M.-Y. Shie, C.-Y. Wang. 2009. Novel fast-setting calcium silicate bone cements with high bioactivity and enhanced osteogenesis in vitro. *Journal of Materials Chemistry*, 19(8), 1183-1190.
- [5] A. Meiszterics, K. Sinkó. 2011. Study of bioactive calcium silicate ceramic systems for biomedical applications. Fifth European Conference of the International Federation for Medical and Biological Engineering, Budapest, Hungary, September 14-18.
- [6] P. Taddei, A. Tinti, M.G. Gandolfi, P.L. Rossi, C. Prati. 2009. Ageing of calcium silicate cements for endodontic use in simulated body fluids: a micro-Raman study. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(12), 1858-1866.
- [7] J. Wu, Y.-J. Zhu, F. Chen, X.-Y. Zhao, J. Zhao, C. Qi. 2013. Amorphous calcium silicate hydrate/block copolymer hybrid nanoparticles: synthesis and application as drug carriers. *Dalton Transactions* 42(19), 7032-7040.
- [8] C.A. Barta, K. Sachs-Barrable, J. Jia, K.H. Thompson, K.M. Wasan, C. Orvig. 2007. Lanthanide containing compounds for therapeutic care in bone resorption disorders, *Dalton Transactions* (43), 5019-5030.
- [9] S.V. Dorozhkin. 2015. Calcium orthophosphate bio ceramics. *Ceramics International*, 41(10), 13913-13966.

- [10] P.S. Gomes, C. Botelho, M.A. Lopes, J.D. Santos, M.H. Fernandes. 2010. Evaluation of human osteoblastic cell response to plasma-sprayed silicon-substituted hydroxyapatite coatings over titanium substrates. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 94(2), 337-346.
- [11] E. Thian, J. Huang, M. Vickers, S. Best, Z. Barber, W. Bonfield. 2006. Silicon-substituted hydroxyapatite (SiHA): A novel calcium phosphate coating for biomedical applications. *Journal of Materials science* 41(3), 709-717.
- [12] L.C. Gerber, N. Moser, N.A. Luechinger, W.J. Stark, R.N. Grass. 2012. Phosphate starvation as an antimicrobial strategy: the controllable toxicity of lanthanum oxide nanoparticles. *Chemical Communications* 48(32), 3869-3871.
- [13] E.E. Quist, B.D. Roufogalis. 1975. Determination of the stoichiometry of the calcium pump in human erythrocytes using lanthanum as a selective inhibitor. *FEBS letters*, 50(2), 135-139.
- [14] Y. Liu, Q. Zhang, N. Zhou, J. Tan, J. Ashley, W. Wang, F. Wu, J. Shen, M. Zhang. 2020. Study on a Novel Poly (vinyl alcohol)/Graphene Oxide-Citicoline Sodium-Lanthanum Wound Dressing: Biocompatibility, Bioactivity, Antimicrobial Activity, and Wound Healing Effect. *Chemical Engineering Journal*, 125059.
- [15] M. Jaiswal, V. Koul, A.K. Dinda. 2016. In vitro and in vivo investigational studies of a nanocomposite-hydrogel-based dressing with a silver-coated chitosan wafer for full-thickness skin wounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(21).
- [16] Qu, X. Zhao, Y. Liang, T. Zhang, P.X. Ma, B. Guo. 2018. Antibacterial adhesive injectable hydrogels with rapid self-healing, extensibility and compressibility as wound dressing for joints skin wound healing. *Biomaterials*, 183, 185-199.
- [17] D.B. Mathi, D. Gopi, L. Kavitha. 2020. Implication of lanthanum substituted hydroxyapatite/poly (n-methyl pyrrole) bilayer coating on titanium for orthopedic applications. *Materials today: proceedings*, 26, 3526-3530.
- [18] M. Akram, A.Z. Alshemary, Y.-F. Goh, W.A.W. Ibrahim, H.O. Lintang, R. Hussain. 2015. Continuous microwave flow synthesis of mesoporous hydroxyapatite. *Materials Science and Engineering: C*, 56, 356-362.
- [19] M. Akram, R. Hussain, F.K. Butt, M. Latif. 2019. Study of the effect of microwave holding time on the physicochemical properties of titanium oxide. *Materials Research Express*, 6(8), 085041.
- [20] R.E. Ngida, M. Zawrah, R. Khattab, E. Heikal. 2019. Hydrothermal synthesis, sintering and characterization of nano La-manganite perovskite doped with Ca or Sr. *Ceramics International*, 45(4), 4894-4901.
- [21] R. Ghosh, R. Sarkar, S. Paul. 2016. Development of machinable hydroxyapatite-lanthanum phosphate composite for biomedical applications. *Materials & Design*, 106, 161-169.
- [22] B. Nasiri-Tabrizi, P. Honarmandi, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, P. Honarmandi. 2009. Synthesis of nanosize single-crystal hydroxyapatite via mechanochemical method. *Materials Letters*, 63(5), 543-546.
- [23] F. Shirazi, M. Mehrali, A. Oshkour, H. Metselaar, N. Kadri, N.A. Osman. 2014. Mechanical and physical properties of calcium silicate/alumina composite for biomedical engineering applications. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 30, 168-175.
- [24] G. de Souza Balbinot, V.C.B. Leitune, J.S. Nunes, F. Visioli, F.M. Collares. 2020. Synthesis of sol-gel derived calcium silicate particles and development of a bioactive endodontic cement. *Dental Materials*, 36(1), 135-144.
- [25] M. Mabrouk, S.A. ElShebiney, S.H. Kenawy, G.T. El-Bassyouni, E.M. Hamzawy. 2019. Novel, cost-effective, Cu-doped calcium silicate nanoparticles for bone fracture intervention: Inherent bioactivity and in vivo performance. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 107(2), 388-399.
- [26] Y. Arslan, E. Kendüzler, V.T. Adigüzel, F. Tomul. 2019. The Effect of Synthesis Conditions on Calcium Silicate Bioceramic Materials. *Journal of Natural & Applied Sciences*, 23(3).
- [27] T. Kozawa, K. Yanagisawa, A. Yoshida, A. Onda, Y. Suzuki. 2013. Preparation of β -CaSiO₃ powder by water vapor-assisted solid-state reaction. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 121(1409), 103-105.
- [28] K.B. Kale, R.Y. Raskar, V.H. Rane, A.G. Gaikwad. 2012. Preparation and Characterization of Calcium Silicate for CO₂ Sorption. *Adsorption Science & Technology*, 30(10), 817-830.
- [29] W. Widayat, T. Darmawan, H. Hadiyanto, R.A. Rosyid. 2017. Preparation of Heterogeneous CaO Catalysts for Biodiesel Production. *Journal of Physics: Conference Series*, 012018.
- [30] R. Atchudan, N. Lone, J. Joo. 2018. Preparation of CaCO₃ and CaO Nanoparticles via Solid-State Conversion of Calcium Oleate Precursor. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 18(3), 1958-1964.
- [31] C.T. Yamashita, J. So, M. Fuji. 2016. Synthesis and characterization of CaO@ SiO₂ nanoparticle for chemical thermal storage. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124(1), 55-59.

- [32] P.E. Sanchez-Jimenez, L.A. Perez-Maqueda, J. Valverde. 2014. Nanosilica supported CaO: a regenerable and mechanically hard CO₂ sorbent at Ca-looping conditions. *Applied energy*, 118, 92-99.
- [33] F. Puertas, F. Trivino. 1985. Examinations by infra-red spectroscopy for the polymorphs of dicalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, 15(1), 127-133.
- [34] A. Bouregba, A. Diouri. 2016. Potential formation of hydroxyapatite in total blood and dicalcium silicate elaborated from shell and glass powders. *Materials Letters*, 183, 405-407.
- [35] R. Choudhary, S. Koppala, S. Swamiappan. 2015. Bioactivity studies of calcium magnesium silicate prepared from eggshell waste by sol-gel combustion synthesis. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(2), 173-177.
- [36] A.A. Pathan, K.R. Desai, C. Bhasin. 2017. Synthesis of La₂O₃ nanoparticles using glutaric acid and propylene glycol for future CMOS applications. *International journal of Nanomaterials and Chemistry*, 3, 21-25.
- [37] A. Z. Alshemary, Yi-Fan Goh, M. Akram, M. R. Abdul Kadir, and R. Hussain. 2015. Barium and fluorine doped synthetic hydroxyapatite: characterization and in-vitro bioactivity analysis." *Science of Advanced Materials* 7, no. 2 249-257.
- [38] A. Bernhardt, R. Dittrich, A. Lode, F. Despang and M. Gelinsky. 2013. Nanocrystalline spherical hydroxyapatite granules for bone repair: in vitro evaluation with osteoblast-like cells and osteoclasts." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 24, no. 7, 1755-1766.
- [39] S. Jadalannagari, K. Deshmukh, A.K. Verma, R.V. Kowshik, S.R. Meenal Ramanan. 2014. Lanthanum-doped hydroxyapatite nanoparticles as biocompatible fluorescent probes for cellular internalization and biolabeling. *Science of Advanced Materials*, 6(2), 312-319.
- [40] Y. Bozkurt, S. Pazarlioglu, H. Gokce, I. Gurler, S. Salman. 2015. Hydroxyapatite lanthanum oxide composites. *Acta Physica Polonica A*, 127(4), 1407-1409.
- [41] L.-j. Chen, C. Tian, C. Jun, B.-l. Liu, C.-s. Shao, K.-c. Zhou, D. Zhang. 2018. Effect of Tb/Mg doping on composition and physical properties of hydroxyapatite nanoparticles for gene vector application. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 28(1), 125-136.

Ortak Bertrand-B Isoasimptotik Eğriye Sahip Yüzey Aileleri

Gülnur ŞAFFAK ATALAY^{*1}, Kebire Hilal AYVACI²

¹Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik Eğitimi Bölümü, 55420, Samsun, Türkiye

²Şehit Metehan Atmaca Anadolu Lisesi, Milli Eğitim Bakanlığı, 05500, Amasya, Türkiye

(Alınış / Received: 21.10.2020, Kabul / Accepted: 07.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Asimptotik eğri,
Bertrand-B eğri,
Bishop-2 çatısı,
Parametrik yüzey

Özet: Bu çalışma dört bölümden oluşmaktadır. İlk olarak çalışmanın amacı ve daha önce yapılan çalışmalara yer verildi. İkinci bölümde 3-boyutlu Öklid uzayında temel tanım ve teoremler verilerek, Bertrand-B eğri tanımı ve konu ile ilgili temel tanım ve teoremlere değinildi. Üçüncü kısımda 3-boyutlu Öklid uzayında parametrik denklemi ile verilen yüzey üzerinde eğriliği sıfırdan farklı olan bir eğrinin Bertrand B-çiftinin bu yüzey üzerinde isoasimptotik olması için gerekli ve yeterli şartlar elde edilerek, ortak Bertrand-B isoasimptotikli yüzey aileleri problemi ele alındı. Çalışmayı destekleyen örnekler ise Mapple-12 programı kullanılarak bu bölümde verildi. Dördüncü ve son kısımda ise elde edilen sonuçlar tartışılarak yapılabilecek diğer çalışmalar üzerinde duruldu.

Surface Family with A Common Bertrand-B Isoasymptotic Curve

Keywords

Asymptotic curve,
Bertrand B-curves,
Bishop-2 frame,
Parametric surface

Abstract: This study consists of four sections. In the first section, objective of the study and background are given. Second section is devoted to basic definitions and theorems related to 3-dimensional Euclidean spaces. Bertrand-B curve definition given the basic theorems related to the subject was mentioned. In the third chapter of the section, common Bertrand-B isoasymptotic surface families were examine, so we obtain the necessary and sufficient condition for a given curve (with Bishop 2-frame) such that its Bertrand-B pair is both isoparametric and asymptotic on a parametric surfaces. In the last section, results of this study and future studies are discussed and we present some interesting examples to show the validity of this study.

1. Giriş

İyi bilinen bağlantılı eğrilerden biri Bertrand eğrileridir. Bu eğriler ilk olarak 1850'de Joseph Louis François Bertrand tarafından ifade edildi [1]. Bir yüzey üzerindeki en önemli eğrilerden biri asimptotik eğridir [2-4]. 3-boyutlu Öklid uzayında, belirli bir karakteristik eğriye sahip yüzeyler ailesi kavramı ilk olarak Wang ve diğerleri tarafından tanıtıldı [5]. Kasap ve diğerleri Wang'ın çalışmasını yeni tip sapma fonksiyonları sunarak genelleştirdi [6]. Son zamanda Bayram ve diğerleri ortak asimptotik eğriye sahip yüzey ailesini tanımlamıştır [7]. Ortak asimptotik eğriye sahip olan yüzey aileleri hakkında daha fazla sonuç Atalay ve Kasap'ın çalışmalarında bulunabilir [8, 9]. Atalay, 3-boyutlu Öklid uzayında verilen bir eğrinin Mannheim çiftinin, parametrik denklemi ile verilen bir yüzey üzerinde asimptotik eğri olması için gerekli ve yeterli koşulları verdi. Ayrıca konuyu özel bir yüzey çeşidi olan regle yüzeylere de genişletti [10]. 1975'te L.Bishop, eğriler üzerine alternatif bir çatı sundu [11]. Birçok

araştırmacı çeşitli alanlarda bu çatı ile ilişkisi olan birçok makale yayınlamıştır [12,13]. Ayvaci, 3-boyutlu Öklid uzayında Bishop çatısı ile verilen eğrinin Mannheim-B çiftinin yüzey üzerinde isogeodezik ve isoasimptotik eğri olması için gerekli ve yeterli şartları vererek konuyu regle yüzeylere de taşımıştır. Ayrıca, özel olarak bu regle yüzeyin açılabilir olması için gerekli ve yeterli şartları da incelemiştir [14]. Yılmaz ve Turgut, 2010 yılında Bishop-II çatısını tanımlamışlardır [15]. 3-boyutlu Öklid uzayında Bertrand B-çifti eğrileri ilk olarak Yerlikaya ve arkadaşları tarafından tanıtılmıştır [16]. Son zamanlarda, Masal ve Azak, Frenet çatısı ile tanımlanan Bertrand eğrisinin, Frenet eğriliklerine benzeyen Bishop eğriliklerinin geometrik anlamlarını ifade etmiştir [17].

2. Materyal ve Metot

E^3 , 3-boyutlu Öklid uzayında $X = (x_1, x_2, x_3)$ ve $Y = (y_1, y_2, y_3)$ olmak üzere

*İlgili yazar: gulnur.saffak@omu.edu.tr

$$\langle X, Y \rangle = \sum_{i=1}^3 x_i y_i$$

eşitliği ile tanımlanan

$$\langle, \rangle: E^3 \times E^3 \rightarrow E \\ (x, y) \rightarrow \langle x, y \rangle$$

fonksiyonu E^3 uzayında bir iç çarpım olup Öklid iç çarpımı veya doğal iç çarpım olarak adlandırılır. Ayrıca $X = (x_1, x_2, x_3)$ vektörünün normu

$$\|X\| = \sqrt{\langle X, X \rangle}$$

ile tanımlıdır [3].

$\alpha = \alpha(s): I \subset \mathbb{R} \rightarrow E^3$ birim hızlı bir eğri olmak üzere bu eğri için tanımlanan $\{T(s), N(s), B(s)\}$ Frenet çatısı için türev formülleri aşağıdaki gibidir:

$$\frac{d}{ds} \begin{pmatrix} T(s) \\ N(s) \\ B(s) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \kappa(s) & 0 \\ -\kappa(s) & 0 & \tau(s) \\ 0 & -\tau(s) & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T(s) \\ N(s) \\ B(s) \end{pmatrix} \quad (1)$$

Burada $\kappa(s) = \|\alpha''(s)\|$ ve $\tau(s) = -\langle B'(s), N(s) \rangle$ şeklinde tanımlı olup $\alpha(s)$ eğrisinin eğrilik ve burulması olarak adlandırılır [3].

α , 3-boyutlu Öklid uzayında verilen birim hızlı bir eğri olsun. α eğrisinin Bishop-2 çatısı $\{\zeta_1, \zeta_2, B\}$ olmak üzere türev formülleri

$$\begin{bmatrix} \zeta_1' \\ \zeta_2' \\ B' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -\epsilon_1 \\ 0 & 0 & -\epsilon_2 \\ \epsilon_1 & \epsilon_2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta_1 \\ \zeta_2 \\ B \end{bmatrix} \quad (2)$$

şeklinde tanımlıdır. Burada ϵ_1, ϵ_2 Bishop-2 eğrilikleri olarak adlandırılır. α eğrisinin Frenet çatısı $\{T, N, B\}$ Bishop-2 çatısı $\{\zeta_1, \zeta_2, B\}$ olmak üzere α eğrisinin Frenet ve Bishop-2 çatısı arasındaki ilişki

$$\begin{bmatrix} T \\ N \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin\theta(s) & -\cos\theta(s) & 0 \\ \cos\theta(s) & \sin\theta(s) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta_1 \\ \zeta_2 \\ B \end{bmatrix} \quad (3)$$

şeklinde dir. Ayrıca

$$\begin{cases} \kappa = \theta'(s), \\ \tau = \sqrt{\epsilon_1^2(s) + \epsilon_2^2(s)} \end{cases} \quad (4)$$

ile tanımlı olup burada

$$\theta(s) = \arctan\left(\frac{\epsilon_2(s)}{\epsilon_1(s)}\right)$$

dir. α eğrisinin Bishop-2 eğrilikleri için de

$$\begin{cases} \epsilon_1(s) = -\tau(s)\cos\theta(s) \\ \epsilon_2(s) = -\tau(s)\sin\theta(s) \end{cases} \quad (5)$$

eşitlikleri mevcuttur [15].

Yüzey üzerindeki bir eğri için eğer eğrinin hız vektörü asimptotik doğrultu ise eğri asimptotik eğri olarak adlandırılır, [3]. α eğrisinin $\Psi = \Psi(s, v)$ yüzeyi üzerinde isoparametrik bir eğri olması demek sabit s veya v parametre değerlerine sahip olması demektir. $\alpha(s)$ eğrisinin Ψ yüzeyi üzerinde isoasimptotik olması ise, hem parametrik eğri hem de asimptotik eğri olması demektir [6].

Şimdi Bertrand-B eğrileri ve bu eğriler ile ilgili bazı tanım ve teoremleri verelim:

Tanım2.1: α ve α^* birim hızlı eğriler olmak üzere α ve α^* eğrilerinin yay uzunluğu parametreleri sırasıyla s ve s^* , Bishop-2 çatısı $\{\zeta_1, \zeta_2, B\}$ ve $\{\zeta_1^*, \zeta_2^*, B^*\}$ olsun. Eğer α ve α^* eğrilerinin B Bishop-2 vektörü ile B^* Bishop-2 vektörü lineer bağımlıysa α^* eğrisine, α eğrisinin *Bertrand-B eş eğrisi*; (α, α^*) eğri ikilisine ise *Bertrand -B çifti* denir [16].

Bu tanımdan yola çıkarak (α, α^*) *Bertrand -B çifti* arasında

$$\alpha^*(s^*) = \alpha(s) + \lambda(s)B(s) \quad (6)$$

eşitliği yazılır [16].

Ayrıca, α eğrisinin Bishop-2 çatısı $\{\zeta_1, \zeta_2, B\}$, α^* eğrisinin Bishop-2 çatısı $\{\zeta_1^*, \zeta_2^*, B^*\}$ olmak üzere bu çatılar arasındaki ilişki

$$\begin{cases} \zeta_1^* = \cos\mu\zeta_1 + \sin\mu\zeta_2 \\ \zeta_2^* = -\sin\mu\zeta_1 + \cos\mu\zeta_2 \end{cases} \quad (7)$$

şeklinde tanımlı olup burada μ, α ve α^* in karşılıklı noktalarında ζ_1 ve ζ_1^* vektörleri arasındaki açıdır [16].

Teorem2.2: E^3 de Bertrand-B eğri çiftinin karşılıklı noktaları arasındaki uzaklık sabittir [16].

Teorem 2.3: E^3 de Bertrand -B eğri çiftinin karşılıklı noktalarında ζ_1, ζ_1^* ve ζ_2, ζ_2^* vektörleri arasındaki açı sabittir [16].

3. Bulgular

$\beta = \beta(s), G(s, t)$ yüzeyi üzerinde $\{\zeta_1, \zeta_2, B\}$ Bishop-2 çatısı ile verilen birim hızlı bir eğri olsun. $\|\beta''(s)\| \neq 0$ olarak alalım. β nın Bertrand-B eş eğrisi olan β^* eğrisinin $G(s, t)$ yüzeyi üzerinde isoasimptotik olma şartları incelenecektir.

β^* eğrisinin Bishop-2 çatısı $\{\zeta_1^*, \zeta_2^*, B^*\}$ olmak üzere $G(s, t)$ yüzeyi,

$$G(s, t) = \beta^*(s) + [p(s, t)\zeta_1^*(s) + q(s, t)\zeta_2^*(s) + r(s, t)B^*(s)] \quad (8)$$

şeklinde yazılır.

β^* , β nın Bertrand-B eş eğrisi olduğundan

$$\beta^* = \beta(s) + \lambda(s)B(s)$$

olup burada λ sıfırdan farklı bir sabittir.

(8) nolu denklemde (7) nolu eşitliğinin kullanılmasıyla yüzey denklemi

$$G(s, t) = \beta(s) + (\lambda(s) + r(s, t))B(s) + (p(s, t)\cos\mu(s) - q(s, t)\sin\mu(s))\zeta_1(s) + (p(s, t)\sin\mu(s) + q(s, t)\cos\mu(s))\zeta_2(s) \quad (9)$$

şeklinde elde edilir. Burada Frenet ve Bishop çatıları arasındaki (3) nolu eşitlik kullanılırsa

$$G(s, t) = \beta(s) + \begin{pmatrix} p(s, t)\sin(\theta - \mu)(s) \\ -q(s, t)\cos(\theta - \mu)(s) \end{pmatrix} T(s) + \begin{pmatrix} p(s, t)\cos(\theta - \mu)(s) \\ +q(s, t)\sin(\theta - \mu)(s) \end{pmatrix} N(s) + (\lambda(s) + r(s, t))B(s) \quad (10)$$

elde edilir.

Şimdi β nın Bertrand-B eş eğrisi olan β^* eğrisinin $G(s, t)$ yüzeyi üzerinde isoasimptotik olma şartlarını inceleyelim:

İlk olarak β^* Bertrand-B eş eğrisinin parametrik olması gerektiğinden, parametrik eğri tanımı gereğince [6],

$t = t_0 = \text{sabit}$ için $G(s, t) = \beta(s)$ olması için

$t_0 \in [K_1, K_2]$ olmak üzere

$$p(s, t_0) = q(s, t_0) \equiv 0, r(s, t_0) = -\lambda, L_1 \leq s \leq L_2$$

olmalıdır.

İkinci olarak, asimptotik teoremine göre [8], β^* eğrisinin $G(s, t)$ yüzeyi üzerinde asimptotik olması için gerekli ve yeterli koşul

$$\frac{\partial n}{\partial s}(s, t_0) \cdot T(s) = 0 \quad (11)$$

olmasıdır. Burada “.” Öklid iç çarpımı olup n ise $G = G(s, t)$ yüzeyinin normal vektörüdür. $G(s, t)$ yüzeyinin normal vektörü

$$n(s, t) = \frac{\partial G(s, t)}{\partial s} \times \frac{\partial G(s, t)}{\partial t}$$

şeklinde tanımlı olup gerekli hesaplamalar yapılarak (4) ve (10) nolu denklemlerin kullanılmasıyla

$$n(s, t_0) = \phi_1(s, t_0)T(s) + \phi_2(s, t_0)N(s) + \phi_3(s, t_0)B(s) \quad (12)$$

elde edilir. Burada

$$\begin{cases} \phi_1(s, t_0) = \lambda\tau \frac{\partial r(s, t_0)}{\partial t} \\ \phi_2(s, t_0) = -\frac{\partial r(s, t_0)}{\partial t} \\ \phi_3(s, t_0) = \frac{\partial p(s, t_0)}{\partial t} \cos(\theta - \mu)(s) + \frac{\partial q(s, t_0)}{\partial t} \sin(\theta - \mu)(s) \\ -\lambda\tau \frac{\partial p(s, t_0)}{\partial t} \sin(\theta - \mu)(s) + \lambda\tau \frac{\partial q(s, t_0)}{\partial t} \cos(\theta - \mu)(s) \end{cases} \quad (13)$$

dır. (11) nolu denklemin kullanılmasıyla

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial s}(s, t_0) \cdot T(s) = 0 &\Leftrightarrow \frac{\partial \phi_1(s, t_0)}{\partial s} - \kappa \phi_1(s, t_0) = 0 \\ &\Leftrightarrow \frac{\partial \phi_1(s, t_0)}{\partial s} + \kappa \frac{\partial r(s, t_0)}{\partial t} = 0 \\ &\Leftrightarrow \frac{\partial r(s, t_0)}{\partial t} (\kappa + \lambda\tau') = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

elde edilir. Burada κ, β eğrisinin eğriliğidir.

$\kappa = \theta'$ olması ve (14) nolu denklemin kullanılmasıyla verilen $\beta(s)$ eğrisinin Bertrand-B eş eğrisinin $G = G(s, t)$ yüzeyi üzerinde asimptotik olması için gerekli ve yeterli koşul

$$\frac{\partial r(s, t_0)}{\partial t} = 0 \text{ ya da } \theta = -\lambda\tau + c \quad (15)$$

olmasıdır. Burada λ ve c reel değerli sabitlerdir.

Böylece aşağıdaki teoremi ifade edebiliriz:

Teorem 3.1: $\beta(s)$, $L_1 \leq s \leq L_2$ aralığında eğriliği sıfırdan farklı bir eğri ve $\beta^*(s)$ $L_1 \leq s \leq L_2$ aralığında $\beta(s)$ nın Bertrand-B eş eğrisi olsun. $\beta^*(s)$ eğrisi yüzey üzerinde isoasimptotiktir ancak ve ancak

$$\begin{cases} p(s, t_0) = q(s, t_0) \equiv 0, r(s, t_0) = -\lambda, \lambda \neq 0 \\ \frac{\partial r(s, t_0)}{\partial t} = 0 \text{ veya } \theta = -\lambda\tau + c, c = \text{sabit} \end{cases} \quad (16)$$

olmasıdır. Burada

$K_1 \leq t, t_0 \leq K_2$ (t_0 sabit) ve θ da β eğrisinin ζ_1 ve N vektörleri arasındaki açıdır.

Böylece (16) nolu şart ile verilen eğrinin Bertrand-B eş eğrisinin G yüzeyi üzerinde hem parametrik hem de asimptotik olması için gerekli ve yeterli şartlar elde edilmiştir. Bu şartları sağlayan yüzeyler ortak Bertrand-B isoasimptotikli yüzeyleri oluşturmaktadır.

Not: Sapma fonksiyonlarının (16) nolu şartı sağlayacak şekilde her farklı seçilişinde ortak Bertrand-B isoasimptotikli yüzey ailesinin bir üyesi elde edilir.

Örnek3.2. Birim hızlı $\beta(s) = (\cos s, \sin s, 0)$ çember eğrisini alalım. $(\kappa(s) = 1, \tau(s) = 0)$ (8) nolu denklemden, $\kappa(s) = \frac{d\theta}{ds} = 1 \Rightarrow \theta(s) = s + c$, $c = \text{sabit}$ dir. Frenet çatısı

$$\begin{aligned} T(s) &= (-\sin s, \cos s, 0) \\ N(s) &= (-\cos s, -\sin s, 0) \\ B(s) &= (0, 0, 1) \end{aligned}$$

şeklinde dir.

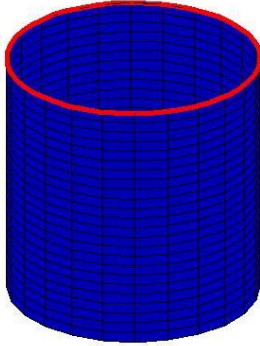
a) Eğer sapma fonksiyonları

$$p(s, t) = q(s, t) \equiv 0, \quad r(s, t) = -\lambda + t^2$$

Şeklinde ve $t_0 = 0$ olarak seçilirse (16) nolu şart sağlanmış olur. Böylece ortak Bertrand-B isoasimptotikli yüzey ailesinin bir üyesi

$$G_1(s, t) = (\cos s, \sin s, t^2)$$

şeklinde elde edilir. Burada $0 \leq s \leq 2\pi$, $0 \leq t \leq 2\pi$ alınarak bu yüzeyin şekli aşağıdaki gibidir:



Şekil 1. Ortak Bertrand-B isoasimptotik eğrili $G_1(s,t)$ yüzeyi

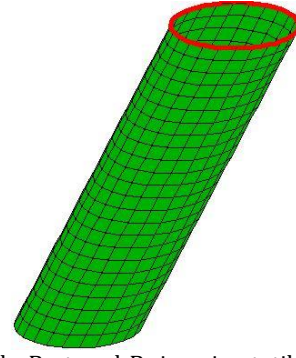
b) Sapma fonksiyonları

$$p(s, t) = q(s, t) = t, \quad r(s, t) = -\lambda + t^2$$

ve $t_0 = 0$ olarak seçilirse (16) nolu şart sağlanmış olur. Böylece, ortak Bertrand-B isoasimptotikli yüzey ailesinin bir başka üyesi

$$G_2(s, t) = (\cos s - t, \sin s - t, t^2)$$

şeklinde olup burada $0 \leq s \leq 2\pi$, $0 \leq t \leq 2\pi$ alınarak bu yüzeyin şekli aşağıdaki gibidir:



Şekil 2. Ortak Bertrand-B isoasimptotik eğrili $G_2(s,t)$ yüzeyi

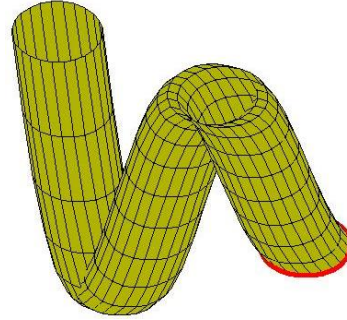
c) Eğer

$$p(s, t) = q(s, t) = t, \quad r(s, t) = -\lambda + tsint$$

ve $t_0 = 0$ olarak seçilirse (16) nolu şart sağlanmış olur. Böylece, ortak Bertrand-B isoasimptotikli yüzey ailesinin bir başka üyesi

$$G_3(s, t) = (\cos s - t, \sin s - t, tsint)$$

şeklinde elde edilir. $0 \leq s \leq 2\pi$, $0 \leq t \leq 2\pi$ alınarak bu yüzeyin şekli aşağıdaki gibidir:



Şekil 3. Ortak Bertrand-B isoasimptotik eğrili $G_3(s,t)$ yüzeyi

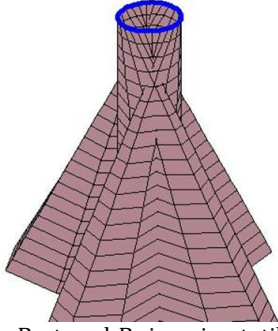
d) Son olarak sapma fonksiyonları

$$\begin{aligned} p(s, t) &= t \sin(2s) \sin(s), \\ q(s, t) &= -t \sin(2s) \cos(s), \\ r(s, t) &= -\lambda + t^2 \end{aligned}$$

ve $t_0 = 0$ olarak seçilirse (16) nolu şart sağlanmış olur. Böylece, ortak Bertrand-B isoasimptotikli yüzey ailesinin bir başka üyesi

$$G_4(s, t) = \begin{pmatrix} \cos s - t \sin(s) \sin(2s), \\ \sin s + t \cos(s) \sin(2s), \\ t \cos(s) \sin(2s) \end{pmatrix}$$

şeklinde olup burada $0 \leq s \leq 2\pi$, $0 \leq t \leq 2\pi$ alınarak bu yüzeyin şekli aşağıdaki gibidir:



Şekil 4. Ortak Bertrand-B isoasimptotik eğrili $G_4(s,t)$ yüzeyi

Örnek 3.3. Aşağıda ifade edilen birim hızlı

$$\beta(s) = (\beta_1(s), \beta_2(s), \beta_3(s))$$

eğrisini alalım.

$$\begin{cases} \beta_1(s) = \frac{25}{306} \sin 9s - \frac{9}{850} \sin 25s \\ \beta_2(s) = -\frac{25}{306} \cos 9s + \frac{9}{850} \cos 25s \\ \beta_3(s) = \frac{15}{136} \sin 8s \end{cases}$$

Gerekli hesaplamalar yapıldığında bu eğrinin eğrilik ve burulması

$$\kappa(s) = -15 \sin(8s), \quad \tau(s) = 15 \cos(8s)$$

şeklinde elde edilir.

(8) nolu eşitliğin kullanılmasıyla

$$\kappa(s) = \frac{d\theta}{ds} = -15 \sin(8s) \Rightarrow \theta(s) = \frac{15}{8} \cos(8s) + c, \quad (c=\text{sabit}) \text{ dır.}$$

$\beta = \beta(s)$ eğrisinin Frenet çattısı aşağıdaki gibidir.

$$T(s) = \begin{pmatrix} \frac{25}{34} \cos(9s) - \frac{9}{34} \cos(25s), \\ \frac{25}{34} \sin(9s) - \frac{9}{34} \sin(25s), \\ \frac{15}{17} \cos(8s) \end{pmatrix},$$

$$N(s) = \begin{pmatrix} \frac{15}{34} \csc(8s)(\sin(9s) - \sin(25s)), \\ -\frac{15}{34} \csc(8s)(\cos(9s) - \cos(25s)), \\ \frac{8}{17} \end{pmatrix},$$

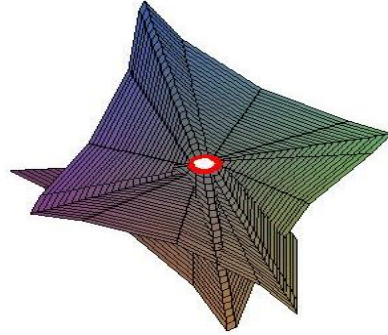
$$B(s) = \begin{pmatrix} \frac{1}{34} (25 \sin(9s) + 9 \sin(25s)), \\ \frac{1}{34} (-25 \cos(9s) - 9 \cos(25s)), \\ -\frac{15}{17} \sin(8s) \end{pmatrix}$$

a) Eğer sapma fonksiyonları

$p(s, t) = q(s, t) = t$, $r(s, t) = -\lambda + t$ ve $t_0 = 0, \lambda = -\frac{1}{8}, c = 0$ olarak seçilirse (16) nolu şart sağlanmış olur. Böylece, ortak Bertrand-B isoasimptotikli yüzey ailesinin bir üyesi

$$G_5(s, t) = \begin{pmatrix} \frac{25}{306} \sin(9s)(1 + 9t) - \frac{9}{850} \sin(25s)(1 + 25t), \\ -\frac{25}{306} \cos(9s)(1 + 9t) + \frac{9}{850} \cos(25s)(1 - 25t), \\ \frac{15}{136} \sin(8s)(1 - 8t) \end{pmatrix}$$

şeklinde elde edilir. $0 \leq s \leq 2\pi$, $0 \leq t \leq 2\pi$ alınarak bu yüzeyin şekli aşağıdaki gibidir.



Şekil 5. Ortak Bertrand-B isoasimptotik eğrili $G_5(s,t)$ yüzeyi

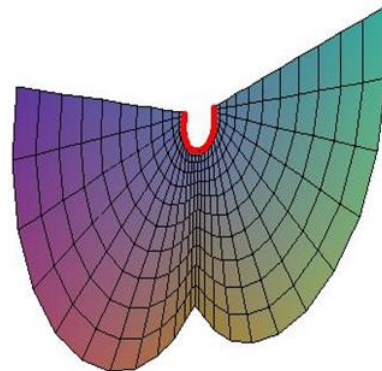
b) Eğer sapma fonksiyonları

$$p(s, t) = q(s, t) \equiv 0, \quad r(s, t) = -\lambda + tsint$$

ve $t_0 = 0$ olarak seçilirse (16) nolu şart sağlanmış olur. Böylece ortak Bertrand-B isoasimptotikli yüzey ailesinin bir başka üyesi

$$G_6(s, t) = \begin{pmatrix} \frac{25}{34} \sin(9s) \left(\frac{1}{9} + tsint \right) + \frac{9}{34} \sin(25s) \left(-\frac{1}{25} + tsint \right), \\ -\frac{25}{34} \cos(9s) \left(\frac{1}{9} + tsint \right) + \frac{9}{34} \cos(25s) \left(\frac{1}{25} - tsint \right), \\ \frac{5}{17} \sin(8s) \left(\frac{1}{8} - 3tsint \right) \end{pmatrix}$$

şeklinde elde edilir. $0 \leq s \leq \pi/8$, $-1 \leq t \leq 1$ alınarak bu yüzeyin şekli aşağıdaki gibidir:



Şekil 6. Ortak Bertrand-B isoasimptotik eğrili $G_6(s,t)$ yüzeyi

c) Eğer sapma fonksiyonları

$$p(s, t) = t \sin\left(\frac{15}{8} \cos(8s)\right),$$

$$q(s, t) = -t \cos\left(\frac{15}{8} \cos(8s)\right), r(s, t) = -\lambda + t$$

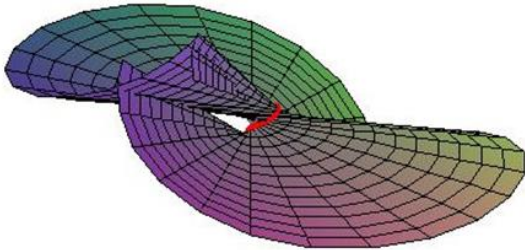
$$\text{ve } t_0 = 0, \lambda = -\frac{1}{8}, c = 0$$

olarak seçilirse (16) nolu şart sağlanmış olur. Böylece, ortak Bertrand-B isoasimptotikli yüzey ailesinin bir başka üyesi

$$G_7(s, t) = \begin{pmatrix} \frac{25}{34} \sin(9s) \left(\frac{1}{9} + t\right) - \frac{9}{34} \sin(25s) \left(\frac{1}{25} + t\right) \\ + \frac{t}{34} (25 \cos(9s) + 9 \sin(25s)), \\ -\frac{25}{34} \cos(9s) \left(\frac{1}{9} + t\right) + \frac{9}{34} \cos(25s) \left(\frac{1}{25} - t\right), \\ + \frac{t}{34} (25 \sin(9s) - 9 \sin(25s)) \\ \frac{15}{17} \sin(8s) \left(\frac{1}{8} - t\right) + \frac{15}{17} t \cos(8s) \end{pmatrix}$$

şeklinde elde edilir.

$-\pi/50 \leq s \leq \pi/9$, $-1 \leq t \leq 1$ alınarak bu yüzeyin şekli aşağıdaki gibidir:



Şekil 7. Ortak Bertrand-B isoasimptotik eğrili $G_7(s,t)$ yüzeyi

4. Tartışma ve Sonuç

Parametrik denklemi ile ifade edilen bir yüzey üzerinde, 3-boyutlu Öklid uzayında verilen bir eğrinin Bertrand-B eş eğrisinden geçen ve bu eğriyi hem parametrik hem de asimptotik (isoasimptotik) eğri kabul eden yüzey ailesinin bulunması problemi incelenerek konu ile ilgili çeşitli örnekler Mapple 12 programı kullanılarak verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar kullanılarak; Bertrand-B eğrilerinin hem Minkowski hem de çeşitli diğer uzaylar örneğin S^3 küresi, H^3 hiperbolik uzayı veya bu uzayların pseudo anlamdaki diğer uzayları ve yüksek boyutlu uzayları için tanımlanması durumunda benzer çalışmalar yapılabilir.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında

uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Bertrand, J. (1850). Mémoire sur la théorie des courbes à double courbure. Journal de Mathématiques Pures et Appliquées, 332-350.
- [2] O'Neill, B. 1966. Elementary Differential Geometry, Academic Press Inc., New York.
- [3] Do Carmo, M. P. 1976. Differential Geometry of Curves and Surfaces, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- [4] Deng, B. 2011. Special Curve Patterns for Freeform Architecture. Ph.D. thesis, Eingereicht an der Technischen Universität Wien.
- [5] Wang, G. J., Tang, K., Tai, C. L. 2004. Parametric representation of a surface pencil with a common spatial geodesic. Computer-Aided Design, 36(5), 447-459.
- [6] Kasap, E., Akyildiz, F. T., Orbay, K., A. 2008. generalization of surfaces family with common spatial geodesic. Applied Mathematics and Computation, 201, 781-789.
- [7] Bayram, E., Güler, F., Kasap, E. 2012. Parametric representation of a surface pencil with a common asymptotic curve. Computer-Aided Design, 44, 637-643.
- [8] Atalay, G. Ş., Kasap, E. 2016. Surfaces family with common Smarandache asymptotic curve according to Bishop frame in Euclidean space. Boletim da Sociedade Paranaense de Matemática, 34(1), 1-16.
- [9] Atalay, G. Ş., Kasap, E. 2016. Surfaces family with common Smarandache asymptotic curve. Boletim da Sociedade Paranaense de Matemática, 34(1), 9-20.
- [10] Atalay, G. Ş. 2018. Surfaces family with a common Mannheim asymptotic curve. Journal of Applied Mathematics and Computation, 2(4), 143-154.
- [11] Bishop, R. L. 1975. There is more than one way to Frame a curve. The American Mathematical Monthly, 82(3), 246.
- [12] Karacan, M. K., Bükçü, B. 2008. Bishop frame of the timelike curve in Minkowski 3-space. Süleyman Demirel University Faculty of Arts and Sciences Journal of Science, 3(1), 80-90.
- [13] Cetin, M., Tunçer, Y., Karacan, M. K. 2014. Smarandache curves according to Bishop frame in Euclidean space. Infinite Study, 20(2), 50-56.
- [14] Ayvacı, K. H. 2019. Ortak Mannheim-B İsogeodezikli ve İsoasimptotikli Yüzey Ailesi.

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

- [15] Yılmaz, S., Turgut, M. 2010. A new version of Bishop frame and an application to spherical images. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 371(2), 764.
- [16] Yerlikaya, F., Karaahmetoğlu, S., Aydemir, İ.

2016. On the bertrand B-PairCurve in 3-dimensional Euclidean space. *Journal of Science and Arts*, 3(36), 215-224.

- [17] Masal, M., Azak, A. Z. 2017. Bertrand curves and Bishop frame in the 3-dimensional Euclidean space. *Sakarya University Journal of Science*, 21(6), 1140-1145.

A Novel Adaptive OFO-OFDM Modulation for Visible Light Communication

Augustus E. IBHAZE¹, Frederick O. EDEKO², Patience E. ORUKPE³

¹Department of Electrical and Electronics Engineering, University of Lagos, Lagos, 100213, Nigeria

^{2,3}Department of Electrical/Electronic Engineering, University of Benin, Benin City, 300283, Nigeria

(Alınış / Received: 25.10.2020, Kabul / Accepted: 24.05.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Keywords

Demodulation,
Intensity Modulation,
Modulation,
OFDM,
Optical Modulation,
Visible Light Communication

Abstract: Radio frequency techniques have been deployed in the past time for wireless communication and following its spectral crunch and limited throughput, the visible light spectrum with enormously large bandwidth and potentials for high throughput is being investigated in this work. This study is aimed at investigating and modeling a signal conditioning scheme in the visible light spectrum in view of enhancing the throughput of the network. To effectively enhance communication throughput, a possible solution is to deploy multicarrier techniques. In this work, an adaptive Optimized Flipped Optical (OFO) OFDM is proposed for improved throughput using Lagrange Multiplier and Broyden Fletcher Goldfarb Shanno Algorithm (BFGSA). The Lagrange Multiplier technique was used to formulate the model for the optimization of the throughput constrained by the bit error rate (BER) and the total subcarrier transmit power whereas the BFGSA was used for the estimation of the approximation to the Hessian matrix for the computation of the optimal throughput value. Results showed improved spectral efficiency in favor of the proposed algorithm when compared with the conventional schemes. Further validations revealed the performance superiority of the proposed algorithm when compared with Castel, Wyglinski and Bedeer algorithms under comparable operating conditions for a given average signal to noise ratio (SNR).

Görünür Işık İletişimi için Yeni Bir Adaptif OFO-OFDM Modülasyonu

Keywords

Demodülasyon,
Yoğunluk Modülasyonu,
Modülasyon,
OFDM,
Optik Modülasyon,
Görünür Işık İletişimi

Özet: Radyo frekansı teknikleri Geçmişte kablosuz iletişim için konuşlandırılmış ve spektral sıkıntısını ve sınırlı iş hacmini takiben, son derece büyük bant genişliğine sahip görünür ışık spektrumu ve yüksek verimlilik potansiyeli bu çalışmada araştırılmaktadır. Bu çalışma, ağın verimini artırmak için görünür ışık spektrumunda bir sinyal koşullandırma şemasını araştırmayı ve modellemeyi amaçlamaktadır. İletişim verimini etkili bir şekilde artırmak için olası bir çözüm, çoklu taşıyıcı tekniklerini kullanmaktır. Bu çalışmada, Lagrange Multiplier ve Broyden Fletcher Goldfarb Shanno Algorithm (BFGSA) kullanılarak geliştirilmiş verim için uyarlanabilir bir Optimize Edilmiş Ters Optik (OFO) OFDM önerilmiştir. Lagrange Çarpanı tekniği, bit hata oranı (BER) ve toplam alt taşıyıcı iletim gücü ile sınırlandırılan verimin optimizasyonu için modeli formüle etmek için kullanılırken, BFGSA, aşağıdaki hesaplamalar için Hessian matrisine yaklaşımın tahmini için kullanılmıştır. Sonuçlar, geleneksel şemalarla karşılaştırıldığında önerilen algoritmanın lehine gelişmiş spektral verimlilik gösterdi. Diğer doğrulamalar, belirli bir ortalama sinyal-gürültü oranı (SNR) için karşılaştırılabilir çalışma koşulları altında Castel, Wyglinski ve Bedeer algoritmalarıyla karşılaştırıldığında önerilen algoritmanın performans üstünlüğünü ortaya koydu.

1. Introduction

Wireless communication has become the mainstay for global integration across diverse metrics of technology, economies, governance and institutions

to mention a few. With the advent of technology revolution alongside global population density, the existing radio frequency spectrum is encumbered by spectral congestion and overutilization and as such demands the integration of alternative spectrum for

*Corresponding author: eibhaze@unilag.edu.ng

seamless wireless communication coverage and capacity. As demand for wireless communication services increase, the need to deploy high speed wireless communication infrastructure becomes necessary. With a quick overview of the existing communication technologies, first generation technology could only achieve 2.4kbps data rate [1] in comparison with the fourth generation technology with a data rate of 30Mbps [2]. In view of the rising demand of the present data hungry society, fifth generation technology has been proposed to achieve at least 1Gbps [3]. In order to make the ecosystem a more amiable place with effective and efficient communication infrastructure for seamless integration, this research undertaking is therefore dosed with the motive of investigating a possible solution for high data rate integration within the wireless communication framework.

Visible light frequency spectrum can serve as a complementary band to the over utilized, congested and consequently exhausted radio frequency spectrum to serve as a means to capacity upgrade of the existing wireless communication network. The spectrum is characterized by large frequency bandwidth spanning the range of 430THz to 790THz of the electromagnetic wave spectrum and as such has the potentials for high throughput transmission [4]. Despite these merits, the nature of the frequency band requires some level of ingenuity in signal processing as techniques suitable for radio frequency design do not apply directly. This is so because visible light signals have to be intensity modulated on transmission and directly detected on reception thereby placing a limit on signal processing. This limit is partly surmounted by achieving a nonnegative real valued unipolar signal contrary to the complex valued bipolar signal processed for radio frequency spectrum applications [4].

In order to achieve high throughput/data rates, single carrier modulation schemes in time past were not able to mitigate the frequency selective related problem of the transmission process [5] which arises from the highly dispersive and multipath driven wireless channel. This made the Orthogonal Frequency Division Multiplexing (OFDM) technique ideal for mitigating frequency selectivity [6, 7] while improving transmission data rate through diverse multicarrier and spatial diversity techniques [9, 10] whereas single carrier systems deployed the use of equalizers [8]. In recent past, single carrier with frequency domain equalization (SC-FDE) has been investigated to have similar properties with OFDM as it eliminates the high peak-to-average power ratio (PAPR) associated with OFDM [11, 12]. Although, these modulation schemes have been well developed for radio frequency applications, the limited bandwidth of the radio frequency spectrum has placed a limit on the data rate achievable within its domain and as such alternative frequency bands such

as the visible light frequency spectrum is now being investigated. Coupled with the inherent larger bandwidth property of the visible light spectrum is the capability for higher data rate by adapting the well-developed radio frequency techniques for visible light communication (VLC) deployment. A fundamental challenge in processing signals at visible light spectrum is the fact that the signal has to be real valued and unipolar as opposed to radio frequency signals that are complex and bipolar. This property of the signal therefore requires some level of ingenuity in processing and channel estimations since existing ideologies do not apply directly. To combine the functionality of alternate frequency band such as visible light spectrum and the well-developed/congested radio frequency band for improved data rates, signal transmission at visible light spectrum, a critical factor in OFDM applications has to be considered [13, 14] while developing high performance channel models for high throughput.

Multicarrier scheme has been investigated by [15, 16, 17, 18, 19] for improved user experience in terms of spectral efficiency, power efficiency and higher throughput. In comparison with its single carrier counterpart, OFDM is able to eliminate inter symbol interference (ISI) and inter carrier interference (ICI) via the implementation of guard time between adjacent symbols and ensuring orthogonality of the subcarriers respectively. Since spectral wastage alongside channel impairments arising from the dispersive effect of the communication pathway, form major challenge in single carrier technique adoption, multicarrier technique with orthogonal frequency division multiplexing (OFDM) is proposed to resolve some of these challenges while imposing new ones. It is to be noted that the traditional single carrier techniques [20] optimized either with frequency domain linear equalization [21] or decision feedback equalization [22] could provide comparable performance estimate with multicarrier techniques such as OFDM at low SNR whereas at high SNR, there is a tradeoff between performance, design complexity, signal processing and propagation scenario. In terms of achievable higher data rates, despite performance comparability under channel loading conditions, OFDM technique has shown optimum performance relative to increasing SNR [23] having bottlenecks in high PAPR and consequent nonlinearity effect of the transmitter front-end. These bottlenecks lead to high bit error rates and performance degradation in radio frequency applications. While this supposition has been an academic and industrial problem under research investigation for quite some time, the adoption of multicarrier techniques with OFDM in VLC leads to the direct adoption of these problems. The major consideration now follows directly from measures required for the adaptation of multicarrier schemes in VLC owing to the peculiarity of the processed signal, (that is, requiring intensity modulation and

direct detection) for high throughput under increasing SNR and low bit error rates.

OFDM application is such that the transmission ideology is based on the division of the given bandwidth into N subcarriers modulated in the frequency domain by inverse Fast Fourier Transform (IFFT). If the given N subcarriers are assigned in a single OFDM block, the transmitted serial bit sequence is first converted to parallel bit sequence and then mapped to a fraction of the N subcarriers depending on the modulation format. The modulated OFDM block is then reconstructed in such a way that part of the modulated subcarriers are used to convey the information symbol, whereas some are set to zero to avoid complex harmonics and dc components being degrading signal components while others are used to impose Hermitian symmetry which equips the transmitter with the capability to generate time domain real valued signals for VLC applications. After IFFT operation on the modulated signal, guard time (cyclic prefix) is introduced between symbols to help eliminate ISI while maintaining subcarrier orthogonality. This is done before reconverting the parallel bit sequence to serial combination. The eventual bit sequence is then fed into a digital-to-analog converter which results in a bipolar electrical signal lacking the fundamental property of initiating intensity modulation required to drive the LED transmitter [24].

To adapt these salient features of OFDM modulation in visible light applications, the bipolar signal has to be converted to unipolar signal to enable intensity modulation [4]. This particular supposition has become a research problem as means to achieve the OFDM unipolar signal without sacrificing the ultimate performance is currently being investigated. According to [25], a direct current (DC) bias was added to the bipolar OFDM signal to generate a unipolar OFDM signal. In the proposition, the negative peaks of the biased signals were clipped to zero to achieve the unipolar signal for intensity modulation. The resulting direct current optical (DCO) OFDM was quite spectrally efficient, built with minimal design complexity but was lacking in power efficiency. This loss in power efficiency was attributed to the fact that higher DC bias was required to clip the negative amplitudes to zero thereby placing a limit on the achievable DCO-OFDM performance due to clipping distortion.

Attempts to improve on the optical OFDM performance led to modifications of the DCO-OFDM in [26] where the authors proposed a power efficient OFDM scheme. In this case, the OFDM signal was clipped at zero without need for direct current bias. Hence, data was conveyed using odd subcarriers alone while sacrificing the even subcarriers to cater for clipping distortion. This idea was borne from the fact that the two-half cycles of the samples have equivalent amplitude with opposite polarity so that

suppressing one-half will have no negative impact on the transmitted data. This asymmetrically clipped optical (ACO) OFDM achieved improved power efficiency at the expense of spectral wastage since half of the subcarriers were clipped to cater for clipping distortion. Hence, ACO OFDM could achieve half DCO OFDM spectral efficiency.

In the work of [27], unipolar (U) OFDM was proposed. The authors combined the two-halves of the OFDM samples to generate the unipolar signal. Rather than suppress a part of the samples as in the case of ACO OFDM, the sample with opposite polarity was flipped to achieve unipolar signal. This operation resulted in the extension of the OFDM block length making it twice as large. This enabled the transmission of the negative peaks thereby eliminating the need for clipping. The U-OFDM or Flip OFDM was able to achieve improved power efficiency at the expense of spectral efficiency. The achievable spectral efficiency is half of DCO OFDM efficiency since the OFDM block length is twice as large in the case of Flip-OFDM. The tradeoff between spectral efficiency and power efficiency leads to either performance enhancement or degradation in relation to SNR and BER performance which has led to the need for further investigation being carried out in this work. This research work will proffer solution to the identified shortcomings discussed in these related works of VLC systems by developing an optimized FLIP scheme for improved spectral and power efficiency. The optimization of the preferred conventional optical scheme (FLIP) is so achieved by defining its objective function which is the transmission rate subject to the transmission power and the channel effect on the transmitted bits (bit error rate). The adaptation of the transmission rate relative to the transmission power and BER results in a dynamic scheme that guarantees improved throughput at increasing average signal-to-noise ratio. The remaining part of this article is organized as follows: Section 2 presents the mathematical models depicting the relationship between BER and SNR of the conventional signal conditioning schemes whereas Section 3 provides the modeling of the proposed adaptive signal conditioning scheme. Section 4 presents the results and validation of the findings with the conclusion drawn in Section 5.

2. Method

Following the deductions made in the literature relative to the conventional DCO-OFDM, ACO-OFDM and FLIP-OFDM, it is therefore logical to seek measures for improving upon the BER and spectral performances of the FLIP scheme since it surpasses the DCO and ACO schemes [28, 29]. In view of the important parameters of the optical OFDM scheme; transmit power, throughput, bit error rate and signal to noise ratio, it is imperative to optimize the scheme such that the throughput is maximized at low

transmit power. This therefore leads to the formulation of an optimization problem of maximizing the throughput while adaptively minimizing the transmit power subject to the degrading effects of the noisy channel resulting in BER. Since higher transmit power could lead to power inefficiency, transmitting at lower power will further improve upon the overall system performance. Hence, defining the power threshold for individual subcarrier will again constrain the objective function of the optimization problem in achieving a suitable solution. In contrast to the conventional modulation schemes (DCO-, ACO-, and FLIP-), adaptive modulation schemes provides parameters that can be modified relative to the fading channel; some of which are the data rate (throughput), transmit power, constellation size and symbol rate among others [30]. The fundamental query that therefore arises is to which of the parameters should be adapted for improved performance. Considering the trend in data usage and the growing data rate requirement, the need to optimize the effective throughput (data rate) has become paramount. The transmission parameters that can be optimized include the transmission data rate (throughput), power and bit error rate. The transmission parameters so identified includes the individual subcarrier throughput $b_{\gamma,FLIP}$ as defined in the objective function, the individual subcarrier transmit power $P_{\gamma,FLIP}$ as defined in the power constraint and the bit error rate (BER) which is a function of the channel impact on the transmission process. For the sake of optimization/adaptation, the initial (input) parameters were defined in Equation (1) while the aftermath of the optimization process engendered the output throughput as $b_{\gamma,final}$.

To derive the optimal transmission rate, power and BER adaptation that will maximize the throughput of the FLIP scheme subject to the average BER and power constraint, the objective function to be optimized is defined as:

Maximize:

$$b_{thru} = \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP}$$

subject to:

$$BER_{ave} = \frac{\sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP} BER_{\gamma,FLIP}}{\sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP}} \leq BER_{thres}$$

and

$$P_T = \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} P_{\gamma,FLIP} \leq P_{thres} \quad (1)$$

where b_{thru} is the throughput, $b_{\gamma,FLIP}$ is the individual subcarrier throughput, γ is the subcarrier index ($1 \leq \gamma \leq N/2 - 1$), $N/2 - 1$ is the total number of subcarriers available for information bit transmission, BER_{ave} is average BER, $BER_{\gamma,FLIP}$ is the BER contribution of individual subcarrier, BER_{thres} is the defined threshold BER value, P_T is the total transmit power, $P_{\gamma,FLIP}$ is the power required to

transmit information bits over a given γ subcarrier and P_{thres} is the defined threshold total transmit power.

For high throughput applications, the fixed order of MQAM signal conditioning techniques have been severally deployed for OFDM implementation as attested to in the literature [24, 31, 32, 33]. As such, for ease of validation, MQAM signal conditioning techniques will be investigated for adaptive signal conditioning in the visible light frequency spectrum in this research undertaking. An approximation to the BER of the MQAM with respect to the power distribution of the individual subcarrier index γ is given by [34, 35]:

$$BER_{\gamma,FLIP} \approx 0.2 \exp\left(-1.6 \frac{P_{\gamma,FLIP}}{2^{b_{\gamma,FLIP}-1}} \xi_{\gamma}\right) \quad (2)$$

where ξ_{γ} is the channel-to-noise ratio defined in terms of the ratio of the square of the channel gain per subcarrier H_{γ} to the variance σ_{γ}^2 of the additive white Gaussian noise (AWGN) for a sufficiently large number of subcarriers N , given by:

$$\xi_{\gamma} = \frac{|H_{\gamma}|^2}{\sigma_{\gamma}^2} \quad (3)$$

where $|H_{\gamma}|^2$ is a measure of signal attenuation with respect to transmitter - receiver separation distance accounting for the pathloss.

By combining (1) and (2), we obtain:

Maximize:

$$b_{thru} = \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP}$$

subject to:

$$BER_{ave} = \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP} BER_{\gamma,FLIP} \leq BER_{thres} \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP}$$

and

$$P_T = \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} P_{\gamma,FLIP} \leq P_{thres} \quad (4)$$

such that:

Maximize:

$$b_{thru} = \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP}$$

subject to:

$$BER_{ave} = 0.2 \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP} \exp\left(-1.6 \frac{P_{\gamma,FLIP}}{2^{b_{\gamma,FLIP}-1}} \xi_{\gamma}\right) - BER_{thres} \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP} \leq 0$$

and

$$P_T = \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} P_{\gamma,FLIP} - P_{thres} \leq 0 \quad (5)$$

For ease of analysis, (5) can be rewritten as:

$$\begin{aligned} \text{Maximize } F(\mathbf{b}) &= \tau \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP} \\ \text{subject to } c_i(\mathbf{b}, \mathbf{p}) &\leq 0 \quad \forall \quad 1 \leq i \leq 2 \end{aligned} \quad (6)$$

where $F(\mathbf{b})$ is the objective function defining the throughput such that $\mathbf{b} = [b_1, b_2, \dots, b_{N/2-1}]^T$ describes the bit vector distribution, τ is a constant whose value defines the relevance of the objective function normalized to $\tau = 1$, $c_i(\mathbf{b}, \mathbf{p})$ defines the linear combination of the constraints and i defines the total number of constraints imposed on the objective function such that:

$$c_i(\mathbf{b}, \mathbf{p}) = \begin{cases} 0.2 \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP} \exp\left(-1.6 \frac{P_{\gamma,FLIP}}{2^{b_{\gamma,FLIP}-1}} \xi_{\gamma}\right) - \\ BER_{thres} \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP} \leq 0 \quad \forall i = 1 \\ \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} P_{\gamma,FLIP} - P_{thres} \leq 0 \quad \forall i = 2 \end{cases} \quad (7)$$

Hence, the problem of (6) can be solved by Lagrange multiplier such that the relationship between the gradient of the objective function and the gradient of the constraints is drawn by the introduction of the Lagrange multiplier λ such that:

$$\nabla F(\mathbf{b}) = \lambda \nabla c_i(\mathbf{b}, \mathbf{p}) \quad (8)$$

where $\lambda = [\lambda_i]^T \forall 1 \leq i \leq 2$ is the Lagrange multiplier vector

The implication of the Lagrange multiplier is such that it defines the stationary point at which the objective function and the constraints are tangent to each other such that their respective gradient vectors are parallel to each other. Since setting the gradient of a given function to zero enables the realization of its maximum or minimum value and being that the gradient of the objective function may not necessarily be equal to the gradient of the constraints, the Lagrange multiplier is therefore imposed to enforce equality.

Considering (6), the inequality constraints are converted to equality constraints by introducing nonnegative slack variable, $S_i^2 \forall 1 \leq i \leq 2$ [36], so that:

$$C_i(\mathbf{b}, \mathbf{p}, \mathbf{s}) = c_i(\mathbf{b}, \mathbf{p}) + S_i^2 = 0 \quad \forall 1 \leq i \leq 2 \quad (9)$$

where $\mathbf{s} = [S_i^2]^T \forall 1 \leq i \leq 2$ is the slack variable vector.

Equation (8) can be rewritten as:

$$\nabla F(\mathbf{b}) = \lambda \nabla C_i(\mathbf{b}, \mathbf{p}, \mathbf{s}) \quad (10)$$

The Lagrangian function \mathcal{L} follows directly from (10) as:

$$\mathcal{L}(\mathbf{b}, \mathbf{p}, \mathbf{s}, \lambda) = F(\mathbf{b}) - \lambda C_i(\mathbf{b}, \mathbf{p}, \mathbf{s}) \quad (11)$$

By combining (6), (7) and (11), the Lagrangian function required to maximize the throughput is derived:

$$\mathcal{L}(\mathbf{b}, \mathbf{p}, \mathbf{s}, \lambda) = \tau \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP} - \lambda_1 \left[0.2 \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP} \exp\left(-1.6 \frac{P_{\gamma,FLIP}}{2^{b_{\gamma,FLIP}-1}} \xi_{\gamma}\right) - BER_{thres} \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP} + S_1^2 \right] - \lambda_2 \left[\sum_{\gamma=1}^{N/2-1} P_{\gamma,FLIP} - P_{thres} + S_2^2 \right] \quad (12)$$

The stationary point can be obtained by equating the gradient of the Lagrangian function to zero. That is, $\nabla \mathcal{L}(\mathbf{b}, \mathbf{p}, \mathbf{s}, \lambda) = 0$, which is given by:

$$\nabla \mathcal{L}(\mathbf{b}, \mathbf{p}, \mathbf{s}, \lambda) = 0 \quad (13)$$

Such that:

$$\nabla \mathcal{L}(\mathbf{b}) = \tau - \lambda_1 \left[0.2 \exp\left(\frac{-1.6 P_{\gamma,FLIP} \xi_{\gamma}}{2^{b_{\gamma,FLIP}-1}}\right) + 0.32 \log_e 2 \frac{P_{\gamma,FLIP} \xi_{\gamma} b_{\gamma,FLIP} 2^{b_{\gamma,FLIP}}}{(2^{b_{\gamma,FLIP}-1})^2} \exp\left(\frac{-1.6 P_{\gamma,FLIP} \xi_{\gamma}}{2^{b_{\gamma,FLIP}-1}}\right) - BER_{thres} \right] = 0 \quad (14a)$$

$$\nabla \mathcal{L}(\mathbf{p}) = \lambda_1 \left[\frac{0.32 \xi_{\gamma} \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP}}{2^{b_{\gamma,FLIP}-1}} \exp\left(\frac{-1.6 P_{\gamma,FLIP} \xi_{\gamma}}{2^{b_{\gamma,FLIP}-1}}\right) \right] - \lambda_2 = 0 \quad (14b)$$

$$\nabla \mathcal{L}(\lambda_1) = -0.2 \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP} \exp\left(-1.6 \frac{P_{\gamma,FLIP}}{2^{b_{\gamma,FLIP}-1}} \xi_{\gamma}\right) + BER_{thres} \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP} - S_1^2 = 0 \quad (14c)$$

$$\nabla \mathcal{L}(\lambda_2) = -\sum_{\gamma=1}^{N/2-1} P_{\gamma,FLIP} + P_{thres} - S_2^2 = 0 \quad (14d)$$

$$\nabla \mathcal{L}(\mathbf{s}_1) = -2S_1 \lambda_1 = 0 \quad (14e)$$

$$\nabla \mathcal{L}(\mathbf{s}_2) = -2S_2 \lambda_2 = 0 \quad (14f)$$

Based on the fact that the maximization of a function $F(\mathbf{b})$ is equivalent to the minimization of the function $-F(\mathbf{b})$ [37], the optimization problem in (6) can then be reformulated as:

$$\text{Minimize}_{b_{\gamma,FLIP}} F(\mathbf{b}) = -\tau \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP} \quad \text{subject to } c_i(\mathbf{b}, \mathbf{p}) \leq 0 \quad \forall 1 \leq i \leq 2 \quad (15)$$

such that the gradient of the Lagrangian function becomes:

$$\nabla \mathcal{L}(\mathbf{b}) = -\tau + \lambda_1 \left[0.2 \exp\left(\frac{-1.6 P_{\gamma,FLIP} \xi_{\gamma}}{2^{b_{\gamma,FLIP}-1}}\right) + 0.32 \log_e 2 \frac{P_{\gamma,FLIP} \xi_{\gamma} b_{\gamma,FLIP} 2^{b_{\gamma,FLIP}}}{(2^{b_{\gamma,FLIP}-1})^2} \exp\left(\frac{-1.6 P_{\gamma,FLIP} \xi_{\gamma}}{2^{b_{\gamma,FLIP}-1}}\right) - BER_{thres} \right] = 0 \quad (16a)$$

$$\nabla \mathcal{L}(\mathbf{p}) = -\lambda_1 \left[\frac{0.32 \xi_{\gamma} \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP}}{2^{b_{\gamma,FLIP}-1}} \exp\left(\frac{-1.6 P_{\gamma,FLIP} \xi_{\gamma}}{2^{b_{\gamma,FLIP}-1}}\right) \right] + \lambda_2 = 0 \quad (16b)$$

$$\nabla \mathcal{L}(\lambda_1) = 0.2 \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP} \exp\left(-1.6 \frac{P_{\gamma,FLIP}}{2^{b_{\gamma,FLIP}-1}} \xi_{\gamma}\right) - BER_{thres} \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} b_{\gamma,FLIP} + S_1^2 = 0 \quad (16c)$$

$$\nabla \mathcal{L}(\lambda_2) = \sum_{\gamma=1}^{N/2-1} P_{\gamma,FLIP} - P_{thres} + S_2^2 = 0 \quad (16d)$$

$$\nabla \mathcal{L}(s_1) = 2S_1 \lambda_1 = 0 \quad (16e)$$

$$\nabla \mathcal{L}(s_2) = 2S_2 \lambda_2 = 0 \quad (16f)$$

The gradient of the function in (16) provides a system of equations $f(\omega_j)$ with ω_j unknowns where $\omega_j = [\mathbf{b}, \mathbf{p}, \mathbf{s}, \boldsymbol{\lambda}]$ and j order of equations. Such that, $S_1 = \lambda_1 = 0$ and $S_2 = \lambda_2 = 0$. By way of extension, application of these derived parameters $\{S_i = \lambda_i = 0 \ \forall 1 \leq i \leq 2\}$ in the system of equations derived in (16) will result in an undetermined system having no unique solution. Hence, the system of equations in (16) cannot be solved analytically. Therefore, unconstrained optimization techniques (numerical approach) will be attempted to arrive at a unique solution.

Since the first order derivative test being the gradient of the Lagrangian function determines the stationary point (slope of the tangent), the maximum change of the value of the given function usually lies along the direction of the gradient. The gradient therefore provides sufficient details to locate the maximum value of the Lagrangian function. Since the search direction along the gradient of a function in a constrained optimization problem could lead to an infeasible region, to identify the point that coincides exactly with the optimal value, a second order derivative test could be conducted which in essence results in the Hessian Matrix such that the derivative test of an unconstrained formulation applies [38, 39]. In relation to the formulation modified in (15), the Hessian Matrix is given as;

$$[H] = \nabla^2 \mathcal{L}(\mathbf{b}, \mathbf{p}, \mathbf{s}, \boldsymbol{\lambda}) \quad (17)$$

Since the derivative test converts the constrained optimization problem into a form in which unconstrained optimization techniques could be applied, the Hessian Matrix could be estimated by using any of the known unconstrained techniques for quick convergence. The various unconstrained techniques in the literature are the steepest descent, Newton, Levenberg–Marquardt, Davidon-Fletcher-Powell (DFP) and Broyden–Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), [35, 38, 40]. Although the steepest decent approach converges when ω is quite far from its optimal solution ω_{opt} , the Newton technique performs optimally when ω is closest to ω_{opt} . Levenberg–Marquardt is a hybrid technique combining the features of steepest decent and Newton approach but shows some level of sluggishness in converging to its optimum value ω_{opt} . Whereas Davidon Fletcher Powell technique

converges to the inverse Hessian matrix, the Broyden–Fletcher Goldfarb Shanno converges to the Hessian matrix with less error [40]. It therefore suffices to adopt BFGS to obtain the maximization of the throughput since it will converge at the Hessian matrix already derived in (17) with improved accuracy. This algorithm has been carefully chosen as no known literature at the time of this study had adopted same for similar studies.

The BFGS method utilizes an optimal step length component α_j to control the search direction in each iteration j , depending on the nearness to the optimal value ω_{opt} . Iteration starts with an initial point ω_o and initial step size h_o for which a series of ω_j points $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots$ that converges towards a solution ω_o are obtained. At iteration j , the design vector can be formulated as:

$$\omega_{j+1} = \omega_j + h_j \quad (18)$$

where h_j is a function of the control and search direction parameters defined by BFGS technique as:

$$h_j = \alpha_j y_j \quad (19)$$

$$y_j = -[A_j]^{-1} \nabla f(\omega_j) \quad (20)$$

where y_j is the search direction component, $[A_j]$ is an approximation of the inverse Hessian matrix $[H]^{-1}$ and $\nabla f(\omega_j)$ is the gradient of the function.

The approximation to the Hessian matrix is further computed by [40]:

$$[A_{j+1}] = [A_j] + \left(1 + \frac{v_j^T [A_j] v_j}{e_j^T v_j}\right) \frac{e_j e_j^T}{e_j^T v_j} - \frac{e_j v_j^T [A_j]}{e_j^T v_j} - \frac{[A_j] v_j e_j^T}{e_j^T v_j} \quad (21)$$

where $e_j = \omega_{j+1} - \omega_j = \alpha_j y_j$

and

$$v_j = \nabla f_{j+1} - \nabla f_j = \nabla f(\omega_{j+1}) - \nabla f(\omega_j) \quad (22)$$

The proposed algorithm for throughput optimization employs the system of equations $f(\omega_j)$ derived from (16). The value of $f(\omega_o)$ is computed given the initial values of ω_o and h_o in relation to (18) and (19) such that $\omega_1 = \omega_o + h_o$ and the process is repeated till it converges to the optimal solution ω_{opt} . The optimal value ω_{opt} converges at iteration j when $|f(\omega_{j+1}) - f(\omega_j)|$ and $\|\nabla f(\omega_j)\|$ are less than the tolerance errors ϵ_1 (tolerance of the function from previous iteration) and ϵ_2 (tolerance on the gradient value) respectively. To prevent an infinite loop of iterations, the maximum allowable number of iteration is set to j_{max} such that the iteration stops if it does not converge to optimum value at $j = j_{max}$.

Table 1. Proposed OFO-OFDM Algorithm for High Capacity Throughput Data Transmission

```

1: INPUT The AWGN variance  $\sigma_\gamma^2$ , channel gain per
subcarrier  $\gamma$ , ( $H_\gamma$ ), BER threshold value  $BER_{thres}$ ,
total transmit power threshold value  $P_{thres}$ ,
weighting factor  $\tau$ , optimal step length  $\alpha_j$  with
threshold set at  $v_1 \forall 0 < \alpha_j < 1$  and  $v_2 \forall \alpha_j > 1$ ,
the tolerance of the function from previous iteration
 $\epsilon_1$ , the tolerance on the gradient value  $\epsilon_2$  and  $j_{max}$  is
the allowed number of iteration.
2: Set-the number of iteration to  $j = 0$ .
3: Select  $\omega_0$  as the-initial-solution and  $\alpha_0$  as the-initial
optimal step length.
4: while  $|f(\omega_{j+1}) - f(\omega_j)| > \epsilon_1$  or  $\|\nabla f(\omega_j)\| > \epsilon_2$ 
and  $j < j_{max}$  do
5:    $j = j + 1$ 
6:    $y_j = -[A_j]^{-1} \nabla f(\omega_j)$ 
7:    $h_j = \alpha_j y_j$ 
8:    $\omega_{opt} = \omega_j + h_j$ 
9:   if  $\alpha_j == v_1$  then
10:     $\omega_{j+1} = \omega_{opt}$ 
11:  else
12:     $\alpha_j == v_2$  then
13:     $[A_{j+1}] = [A_j] + \left(1 + \frac{v_j^T [A_j] v_j}{e_j v_j}\right) \frac{e_j e_j^T}{e_j^T v_j} - \frac{e_j v_j^T [A_j]}{e_j^T v_j} - \frac{[A_j] v_j e_j^T}{e_j^T v_j}$ 
14:     $e_j = W_{j+1} - W_j = \alpha_j y_j$ 
15:     $v_j = \nabla f_{j+1} - \nabla f_j = \nabla f(\omega_{j+1}) - \nabla f(\omega_j)$ 
16:    then goto step 6
17:    else goto step 20
18:  end-if
19: end-while
20: Since  $\omega = [\mathbf{b}, \mathbf{p}, \mathbf{s}, \lambda]$ , compute  $b_{opt}$  corresponding
to  $\omega_{opt}$ 
21: for  $\gamma = 1, 2, \dots, N/2 - 1$  do
22:   if  $b_{\gamma, opt} \geq b_{FLIP}$  then
23:     $b_{\gamma, final} = [b_{\gamma, opt}]$ 
24:   else
25:     $b_{\gamma, final} = 0$ 
26:   end if
27: end for
28: OUTPUT  $b_{\gamma, final}, \gamma = 1, 2, \dots, N/2 - 1$ 

```

Hence, the process could be reinitiated and once the optimal value is attained at ω_{opt} , the optimized throughput $b_{\gamma, opt}$ is obtained. For the purpose of sign convention, the proposed scheme is referenced as Optimized Flipped Optical (OFO) OFDM scheme and the algorithm is presented in Table 1. The multicarrier scheme considered is an optical-OFDM system with total number of $N=1024$ subcarriers. The transmit signal x is modelled as a Gaussian distribution with zero mean based on the central limit theorem as stipulated by [25], given that the transmitted time-domain samples will be approximately equivalent to a Gaussian distribution when the total number of subcarriers is sufficiently large, for $N \geq 64$, and variance σ^2 with electrical and optical powers of $E(x^2)$ and $E(x)$ respectively. The channel impulse response and the power delay profile are derived from [35, 41] and the modulations (4QAM, 16QAM, 64QAM and 256QAM) supported by

wideband standard [42] are adapted for the purpose of validation of the BER performance. The conventional multicarrier schemes as well as the proposed algorithm's simulation parameters are derived directly from the model's formulations. The threshold BER is set to 10^{-4} and threshold Power to $0.1mW$ so as to constrain the performance of the proposed scheme relative to maximizing the throughput and to also align with standardization and best practices [43]. The BFGS algorithm parameters are defined as: $v_1 = 0.5$, $v_2 = 1$, $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 10^{-6}$ and $j_{max} = 10^2$.

3. Results

The proposed high throughput signal conditioning scheme was simulated based on the mathematical and model-based outcome relative to the conventional signal conditioning schemes. The conventional optical schemes were first investigated to adapt the RF/wifi based OFDM for optical communication (VLC). These schemes took cognizance of the peculiarities of VLC applications since the signal had to be real valued and unipolar while maintaining intensity modulation/ direct detection [29]. In line with the related work, among the contending conventional schemes (DCO, ACO and FLIP), FLIP showed superiority in terms of energy efficiency while maintaining spectral efficiency for VLC application. While considering future projections for densification and data rate requirements, the throughput capacity of the schemes demands an upgrade which has led to this investigation. The FLIP scheme having less computational complexity and more power efficient among the contending conventional optical OFDM signal conditioning schemes [31] was optimized and simulated on MATLAB version 9.2 using the Lagrange multiplier to compute the stationary point for high throughput, while estimating the optimal throughput value using the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno algorithm. The proposed signal conditioning scheme performance was evaluated relative to the transmission parameters and signal-to-noise ratio. The power and spectral efficiencies of the conventional and proposed schemes are compared to ascertain the superiority of the proposed scheme.

In Figure 1, the DCO- time domain symbol is seen to be twice as large as those of the ACO, FLIP and the proposed (OFO) schemes since the dc-bias only shifts the entire signal amplitude of the electrical scheme to the positive amplitude scale without clipping one-half of its spectrum thereby making it spectrally efficient but power inefficient since a higher power value is required to initiate dc-bias. To improve on the power efficiency, one-half of the entire signal is clipped for the ACO- and flipped for the proposed (OFO), and FLIP- schemes without necessarily compromising

data integrity since both halves contains the same information symbols with one-half mirroring the other half. This again is consistent with the validations in the literature.

Following directly from Figure 1 is the amplitude PDF and CDF shown in Figure 2 which further validates the fact that the optical OFDM schemes are real and unipolar covering the positive amplitude scale alone. The electrical signal covers both negative and positive amplitude scale since the processed signal is complex valued and bipolar.

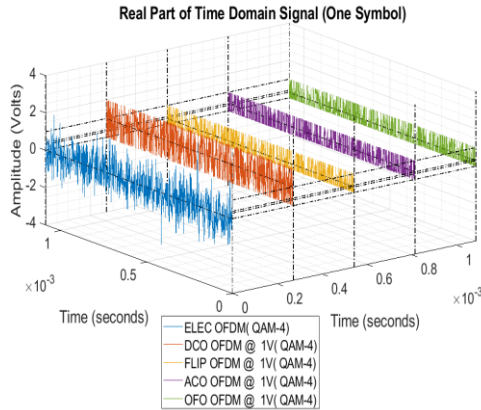


Figure 1. 3-D Plot of the Time Domain Signal of a Single Symbol of the Proposed (OFO), Electrical- and Conventional Optical- OFDM Schemes

Figure 2 depicts the Probability Density Function (PDF) and Cumulative Density Function (CDF) plot of the power and amplitude distribution of the proposed (OFO), electrical-, and the conventional optical schemes. For any given cumulative probability value, DCO, ACO, and the Electrical schemes require more power values relative to the proposed (OFO) and FLIP schemes. In evaluating the power cost of the schemes, for OFO and FLIP, there is 80% probability of being below 0.75 power values, whereas ACO-, Electrical and DCO are 80% probability below 1, 1.25 and 3.25 respectively. The CDF and PDF of OFO- and FLIP overlap showing their superiority in terms of power and amplitude distribution and are more power efficient in comparison with their investigated counterpart. The Electrical, ACO and DCO schemes requires 1.7, 1.3 and 4.3 times more power respectively to drive the model in comparison with OFO and FLIP which poses a high cost on their implementation and design complexity. For the conventional schemes, FLIP is preferred due to its superior power efficiency and less complexity which has engendered its optimization in this work. The gradient of the CDF plot is the same as the PDF at those values.

Figure 3 shows the PDF and CDF of the proposed (OFO) algorithm using diverse signal amplitude voltage values and 4QAM modulation. We observed

that the signal amplitude spans an equivalent range as the voltage value. All the modulation constellations are seen to have an equivalent pattern, according to the amplitude PDFs and CDFs shown. As the signal amplitude voltage increases, the scheme is seen to be more power efficient since there is higher percentage of the probability that the scheme will utilize less power.

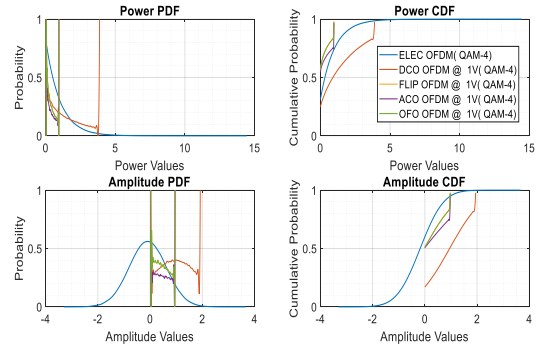


Figure 2. Probability Density Function (PDF) and Cumulative Density Function (CDF) of the Power and Amplitude of the Proposed (OFO), Electrical- and Conventional Optical- OFDM Schemes

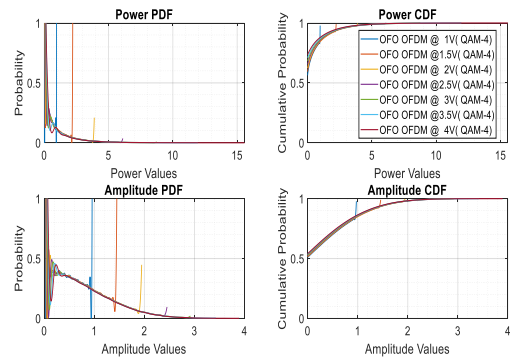


Figure 3. Comparison of Power and Amplitude Distribution of the Proposed (OFO) Signal Conditioning Scheme at Different Signal Amplitude Voltage

In relation to the power efficiency of the proposed scheme, to validate its spectral efficiency, the BER in relation to increasing SNR is presented. At increasing SNR values, for throughput maximization, higher order MQAM OFO could be utilized for symbol transmission despite the already validated (4, 16, 64 and 256) QAM. The constellation order of 512QAM and 1024QAM could achieve up to 9bits/symbol and 10bits/symbol respectively.

To justify the performance superiority of the proposed OFO scheme, the BER performance is validated by the four modulation constellations supported by wideband standard (4QAM, 16QAM, 64QAM and 256QAM) respectively [42]. The modulation constellations are required for bit mapping regardless of the nature of the signal (complex or real) being processed. Since the unipolarity and real valued signal has been maintained in VLC, its application follows directly

from the fact that the signal of interest has been digitized making the wideband standard suitable for either RF/wifi or VLC. At higher SNR values, based on the findings in this research work, the performance of the proposed modulation constellations (512QAM and 1024QAM) at 3.5Volts are also presented. Figure 4 to Figure 9 compares the BER performances of the contending signal conditioning schemes based on various wideband modulations investigated in this study. Following the recommendation made for the selection of 1.5V 4QAM subcarrier modulation at low SNR; OFO scheme is seen to outperform the conventional schemes in terms of lower BER as presented in Figure 4.

Figure 5 compares the BER performance of the contending schemes using 2V 16QAM subcarrier modulation. Their compared BER performances at 15dB SNR showed that OFO, DCO, ACO and FLIP achieved 1.644×10^{-3} , 1.833×10^{-2} , 6.2×10^{-2} and 3.179×10^{-2} respectively. The proposed (OFO) algorithm is seen to achieve less BER at the specified SNR indicating its superiority over the conventional schemes.

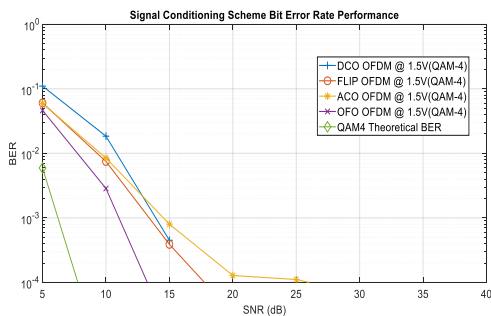


Figure 4. BER Performance of the 4QAM OFO and Conventional signal Conditioning Schemes for Wideband Application for 1.5Volts Signal Amplitude

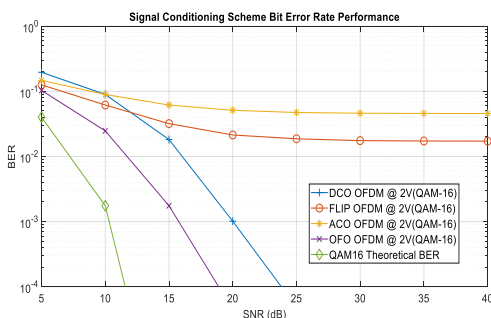


Figure 5. BER Performance of the 16QAM OFO and Conventional signal Conditioning Schemes for Wideband Application for 2Volts Signal Amplitude

Figure 6 compares the BER performances of the contending schemes using 2.5V 64QAM subcarrier modulation. OFO, ACO, DCO and FLIP are seen to achieve BER of 1.439×10^{-2} , 0.1825, 8.237×10^{-2} and 6.089×10^{-2} at 15dB respectively. The lower value of OFO BER implies performance superiority relative to the other schemes at comparable SNR.

The performance of the recommended subcarrier modulation at 3V being 256QAM is compared in relation to the contending signal conditioning schemes in Figure 7. At SNR of 20dB, the BER performance of OFO, FLIP, DCO and ACO are 3.722×10^{-4} , 4.691×10^{-2} , 2.228×10^{-2} and 0.2751 respectively. OFO is seen to surpass the conventional techniques in terms of BER performance.

Comparing the evaluated performances with the BER-SNR plot in Figure 7, FLIP outperforms DCO because of its lower BER performance at lower SNRs between 5 to 21.5dB.

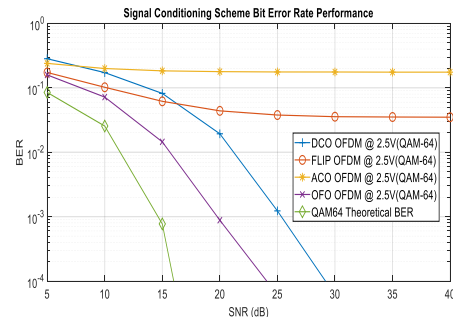


Figure 6. BER Performance of the 64QAM OFO and Conventional signal Conditioning Schemes for Wideband Application for 2.5Volts Signal Amplitude System

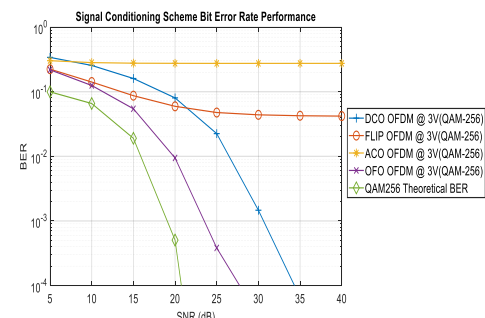


Figure 7. BER Performance of the 256QAM OFO and Conventional signal Conditioning Schemes for Wideband Application for 3Volts Signal Amplitude System

In Figure 8, OFO outperforms the conventional schemes with lower BER over comparable values of SNR at 3.5V signal amplitude for 512QAM subcarrier modulation. At 25dB, OFO, FLIP, DCO and ACO achieved BER of 9.926×10^{-4} , 2.63×10^{-2} , 5.612×10^{-2} and 0.2962 respectively. OFO shows an appreciable improvement in BER performance relative to the conventional schemes.

Figure 9 depicts the BER performance measure of the contending signal conditioning schemes. The BER performance of OFO, FLIP, DCO and ACO at 30dB SNR for 3.5V 1024QAM subcarrier modulation are 3.156×10^{-4} , 4.197×10^{-2} , 2.765×10^{-2} and 0.3218 respectively. The BER response of the OFO shows superiority over the conventional techniques at comparable SNR. FLIP gives lower errors in comparison with DCO because of its lower BER at SNR between 5dB and 27.5dB.

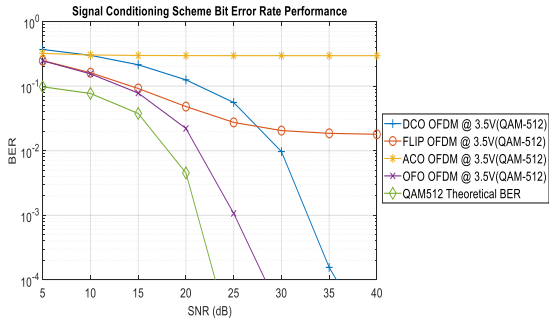


Figure 8. BER Performance of the 512QAM OFO and Conventional signal Conditioning Schemes for Wideband Application for 3.5Volts Signal Amplitude System

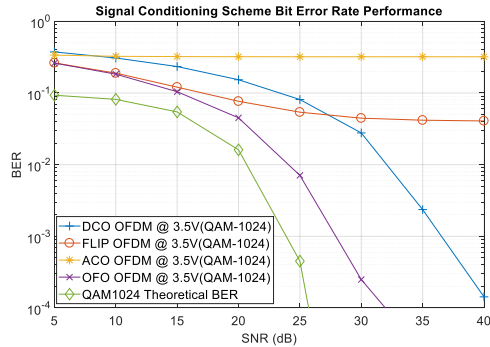


Figure 9. BER Performance of the 1024QAM OFO and Conventional Signal Conditioning Schemes for Wideband Application for 3.5Volts Signal Amplitude System

Figure 10 shows the plot of the average throughput and average SNR with and without power constraint at $\tau = 0.5$. The average throughput is seen to increase as the average SNR increases. Based on the deductions made in Figure 4 to Figure 9, at SNR beyond 25dB, the selection of higher modulation constellations such as 512QAM and 1024QAM will result in higher throughput since more subcarriers are used at higher SNR values. At SNR greater than 25dB, the OFO algorithm will keep the average transmit power constant as a measure for ensuring power efficiency while maximizing the average throughput since all the subcarriers are practically in use. When power constraint is imposed, a slight reduction in the average throughput is seen at higher SNR and with comparable performance at lower SNR. The reason for this is that at low SNR, less power is required such that the total transmit power is below the power constraint so that the average throughput with and without power constraint are comparable. As SNR increases, the subcarrier power allocation also increases which results in a slight reduction in the average throughput as the total subcarrier transmit power exceed the imposed constraint power which justifies the claim that OFO satisfies the power constraint in maximizing the throughput. Based on the mathematical formulation in (15) and (16), increasing the value of the weighting factor τ reduces the average throughput since higher values of τ provides less weight for throughput maximization without power constraint, thereby ultimately reducing the average throughput as depicted in

Figure 11. With power constraint, the average throughput is seen to saturate when the imposed power constraint is exceeded and gradually reduces with increasing τ . Hence, τ is necessary for channel adaptation in terms of throughput requirement for a given wireless connection.

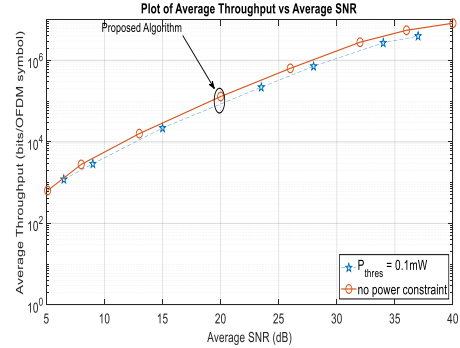


Figure 10. Average Throughput Performance of the Proposed Algorithm (OFO) at $\tau = 0.5$ in relation to Average SNR with and without Power Constraint

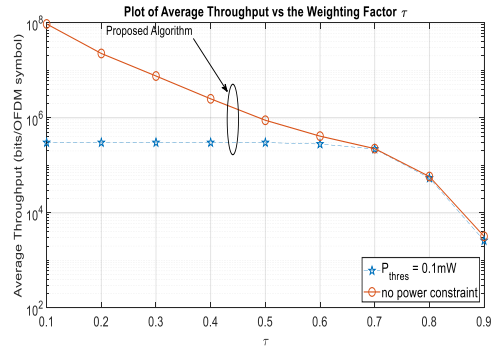


Figure 11. Average Throughput Performance of the Proposed Algorithm (OFO) in relation to the Algorithmic Weighting Factor τ at $\sigma_\gamma^2 = 10^{-3} \mu W$ with and without Power Constraint

Figure 12 depicts the plot of average throughput and the threshold power characterized by an appreciable increase in average throughput as the imposed constraint power increases largely because the total transmit power is usually normalized to the threshold power such that increasing the threshold power will literally result in an increase in the average throughput. At higher values of the threshold power, the total subcarrier transmit power is constrained by the threshold power to the extent that transmission is done at near constant power which results in a corresponding near constant average throughput at higher threshold power.

Figure 13 compares the average throughput performance of the proposed algorithm and the existing conventional algorithms. The proposed algorithm (OFO) is seen to outperform the conventional optical techniques relative to increasing SNR. Among the conventional techniques, DCO is seen to be more spectrally efficient in comparison with ACO and FLIP largely because more power is required to drive the scheme as well as the utilization

of the entire subcarriers. Although DCO is spectrally efficient, it has been shown in Figure 3 to be power inefficient and as such the complexity in its implementation is much higher. Among the contending algorithms, ACO and FLIP show comparable average throughput performance with respect to increasing SNR. At low SNR, FLIP technique is seen to outperform ACO up to 15dB whereas ACO achieves a higher average throughput at higher SNR since the percentage probability that ACO will require more power increases slightly in comparison with FLIP as shown in Figure 3. This further informs the choice of FLIP over ACO and DCO among the contending conventional techniques based on its tradeoff between power and spectral efficiency. Since less power is required in FLIP to achieve comparable average throughput in relation to ACO, its design complexity is less. Although OFO and FLIP shows similarity in power handling, the adaptive capability of OFO guarantees enormous improvement over the conventional techniques in achieving a much higher average throughput.

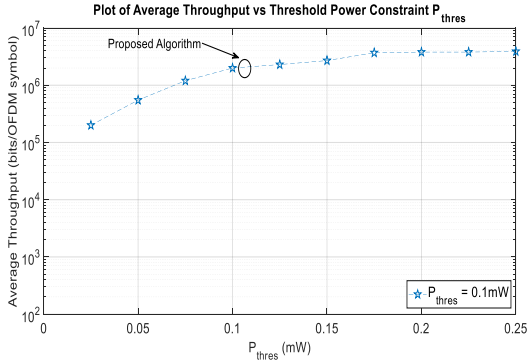


Figure 12. Average Throughput Performance of the Proposed Algorithm (OFO) in relation to the Power Constraint P_{thres} at $\sigma_\gamma^2 = 10^{-3} \mu W$ and $\tau = 0.5$

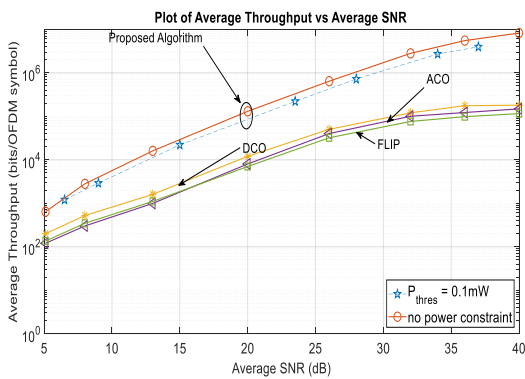


Figure 13. Comparison of the Average Throughput Performance of the Proposed Algorithm (OFO) and the Conventional Optical Signal Conditioning Schemes

The proposed OFO algorithm is further validated by comparing the average throughput performance relative to the average throughput of its adaptive radio frequency counterparts in [35, 42, 44] under comparable operating conditions. To model similar operating condition, the transmit power used in [35, 42, 44] was estimated by equitable distribution of the

allocated average transmit power in the proposed OFO algorithm to the total number of subcarriers. Result in Figure 14 and Table 2 showed that the proposed algorithm outperformed the existing algorithms with an appreciable improvement in the average throughput.

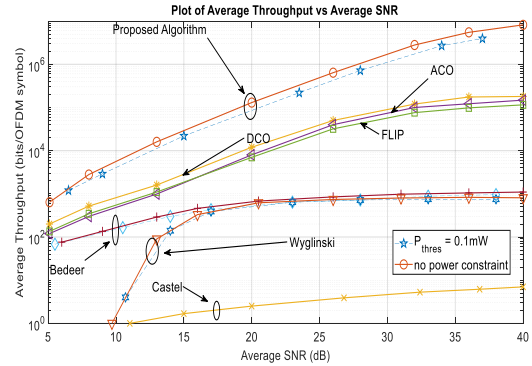


Figure 14. Validation of the Average Throughput Performance of the Proposed Algorithm (OFO) as a function of the Average SNR

Table 2. Performance Comparison of the Algorithms for Validation

Castel (dB)	Wyglinski (dB)	Bedeer (dB)	FLIP (dB)	ACO (dB)	DCO (dB)	OFO (dB)
1.89	2.86	2.99	3.45	3.45	3.46	3.59

4. Discussion and Conclusion

A novel signal conditioning scheme for high throughput application in visible light frequency spectrum has been presented in this article. The approach to throughput enhancement was based on the dynamic adaptation of the transmission parameters to the channel condition in relation to the bit error rate (BER) performance using Lagrange Multiplier and Broyden Fletcher Goldfarb Shanno algorithm. The study showed that 512QAM and 1024QAM with 512 and 1024 possible signal combination and effective symbol throughput of 9bits/symbol and 10bits/symbol respectively could be included for wideband application in visible light communication at SNR beyond 25dB. It was also observed that the conventional ACO and FLIP schemes cannot be employed for communication systems in most use cases due to the abrupt deterioration of the BER response which can be traceable to the impact of the channel noise on the schemes. The proposed OFO scheme which adaptively manages the channel effect was seen to be more robust relative to the BER response with an overall enhanced throughput being its observed merit. Table 2 follows directly from Figure 14 and depicts an appreciable performance increase of 1.89dB, 2.86dB and 2.99dB for Castel, Wyglinski and Bedeer respectively while FLIP, ACO, DCO and OFO showed an improvement of 3.45dB, 3.45dB, 3.46dB and 3.59dB respectively. From the foregoing, the proposed OFO algorithm is seen to outperform the

spectrally efficient DCO scheme by about 3% increment in throughput performance while outperforming the energy efficient FLIP and ACO schemes by 4% respectively. The proposed OFO scheme is also seen to outperform the RF-based adaptive schemes with an appreciable margin. OFO outperformed the Castel, Wyglinski and Bedeer algorithms by a percentage increase of 63%, 24% and 19% respectively. The proposed algorithm which maximizes the throughput with constraint on the total transmit power and average bit error rate (BER) showed performance superiority at increasing average signal-to-noise ratio (SNR) when compared with Castel, Wyglinski and Bedeer algorithms. The algorithm also outperformed the existing conventional signal conditioning schemes (DCO, ACO and FLIP) with a low bit error rate (BER) threshold value. This study will be relevant to the communication sector in proposing a high performance signal conditioning scheme and standardization for high throughput deployment in visible light communication.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the sponsorship of this project by the Petroleum Technology Development Fund (PTDF) under the grant award number P4567720076521527.

Declaration of Ethical Code

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

References

- [1] Bernard J T Mallinder. 1988. Specification Methodology Applied to the GSM System. IEEE 8th European Conference on Electrotechnics, Conference Proceedings on Area Communication, Stockholm, Sweden, 458 - 461.
- [2] Chen Shanzhi, Sun Shaohui, Wang Yinmin, Xiao Guojun, and Rakesh Tamrakar. 2015. A Comprehensive Survey of TDD-Based Mobile Communication Systems from TD-SCDMA 3G to TD-LTE(A) 4G and 5G directions. IEEE China Communications, 12(2), 40 - 60.
- [3] Shanzhi Chen and Jian Zhao. 2014. The requirements, challenges, and technologies for 5G of terrestrial mobile telecommunication. IEEE Communications Magazine, 52(5), 36 - 43.
- [4] Augustus E Ibhaze, Patience E Orukpe, and Frederick O Edeko. 2020. Li-Fi Prospect in Internet of Things Network. FICC2020, Advances in Intelligent Systems and Computing. Cham, Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 1129, 272-280.
- [5] Suneel Kumar, Prabha Tomar, and Aasheesh Shukla. 2015. Effectiveness of OFDM with Antenna Diversity. IEEE International Conference on Communication, Control and Intelligent Systems, Mathura, India, 172 - 175.
- [6] Hai Thanh Vo, Shinya Kumagai, Tatsunori Obara, and Fumiyuki Adachi. 2013. Analog Single-Carrier Transmission with frequency-domain Equalization. IEEE 9th Asian-Pacific Conference on Communication, Denpasar, Indonesia, 698 - 702.
- [7] Sudershan Mukherjee and Saif Khan Mohammed. 2016. Impact of Frequency Selectivity on the Information Rate Performance of CFO Impaired Single-Carrier Massive MU-MIMO uplink. IEEE Wireless Communication Letters, 5(6), 1-4.
- [8] H Sari, G Karam, and I Jeanclaud. 1994. Frequency-domain equalization of mobile radio and terrestrial broadcast channels. IEEE GLOBECOM, San Francisco, CA, USA, 1-5.
- [9] Dirk Slock. 2008. Diversity-Multiplexing Tradeoff simplified Receivers for frequency-selective MIMO Channels. IEEE 16th European Signal Processing Conference, Lausanne, Switzerland, 1-5.
- [10] A. E Ibhaze, P. E Orukpe and F. O Edeko. 2020. Visible Light Channel Modeling for High-data Transmission in the Oil and Gas Industry. Journal of Science and Technology, 12(2), 46-54.
- [11] David Falconer, Sirikiat Lek Ariyavisitakul, Anader Benyamin-Seeyar, and Brian Eidson. 2002. Frequency domain equalization for single-carrier broadband wireless systems. IEEE Communications Magazine, 40(4), 58 - 66.
- [12] Hikmet Sari, Georges Karam, and Isabelle Jeanclaude. 1995. Transmission techniques for digital terrestrial TV broadcasting. IEEE Communications Magazine, 33(2), 100 - 109.
- [13] S H Han and J H Lee. 2005. An overview of peak-to-average power ratio reduction technique for multicarrier transmission. IEEE Wireless Communication, 12(2), 56-65.
- [14] Charles U Ndujiuba, Oluyinka Oni, and Augustus E Ibhaze. 2015. Comparative Analysis of Digital Modulation Techniques in LTE 4G Systems. Journal of Wireless Networking and Communications, 5(2), 60-66.
- [15] J. A. C. Bingham. 1990. Multicarrier modulation for data transmission: an idea whose time has come. IEEE Communications Magazine, 28(5), 5 - 14.

- [16] Harald Witschnig, Alois Koppler, Andreas Springer, Robert Weigel, and Mario Huemer. 2002. A Comparison of an OFDM System and a Single Carrier System Using Frequency Domain Equalization. *European Transactions on Telecommunications banner*, 13(5), 519-530.
- [17] Zhaocheng Wang, Qi Wang, Wei Huang, and Zhengyuan Xu. 2017. *Visible Light Communications: Modulation and Signal Processing*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- [18] Oboyerulu E Agboje, Olabode B Idowu-Bismark, and Augustus E Ibhaze. 2017. Comparative Analysis of Fast Fourier Transform and Discrete Wavelet Transform Based MIMO-OFDM. *International Journal on Communications Antenna and Propagation (I.Re.C.A.P.)*, 7(2), 168 - 175.
- [19] Charles U Ndujiuba and Augustus E Ibhaze. 2016. Dynamic Differential Modulation of Subcarriers in OFDM. *Journal of Wireless Networking and Communications*, 6(1), 21-28.
- [20] A Czylik. 1997. Comparison between adaptive OFDM and single carrier modulation with frequency domain equalization. *IEEE 47th Vehicular Technology Conference. Technology in Motion, Phoenix, AZ, USA*, 2, 865 - 869.
- [21] A Czylik. 1998. Synchronization for single carrier modulation with frequency domain equalization. *VTC '98. 48th IEEE Vehicular Technology Conference. Pathway to Global Wireless Revolution (Cat. No.98CH36151)*, Ottawa, Ont., Canada, 3, 2277 - 2281.
- [22] P. F. M. Smulders and H. T. Muskens. 1993. Performance of decision feedback equalization in MM-wave indoor radio systems. *Proceedings of 2nd IEEE International Conference on Universal Personal Communications*, Ottawa, Ontario, Canada, 890 - 893.
- [23] N Benvenuto and S Tomasin. 2002. On the comparison between OFDM and single carrier modulation with a DFE using a frequency-domain feedforward filter. *IEEE Transactions on Communications*, 50(6), 947 - 955.
- [24] Zhaocheng Wang, Tianqi Mao, and Qi Wang. 2017. Optical OFDM for visible light communications. *IEEE 13th International Wireless Communications and Mobile Computing Conference (IWCMC)*, Valencia, Spain, 1190 - 1194.
- [25] J Armstrong. 2009. OFDM for optical communications. *IEEE Journal of Light Wave Technology*, 27(3), 189 - 204.
- [26] J Armstrong and A J Lowery. 2006. Power Efficient Optical OFDM. *IEEE Electronics Letters*, 42(6), 370 - 372.
- [27] Dobroslav Tsonev, Sinan Sinanovic, and Harald Haas. 2012. Novel Unipolar Orthogonal Frequency Division Multiplexing (U-OFDM) for Optical Wireless. *IEEE 75th Vehicular Technology Conference (VTC Spring)*, Yokohama, Japan, 1 - 5.
- [28] A. E Ibhaze, P. E Orukpe and F. O Edeko. 2020. High Capacity Data Rate System: Review of Visible Light Communications Technology. *Journal of Electronic Science and Technology*.
- [29] A. E Ibhaze, F. O Edeko and P. E Orukpe. 2021. Comparative Analysis of Optical Multicarrier Modulations: An Insight into Machine Learning-based Multicarrier Modulation. *Gazi University Journal of Science*.
- [30] Seong Taek Chung and Andrea J. Goldsmith. 2001. Degrees of Freedom in Adaptive Modulation: A Unified View. *IEEE Transactions on Communications*, 49(9), 1561 - 1571.
- [31] Liang Wu, Zaichen Zhang, Jian Dang, Jiangzhou Wang, and Huaping Liu. 2016. Polarity Information Coded Flip-OFDM for Intensity Modulation Systems. *IEEE Communications Letters*, 20(8), 1089 - 7798.
- [32] Jie Lian, Yan Gao, and Dianbin Lian. 2019. Variable Pulse Width Unipolar Orthogonal Frequency Division Multiplexing for Visible Light Communication Systems. *IEEE Access*, 7, 31022 - 31030.
- [33] Simeng Feng, Rong Zhang, Wei Xu, and Lajos Hanzo. 2019. Multiple Access Design for Ultra-Dense VLC Networks: Orthogonal vs Non-Orthogonal. *IEEE Transactions on Communications*, 67(3), 2218 - 2231.
- [34] Kaiming Liu, Bihua Tang, and Yuan'an Liu. 2009. Adaptive Power Loading Based on Unequal-BER Strategy for OFDM Systems. *IEEE Communications Letters*, 13(7), 474 - 476.
- [35] Ebrahim Bedeer, Octavia A. Dobre, Mohamed H. Ahmed, and Kareem E. Baddour. 2012. Optimal bit and power loading for OFDM systems with average BER and total power constraints. *IEEE Global Communications Conference (GLOBECOM)*, Anaheim, CA, USA, 3685 - 3689.
- [36] Igor Griva, Stephen G. Nash, and Ariela Sofer. 2009. *Linear and Nonlinear Optimization*. Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics.
- [37] Edwin K. P. Chong and Stanislaw H. Zak. 2013. *An Introduction to Optimization*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- [38] Rajesh Kumar Arora. 2015. *OPTIMIZATION Algorithms and Applications*. London: Taylor & Francis Group, LLC.

- [39] Randy L. Haupt and Douglas H. Werner. 2007. Genetic Algorithms in Electromagnetics. Canada: IEEE Press (A John Wiley & Sons, Inc.).
- [40] Singiresu S. Rao. 2009. Engineering Optimization Theory and Practice. Canada: John Wiley & Sons, Inc.
- [41] Hai Lin, Xianbin Wang, and Katsumi Yamashita. 2008. A Low-Complexity Carrier Frequency Offset Estimator Independent of DC Offset. *IEEE Communication Letters*, 12(7), 520 - 522.
- [42] Thijs Castel et al. 2016. Adaptive subcarrier modulation for indoor public safety body-to-body networks. *IEEE 10th European Conference on Antennas and Propagation (EuCAP)*, Davos, Switzerland, 1-5.
- [43] Xuan Huang, Fang Yang, Hailong Zhang, Jun Ye, and Jian Song. 2019. Subcarrier and Power Allocations for Dimmable Enhanced ADO-OFDM with Iterative Interference Cancellation. *IEEE Access*, 7, 28422 - 28435.
- [44] Alexander M. Wyglinski, Fabrice Labeau, and Peter Kabal. 2005. Bit Loading With BER-Constraint for Multicarrier Systems. *IEEE Transactions on Wireless Communications*, 4(4), 1383 - 1387.

Solving Capacitated Vehicle Routing Problem (CVRP) for the Environments with Circular Obstacles

Mehmet KARAKOÇ^{*1}, Aybars UĞUR²

¹Alanya Hamdullah Emin Paşa University, Faculty of Engineering, Department of Computer Engineering, 07400, Antalya, Turkey

²Ege University, Faculty of Engineering, Department of Computer Engineering, 35100, İzmir, Turkey

(Alınış / Received: 28.10.2020, Kabul / Accepted: 16.05.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Keywords

Capacitated vehicle routing problem (CVRP),
Circular obstacles,
Meta-heuristic,
Genetic algorithms,
Local search,
Simulation

Abstract: In *capacitated vehicle routing problem* (CVRP), a fleet of vehicles with a certain capacity starts at a central depot and returns to this starting point after serving some customers by using the optimal set of routes with the minimum cost. However, in real-life, environments may include obstacles such as holes, machines, or trees of different sizes. In this research, a CVRP extension is proposed that is the problem of the classical one for the environments with various sized circular obstacles. To solve this problem, a hybrid *meta-heuristic* algorithm based on *genetic algorithms* improved by a *local search* was developed. Additionally, a *visual simulation tool* was designed to place obstacles and locations in the working space. The developed algorithm was tested for different customer-obstacle counts and obstacle sizes with various *obstacle occupancies* in the environment. The results obtained are presented and the problem's potential applications are discussed.

Kapasiteli Araç Rotalama Probleminin (KARP) Dairesel Engeller İçeren Ortamlar için Çözümü

Anahtar Kelimeler

Kapasiteli araç rotalama problemi (KARP),
Dairesel engeller,
Üst-sezgi,
Genetik algoritmalar,
Yerel arama,
Benzetim

Özet: *Kapasiteli araç rotalama probleminde* (KARP), belirli kapasitedeki bir araç filosu merkezî bir depodan harekete geçer ve en düşük maliyetli en uygun rota kümesini kullanarak birtakım müşterilere hizmet verip bu başlangıç noktasına geri döner. Gerçek hayatta ise ortamlar farklı büyüklüklerdeki delik, makine veya ağaç gibi engeller içerebilmektedir. Bu çalışmada, klasik KARP'nin çeşitli büyüklüklerdeki dairesel engeller içeren ortamlar için genişletilmiş bir biçimi önerilmektedir. Bu problemi çözmek için *yerel arama* ile iyileştirilmiş *genetik algoritmalar* tabanlı melez bir *üst-sezgisel* algoritma geliştirilmiştir. Ek olarak, çalışma uzayına engeller ve konumlar yerleştirmek için bir *görsel benzetim aracı* tasarlanmıştır. Geliştirilen algoritma ortam üzerinde çeşitli engel doluluklarıyla farklı müşteri-engel sayıları ve engel büyüklükleri için sınanmıştır. Elde edilen sonuçlar sunulmuş ve problemin potansiyel uygulamaları tartışılmıştır.

1. Introduction

Vehicle routing problem (VRP) is both a linear programming and a combinatorial optimization problem proposed by Dantzig and Ramser [1] in 1959. This well-studied problem is widely encountered in *computer networks, demand-sensitive transportation systems, logistics, operational research, and supply-chain management* with many applications for a number of problems including (i) cleaning of buildings/streets, (ii) fuel/mail/milk distribution, (iii) garbage/waste collection, (iv) pickup and delivery of objects/packages/parcels, (v)

routing of personal services, salespeople, school buses or unmanned vehicles, and (vi) shipment of goods. VRP has three main components: (1) *locations* distributed homogeneously or heterogeneously, (2) *requests* that are homogeneous or heterogeneous, and (3) *vehicles* that are identical or not. In VRP, it is aimed to meet customer requests with the minimum cost while satisfying all operational constraints. In *capacitated VRP* (CVRP), on the other hand, each vehicle is identical with a limited capacity and all requests are known and met [2]. The optimal set of routes R to be used by m vehicles is determined that are at the capacity q and the velocity v (Figure 1).

* Corresponding author: mehmet.karakoc@alanyahep.edu.tr

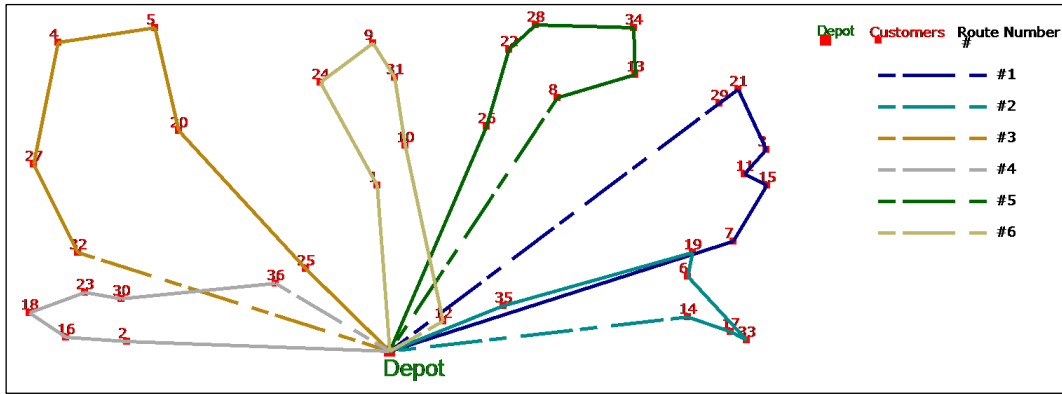


Figure 1. A simple CVRP solution for 36 customers

This vehicle fleet makes the deliveries through a central depot with the minimum cost C in order to meet all the requests of n customers distributed at different points on a geographical area.

In CVRP, depot-customer locations, the amounts of requests and vehicle capacity are known in advance, and the distance between any point pair is the cost between them. For the problem;

Four basic assumptions are as follows:

1. There is no request for the depot and it has enough goods stock to meet all requests
2. Each customer has only one request
3. Sufficient number of vehicles are available at the depot for transportation
4. The amounts of requests and vehicle capacity are defined as positive integers and vehicle capacity therefore may be utilized in full

Three hard-constraints are as follows:

1. Each vehicle starts at and returns to the depot after serving a subset of customers
2. Each customer is visited only once by one exact vehicle
3. The total load on any route cannot be over than the vehicle capacity

The output is the following:

1. The optimal set of routes at the minimum number while aiming the shortest or near-shortest total route length

In Figure 1, the dashed line on any route represents the last move between the last customer on that route and the depot. The solution consists of six routes in which six customers are assigned per each one.

In *traveling salesman problem (TSP)*, a number of cities are given with the distances between all the city pairs and the shortest route is found that visits each city only once and ends at the starting point. In TSP, all locations have to be visited. When a traveling seller has the capacity to carry all requests, he/she can visit all cities in only one route. VRP is included between *bin packing problem* and TSP [3]. Therefore, it requires both assignment to vehicles and routing. In the *arc routing problem (ARP)*, a postman has to

visit all the roads of a city once and return to the starting point. In the *location routing problem*, the locations of depots are decided in addition to VRP. In VRP with time-windows, deliveries have time-intervals and each request is met within this time. In VRP with multiple routes, any vehicle may have more than one route. VRP with pickup and delivery requires the transportation of a set of goods from certain pickup locations to other delivery locations. In last-in-first-out (LIFO) VRP, on the other hand, any item to be delivered is the last item received. The periodic VRP consists of determining the optimal set of routes with the minimum cost for every day of a planning horizon given. Each customer is visited a required number of times while receiving the required amount of product every time. Moreover, in VRP with stochastic requests, a vehicle with a finite capacity leaves the depot with a full load and serves some customers whose requests are to be known when the vehicle arrives at them. In VRP with distance constraints, vehicles can travel up to the maximum distance allowed. VRP has many variations studied in literature.

Yücenur and Demirel [4] proposed a hybrid *meta-heuristic* method based on *genetic algorithms (GA)* and *ant colony optimization (ACO)* in solving multi-depot VRP. They used genetic clustering method for grouping customers into depots and ACO for routing. Wang and Lu [5] proposed a new hybrid GA with the optimal combination of cross-over and mutation probabilities. Yurtkuran and Emel [6] used a population-based hybrid algorithm and improved the solutions obtained with an iterative swap procedure as a new *local search (LS)*. Fung et al. [7] developed many methods to transform a directional/non-directional ARP to VRP as its counterpart. Longo et al. [8] used the transformation into CVRP in solving capacitated ARP.

Luo and Chen [9] presented an improved solution method and its multi-phase model to solve the multi-depots VRP with/without time-windows in which depots are considered as the centroids of the clusters for all customers. They did clustering analyses to generate new clusters based on the best solution achieved by the preceding process and inherited the

improved path information to the new ones. Stanojević et al. [10] developed a new heuristic for CVRP that combines routes to generate better ones. Tlili et al. [11] studied the CVRP with distance constraints and proposed a hybrid swarm-based *meta-heuristic* combining the *particle swarm optimization* (PSO) and the variable neighborhood search. Marinakis et al. [12] introduced a new hybrid algorithm based on PSO to solve the VRP with stochastic requests. Moreover, Bortfeldt [13] considered the CVRP with 3D (*three-dimensional*) load and additional packing constraints, as its generalization where the requests are 3D and stackable, and introduced a hybrid algorithm including tree-search algorithms for assignment and tabu search for routing. Cacchiani et al. [14] addressed the periodic VRP as a generalization of VRP in which the number of routes per day cannot be over than the number of available vehicles and a few days of planning are taken into consideration for routing. Hà et al. [15] considered the generalized VRP with a flexible fleet size in which the number of vehicles is a decision variable. To minimize the daily routing cost, the appropriate fleet size may have been determined.

Patle et al. [16] presented the *mobile robot (MR) navigation* techniques used while considering the classical approaches such as *artificial potential field (APF)*, *cell decomposition* and *roadmap approach*, and reactive approaches such as *ACO*, *artificial bee colony*, *bacterial foraging optimization*, *cuckoo search*, *firefly algorithm*, *fuzzy logic*, *GA*, *neural networks*, *PSO* and *shuffled frog leaping algorithm*. According to them, the reactive approaches are robust and widely used for MRs' *path planning (PP)*. Patle et al. [17] illustrated the new dimension on *MR navigation* for the dynamic and static environments by the matrix-binary codes based GA and compared their controller with the other navigational controllers such as *ACO*, *artificial neural networks* and *fuzzy logic* for the same environmental conditions.

Nguyen and Le [18] developed and implemented a new PP method for MRs that could find the target with the near-shortest path length while avoiding some infinite loop traps of many obstacles in unknown environments, generate the MRs' trajectory both in dynamic and static environments by updates on the information of the onboard sensors. Sudhakara et al. [19] proposed an *enhanced APF* that generates the trajectories for wheeled MRs' mobility. The repulsive potential is built by repulsive function for discretizing outline of an arbitrarily shaped obstacle with its boundary points. Hassani et al. [20] proposed an algorithm based on a turning point strategy and free segments to solve the *robot PP problem* in a static environment with a *sliding mode* to control the stabilization of an *autonomous MR* to track a desired trajectory.

Sun et al. [21] presented a combinatorial approach for PP which aims to cover mission domains with different task-periods while guaranteeing both (i) *obstacle avoidance* and (ii) minimizing the number of robots used. The algorithm (i) deploys the sensors in the region to satisfy coverage requirements with the minimum cost, (ii) solves the TSP to obtain the closed path's frame, (iii) divides this path into the least segments while satisfying the coverage period constraints, and (iv) generates the closed route for each robot on the basis of this path's divided segments.

Bai et al. [22] designed a *PP algorithm* to minimize the time for a vehicle to travel between two given locations through the drift field while avoiding any obstacle and proposed an algorithm to assign the targets to the vehicles by using only local communication. Wang et al. [23] constructed a safety model of *obstacle avoidance* by analyzing a human driver's *obstacle avoidance* behavior. Then, based on this model, they improved the APF method and rebuilt the repulsive field range of obstacles, generated a collision-free path for *autonomous driving vehicles* based on the enhanced APF.

In this research, CVRP was addressed for the *environments with circular obstacles (CVRP_EWCO)* as its special case in real-life that has not been studied before as known from literature. For the solution, a hybrid *meta-heuristic* algorithm based on GA improved by a LS was developed. Additionally, a *visual simulation tool* was designed to place circular obstacles and depot-customer locations in the working space. Two main contributions to literature here are *as follows*:

1. defining the CVRP extension that will be able to be used on the environments (obstacles in different forms can be approximated by a circle shape simply) encountered frequently in daily life
2. conducting comprehensive experimental study by developing a solution method

Real-life environments may include buildings, chairs, columns, containers, furniture, holes, lakes, machines, pools, rows, shelves, tables, trees or worksites inside of any place such as airport, bank, campus, facility, factory, fairground, forest, harbor, indoor, land, marketplace, room, working-area or workshop. Such an environment with obstacles requires *obstacle avoidance* for MRs, traveling sellers, underwater vehicles and such vehicles or people. Moreover, for the problems including the navigation, PP and routing of these vehicles, some paths may not be passable. In adapting the problem to such an environment, a solution method is proposed with the following two steps:

1. *distance calculation*: the shortest distances between point pairs are found;
 - a. determining the *visibility cases* between point pairs by finding the obstacles on the potential/candidate line/segment between each point pair
 - b. finding new distances between point pairs having obstacles between them by using guide points
2. *CVRP solution*: the problem transformed into the classical CVRP is solved;
 - a. determining the paths between point pairs by using the weighted adjacency matrices
 - b. applying the developed algorithm to CVRP by using the new path and distance information

This paper's rest is organized as follows. In Section 2, the studied problem is defined and the solution method proposed is described in detail. In Section 3, the performance of the developed algorithm is shown. In Section 4, the results obtained are discussed and the final thoughts are summarized.

2. Material and Method

In this section, all the details regarding the studied problem and the solution method proposed are given.

2.1 Problem definition

In CVRP, cost matrices are known or the costs for the given locations in 2D (*two-dimensional*) environments are calculated by the *Euclidean distance*. However, in the problem proposed, there are obstacles between these locations, vehicles cannot pass through the obstacles, and therefore the paths between these locations have to be found by taking into consideration the obstacles before determining the routes. The obstacles can be either circular or be modelled with circles covering them which is one of the easiest approaches.

The CVRP_EWCO is the problem of the classical *capacitated vehicle routing* on 2D environments with various sized circles. Any obstacle having multiple edges in real-life may generally be defined as a circle approximately. Therefore, the obstacles having various shapes were easily modelled in the form of circles enclosing themselves with the given centers and radius. In this problem, circles are placed in the environment of the classical CVRP that represent the obstacles at regular spaces between each other in addition to the depot-customer locations and the vehicles can neither pass through these circles nor move in a curvilinear manner. Each vehicle has to move between all the point pairs along its route with the shortest path by taking into consideration all the

obstacles in the environment. In the solution, it may cause to longer paths for vehicles not to move through the guides at certain distances to the obstacles. This solution therefore only and particularly intends for developing convenient routes inside of the floor in e.g. factories through the potential movement points (an example in Figure 2) to be defined on movable area with an algorithm. Guides were used for the following reasons:

- reducing the number of calculations (*complexity of the solution*)
- When a vehicle is not defined as a point, vehicles occupy a 2D space and the routes that are at certain distances to the obstacles need to be determined. Furthermore, there may be narrow spaces in the environment and/or it may be essential to use the paths at certain distances to the obstacles in avoiding dangerous situations (e.g. hot objects) regarding the vehicles and obstacles.

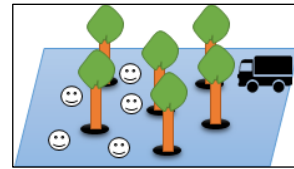


Figure 2. An environment with six (6) obstacles (*trees*) and five (5) customers (*faces*)

In this problem, it is assumed that the environment is known, 2D, limited, static and continuous; obstacles do not move; each location of the depot, a customer, or a guide is a point and the distance between any point pair is not known in advance. Each vehicle, defined as a point, can pass among the obstacles while moving on the continuous area outside the obstacles placed in the environment regularly. In the solution, each route includes the related locations that do not intersect with any obstacle. To illustrate this new problem, a sample is given in Figure 3 with its solution generated for one route in which “12 (3 × 4)” circular obstacles and “20 (4 × 5)” guides are placed in the environment regularly with the random locations of *one* depot and *four* customers.

In Figure 3, the locations of the depot, customers and guides are shown with a big square, little squares and little circles, respectively, with the related orders. The guides shown with arrows are placed in the environment regularly so that each guide pair on the same horizontal/vertical line can only see each other. Therefore, there is no intersection on the line between them with any obstacle (*visible to each other*). As seen, in the navigations between the locations that do not see each other directly, *when obstacles exist on the potential line between point pairs*, a new and passable path is determined on which the guides are visited to move to the target location from the current one.

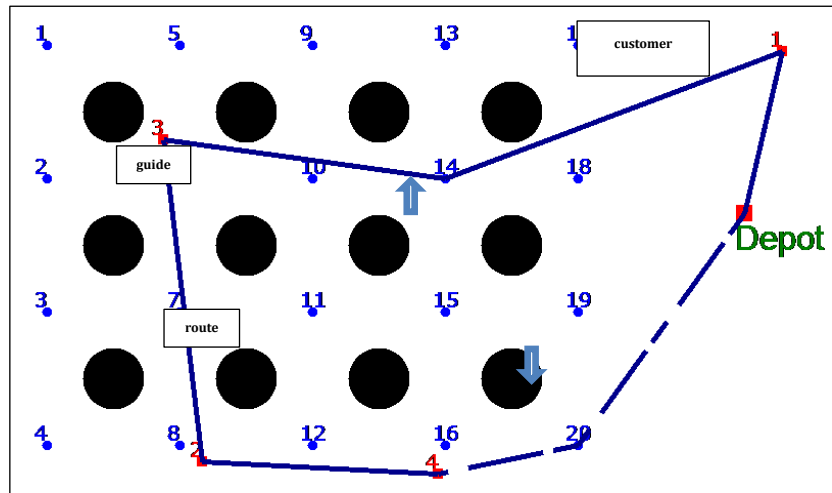


Figure 3. The shortest path in the environment with certain sized circular obstacles and guides for one route

2.2 Solving CVRP for the Environments with Circular Obstacles

In this subsection, the flow of the solution method proposed is shown and the way of obtaining the weighted adjacency matrices is described followed by the solution.

2.2.1 Generic solution method to the problem

When calculating the distance between any point pair, the intersections of the potential line between them with the obstacles are taken into consideration. After calculating the distances between all point pairs, the developed algorithm is applied to CVRP. The workflow of this method is given in Figure 4.

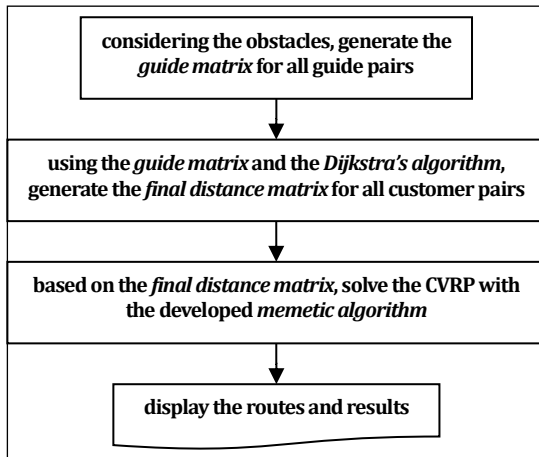


Figure 4. The workflow of the proposed method regarding the problem's solution

Each value of the *final distance matrix* including the distances between all customer pairs is generated in two steps: (1) the *guide matrix* is generated after calculating the distances between all guide pairs, and (2) based on this matrix, for each customer pair *who are not visible to each other*, the *straight-line distance matrix* is generated by determining the path between them and its total distance.

2.2.2 Creating straight-line distance matrices for customer pairs

On the CVRP_EWCO, the path between any customer pair *who are not visible to each other* is determined and the vehicles are allowed to move through the defined guides that are not so close to the obstacles. In Figure 5, a sample environment is given with *one* obstacle and *four* guides, and it is not possible to move between *C1 - C2* customer pair directly since an obstacle exists on the dashed line between them. The navigation between them can be done through the guide *G4*, a path that is longer than the *Euclidean distance*. This approach is employed since circular movements around obstacles may not be appropriate for each type of vehicle.

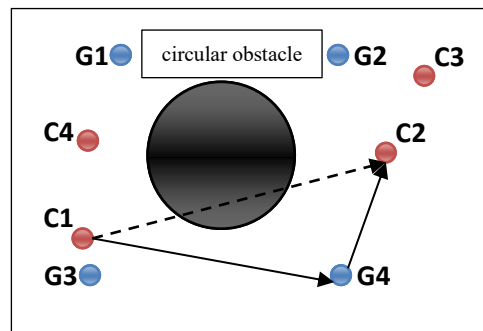


Figure 5. The shortest path between *C1 - C2* customer pair in the environment with a circular obstacle and *four* guides

To determine the intersections, the following cases between a circle and a line are considered: (i) no intersection, (ii) tangent line (*intersection at one point*), or (iii) secant (*intersection at two points*). When *one point intersection* becomes the case, the corresponding point is the tangent that belongs to the circle corresponding to the related obstacle. The ellipse that refers to the circle corresponding to the related obstacle is firstly located at the center and its semi-axes values (*half the width* (semi-major axis) and *half the height* (semi-minor axis)) are calculated. Quadratic parameters and discriminant are then

calculated. A *quadratic formula* and its *discriminant* are given in Equation (1) and Equation (2), respectively.

$$At^2 + Bt + C = 0 \tag{1}$$

$$B^2 - 4AC \tag{2}$$

The *formula* to find the values of *t* that satisfy the Equation (1) is given in Equation (3).

$$t = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \tag{3}$$

The number of real solutions to the Equation (3) depends on the discriminant as follows:

- discriminant < 0: There are no real solutions.
- discriminant = 0: There is one solution.
- discriminant > 0: There are two solutions.

While one solution is obtained if the *delta* (Δ : *t* in the Equation (3)) is zero, two solutions are obtained when it is positive. For the intersections, the roots are found from this value. The algorithm to determine the circular obstacles on the line between any point pair is given as pseudo-code in Table 1.

Table 1. Pseudo-code to determine the circular obstacles on the line between two points

<p>Algorithm: determineObstaclesOnTheLine(Point p1, Point p2)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. for an obstacle in all the obstacles in the environment do 2. if “the potential line between <i>p1</i> - <i>p2</i> intersects with this obstacle” then 3. return true // no move between <i>p1</i> - <i>p2</i> directly 4. end if 5. end for 6. return false // no intersection
--

In Table 1, when the result is *false*, the distance between *p1* - *p2* becomes the *Euclidean distance* between them; otherwise, it is taken into consideration as “∞”.

For the example in Figure 5, calculating the distances between all the guide pairs, the *guide matrix* of “4 × 4” (four guides) including the distances is generated only once. When calculating the distance between any customer pair who are not visible to each other, two rows and two columns are firstly added to the *guide matrix*; and then, the *straight-line distance matrix* of “6 × 6” including the distance between them and the distances between them and all the guide pairs is generated with the *visibility graph* approach. The matrix generated for *C1* - *C2* customer pair is given in Table 2.

In Table 2, *G_i* and *C_j* refer to the guide location *a* and the customer location *b* with the *ith* and *jth* indices, respectively, and *c_{ab}* is the distance/cost between *a* and *b*. For each customer pair who are not visible to each other, a new *straight-line distance matrix* is generated by only changing two rows at the bottom

and two columns at the right. Applying the *Dijkstra’s shortest path algorithm* on it, the shortest path between the related customer pair passing through the guides and its total cost/distance are found.

Table 2. Straight-line distance matrix generated for *C1* - *C2* customer pair

Location	G1	G2	G3	G4	C1	C2
G1	0	<i>c_{G1G2}</i>	<i>c_{G1G3}</i>	<i>c_{G1G4}</i>	<i>c_{G1C1}</i>	<i>c_{G1C2}</i>
G2	<i>c_{G2G1}</i>	0	<i>c_{G2G3}</i>	<i>c_{G2G4}</i>	<i>c_{G2C1}</i>	<i>c_{G2C2}</i>
G3	<i>c_{G3G1}</i>	<i>c_{G3G2}</i>	0	<i>c_{G3G4}</i>	<i>c_{G3C1}</i>	<i>c_{G3C2}</i>
G4	<i>c_{G4G1}</i>	<i>c_{G4G2}</i>	<i>c_{G4G3}</i>	0	<i>c_{G4C1}</i>	<i>c_{G4C2}</i>
C1	<i>c_{C1G1}</i>	<i>c_{C1G2}</i>	<i>c_{C1G3}</i>	<i>c_{C1G4}</i>	0	<i>c_{C1C2}</i>
C2	<i>c_{C2G1}</i>	<i>c_{C2G2}</i>	<i>c_{C2G3}</i>	<i>c_{C2G4}</i>	<i>c_{C2C1}</i>	0

2.2.3 Creating final distance matrix

Based on the four customers (*C1*, *C2*, *C3*, *C4*) in the example in Figure 5, the calculations are repeated for six customer pairs (*C1* - *C2*, *C1* - *C3*, *C1* - *C4*, *C2* - *C3*, *C2* - *C4*, *C3* - *C4*) and the upper triangle of the *final distance matrix* of “4 × 4” (Table 3) is completed that includes only the distances between all the customer pairs. The problem is thus transformed into the classical CVRP.

Table 3. Final distance matrix

Customer	C1	C2	C3	C4
C1	0	<i>c_{C1C2}</i>	<i>c_{C1C3}</i>	<i>c_{C1C4}</i>
C2	<i>c_{C2C1}</i>	0	<i>c_{C2C3}</i>	<i>c_{C2C4}</i>
C3	<i>c_{C3C1}</i>	<i>c_{C3C2}</i>	0	<i>c_{C3C4}</i>
C4	<i>c_{C4C1}</i>	<i>c_{C4C2}</i>	<i>c_{C4C3}</i>	0

The *final distance matrix* in Table 3 does not include any distance related to any guide. The distance obtained by using the *straight-line distance matrix* for any customer pair only forms the corresponding element in the *final distance matrix*. For the solution, the developed algorithm is applied on this matrix.

2.3 Optimization based on GA improved by a LS

VRP is a NP-hard problem since the complexity (*solution time*) increases exponentially with the increase of the problem size. In solving such complex and hard problems, GA is a robust optimization technique as a global search method from the field of *evolutionary computing*. Although the best one is not guaranteed, it provides a good solution set. To overcome this problem and prevent getting stuck at *local optimum*, it was hybridized with a LS. The workflow of the developed *memetic algorithm* (the third step in Figure 4) is given in Figure 6.

The details of the basic components of the *memetic algorithm* [24] example in Figure 6 are given in the following subsections. As a hybrid algorithm based on GA improved by a LS (*2-opt*), Uğur [25] had used it to solve the special 3D TSP in which all cities and solution paths were on the surfaces of a cuboid while it was used in this research for a completely different CVRP extension with circular obstacles in 2D environment.

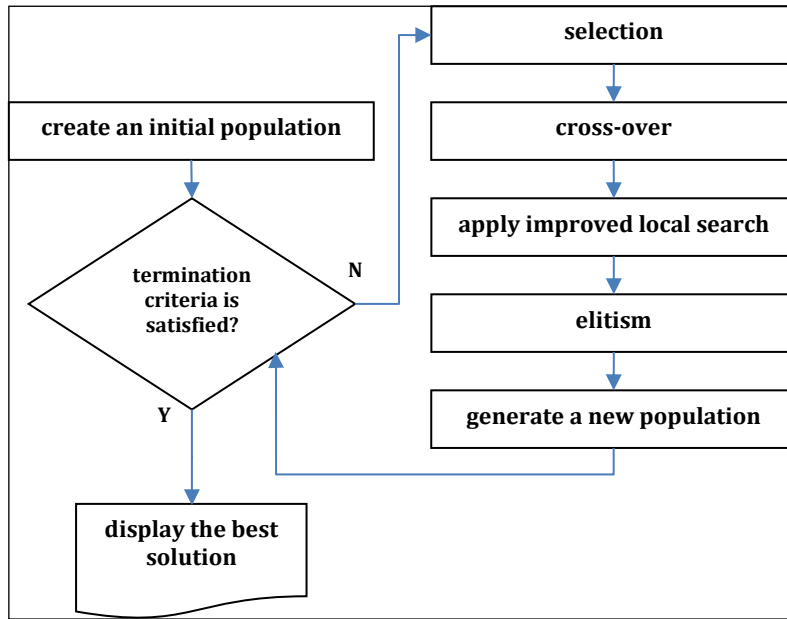


Figure 6. The workflow of the developed memetic algorithm

2.3.1 Chromosome representation

In the representation with one vector, each route separated from each other with the depot location 0 (zero) includes the orders of the customers on its own. Each customer takes place only once in each representation whose length may dynamically change. The representation of “{0 1 3 5 0 4 2 0 6}” consists of three routes given in Example 1:

Example 1:
 Route#1: depot 1 3 5
 Route#2: depot 4 2
 Route#3: depot 6

In Example 1, the customers are clustered in three routes. The number of locations in the representation is the sum of the number of customers (n) and the number of routes (zeros). When each vehicle meets only one request, the number of locations in the representation becomes $2n$. The representation of an appropriate candidate solution requires each of its routes to satisfy the problem-specific constraints.

2.3.2 Initial population creation

The nearest neighbor algorithm was used to create an initial population and the genetic process was configured so that any unfeasible solution did not exist in the search space. After calculating the distances between all customer pairs, for each location, a certain number of locations that are the closest ones to this location are firstly determined; and then, pairs of consecutive points that are closer to each other can be generated.

2.3.3 Fitness evaluation

In cost calculation, it was aimed to minimize both (i) the number of routes and (ii) the total distance in the solution. The fitness of the i^{th} chromosome in the

population is calculated with the multi-objective function F in Equation (4).

$$F(i) = \alpha \times m^i + \beta \times C^i \quad (4)$$

where α is the coefficient for the number of routes (m) and β is the coefficient for the sum of the lengths of all routes (C).

2.3.4 Genetic operators

The single-point and double-point permutation cross-overs were applied to the parents selected and the offspring obtained were subjected to a LS.

2.3.5 Local search

LS is an effective technique that improves the current solution iteratively by using its neighborhoods. In 2-opt algorithm, a chromosome is broken from two points and recreated so that this range would be in reverse. This continues as long as the local minimum is not achieved. Using this algorithm, it is aimed to further shorten the total route length and better/fast converge to the solution while providing diversity, and to decrease the total distance with the location changes of inner-route and inter-routes. After the change in the sequence (solution), inter-routes loads are balanced so that the number of routes either becomes fixed or is decreased by one when two consecutive zeros exist in a new feasible chromosome as in Example 2:

Example 2:
 Old : 0 1 3 5 0 4 2 0 6 → before 2-opt
 New : 0 1 3 5 0 0 2 4 6 → 0 1 3 5 0 2 4 6

The improved LS (2-opt algorithm) is given as pseudo-code in Table 4 that was applied at each generation when it would become the case to improve the chromosome in preventing its slowness.

Table 4. Pseudo-code of the improved LS applied

Algorithm:	
applyImprovedLocalSearch(Chromosome chrome)	
1.	while “the improvement is the case for <i>chrome</i> ” do
2.	specify the best edge pair of “ <i>i, i + 1</i> ” and “ <i>j, j + 1</i> ” for <i>chrome</i>
3.	if $dist(i, i + 1) + dist(j, j + 1) > dist(i, j) + dist(i + 1, j + 1)$ then
4.	exchange the edges and update the fitness of <i>chrome</i>
5.	end if
6.	end while

In Table 4, i and j refer to the genes in the *chrome* while $dist$ is the matrix including the distances between all customer pairs.

2.3.6 Next generation creation

At each generation, *elitism* is firstly applied and the best two chromosomes are directly passed to the next one. Then, to maintain the population size (n), “ $n - 2$ ” offspring are produced and the chromosomes obtained are exchanged with the parents starting with the worst one. To obtain better chromosomes, offspring who are not better than their parents are also given the chance to live.

2.3.7 Termination criteria

The algorithm execution is stopped when the maximum number of generations is reached.

3. Results

In this section, the details for data set and experimental setup are firstly given. Then, to show the performance of the developed algorithm, the experiments in the environments without obstacle are presented for benchmarking. Lastly, to show the applicability, the details in placing circular obstacles and the experiments conducted on the CVRP_EWCO are given.

3.1 Data set and experimental setup

The working space is considered as a land, map, or a scene that is in accordance with the dimensions (width/height) of the simulation tool of “ 554×554 ” unit² (Figure 7). Predetermined environment size allows to change the obstacle radius easily. When obstacles are small, their impacts may not be observed sufficiently. The scene is set as squared so that it can contain a certain number of obstacles.

The developed algorithm was tested as follows: (i) in the environments without obstacle by using a few CVRP instances from the VRPLIB library in literature, and (ii) on the CVRP_EWCO for different customer-

obstacle counts and obstacle sizes with various *obstacle occupancies* where the obstacles are placed in the environment regularly. In the first experiments (Section 3.2), location data, the amounts of requests and vehicle capacity were used for each CVRP instance. These experiments were repeated with the same point sets. In other experiments (Section 3.4 and Section 3.5) on the CVRP_EWCO, random point sets were used while the amounts of requests and vehicle capacity were fixed. In these experiments, each customer request is 10 while the vehicle capacity is 250. For example, the number of routes becomes *four* for the solution of each problem including 100 customer locations since the total request is “1000 (100×10)”. In the experiments in which the number of customers changes (Section 3.4), the number of routes in the solution may also change. These experiments were repeated with different point sets. For each run in each experiment, the number of routes and the total cost/distance, the number of generations in which the best value was found and the run-time at that moment, and the total run-time were saved. The GA parameters and their values used in all the experiments are given in Table 5.

Table 5. Test parameters and the related values

Parameter	Value
population size	100
maximum number of generations	1000
selection method	tournament
probabilities for cross-over and LS	0,80 - 0,05
α and β [26]	0,7 - 0,5

When using *the nearest neighbor algorithm* to create an initial population, the *nearest neighbor* value and the probability for applying this algorithm are 5 and 0,90, respectively.

For the developed algorithm, a computer graphics supported *visual simulation tool* was designed (a screenshot in Figure 7) and the experiments were conducted by using C# on Microsoft Visual Studio 2010 on a Windows 7 operating system installed Intel Pentium Dual CPU notebook at 2.13 GHz processor with 3GB main memory.

3.2 Testing the developed algorithm in the environments without obstacle

To show the statistical success of the developed algorithm, it was run on a few CVRP instances [27], 10 times per each one. The number of routes, the paths and the minimum/maximum distances were determined with average distance, average error (*the formula* in Equation (5)) and standard deviation, and vehicle occupancy (*the formula* in Equation (6)). The results obtained are given in Table 6.

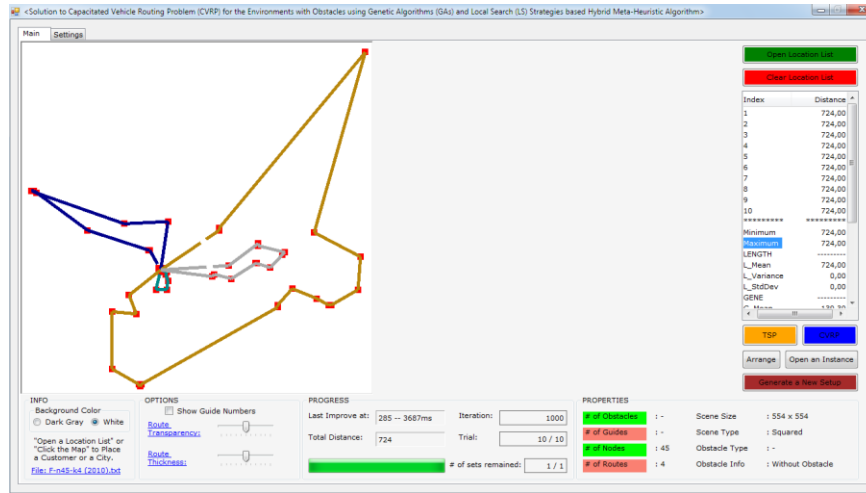


Figure 7. The computer graphics supported *visual simulation tool* designed

Table 6. Results regarding the classical CVRP's solution

Instance	best-known value [28]	n	m	q	(*)	(^)
att-n48-k4	40002	47	4	15	40002	0,73
A-n34-k5	778	33	5	100	778	0,92
A-n80-k10	1763	79	10	100	1763	0,94
B-n39-k5	549	38	5	100	549	0,88
E-n22-k4	375	21	4	6000	375	0,94
E-n23-k3	569	22	3	4500	569	0,75
E-n30-k3	534	29	3	4500	534	0,94
E-n51-k5	521	50	5	160	521	0,97
E-n101-k8	815	100	8	200	815	0,91
F-n45-k4	724	44	4	2010	724	0,90
F-n72-k4	237	71	4	30000	237	0,96

* (average distance obtained with the developed algorithm)

^ (vehicle occupancy)

$$error (\%) = \frac{mean - best_known}{best_known} \times 100 \quad (5)$$

where *mean* is the average distance and *best_known* is the best-known value.

$$vehicle\ occupancy = Q \div (m \times q) \quad (6)$$

where *Q* is the total load on vehicles (*total amount of the requests of all customers*), *m* is the number of vehicles, and *q* is the vehicle capacity.

In Table 6, *n* is the number of customers. As seen, in each run for each instance, the minimum number of routes/vehicles and the shortest total route length were found that have been reported in literature [28]. Since average errors and standard deviations are zero, the results obtained are fairly successful with the complete convergence provided.

3.3 Placement of circular obstacles

Before generating the depot-customer locations, the obstacles and guides to be distributed onto the environment homogeneously are generated at regular spaces in matrix form. The parameters considered here are *as follows*:

- *W* and *H* are the width and height of the working space

- *R* and *C* are the numbers of row and column of the matrix for the obstacles to be placed in this form
- *radius* and *diameter* are the radius and diameter of each obstacle

The algorithm to generate circular obstacles is given as pseudo-code in Table 7.

Table 7. Pseudo-code to generate circular obstacles

```

Algorithm: createCircularObstacles
1. wR = W / (1 + R)
2. if wR < diameter then
3.   error: "obstacles cannot be created with these inputs!"
4.   return
5. end if
6. hR = H / (1 + C)
7. if hR < diameter then
8.   error: "obstacles cannot be created with these inputs!"
9.   return
10. end if
11. clear the obstacle list
12. x = -radius
13. for r = 1 to R do
14.   x = x + wR
15.   y = -radius
16.   for c = 1 to C do
17.     y = y + hR
18.     create the obstacle at "x, y" with radius and add it to the list
19.   end for
20. end for
    
```


With the algorithm in Table 7, " $R \times C$ " regular obstacles are generated and distributed onto the environment homogeneously (see Figure 3).

The obstacle radius is set so that it is not over than the maximum value in which the maximum number of obstacles can be placed in the environment without intersecting with each other. The gap between (i) each pair of consecutive obstacles on the same horizontal/vertical line, or (ii) an edge of the environment and the obstacles on the obstacle line that is the closest one to this edge depends on the environment size and obstacle count-size.

3.3.1 Creation of guides

Guides are placed in the environment so that each obstacle is seen from the *four* corners by the *four* guides that are the closest ones to this obstacle and the center of gravity of these guides becomes the center of the circle corresponding to this obstacle. The algorithm to generate guides is given as pseudo-code in Table 8.

Table 8. Pseudo-code to generate guides

Algorithm: createGuides	
1.	$rUpper = (R + 1) \times 2$
2.	$cUpper = (C + 1) \times 2$
3.	$wR = W / rUpper$
4.	$hR = H / cUpper$
5.	clear the guide list
6.	$r = 1$
7.	while $r < rUpper$ do
8.	$x = r \times wR - 1$
9.	$c = 1$
10.	while $c < cUpper$ do
11.	$y = c \times hR - 1$
12.	create the guide at " x, y " and add it to the list
13.	$c = c + 2$
14.	end while
15.	$r = r + 2$
16.	end while

With the algorithm in Table 8, " $(R + 1) \times (C + 1)$ " regular guides are generated for " $R \times C$ " regular obstacles and distributed onto the environment homogeneously (see Figure 3).

3.3.2 Creation of depot-customer locations

As the depot-customer locations, the area outside the obstacles and guides is used. Therefore, firstly obstacles and guides, and random depot-customer locations are then generated and placed in the environment while taking into consideration the cases in which a point is both not enclosed by a circle and does not intersect with a guide.

3.3.3 Setup regarding the experimental study

In the experimental study on the CVRP_EWCO, obstacles and guides are placed in the environment regularly. Depot-customer locations are randomly

generated with neither being placed on any obstacle nor overlapping with the guides. In the experiments, it was analyzed how the changes of customer-obstacle counts and obstacle size affected the paths and the total distances determined through the guides. However, the changes of the amounts of requests, vehicle capacity and the number of routes were not considered. In the experiments, to use the scene well, obstacles were placed in the environment so that there would occur enough space on it outside the obstacles and the gap between any obstacle pair was not so narrow. Additionally, in each experiment, the *obstacle occupancy* in the environment (*area covered by all the obstacles on it*) was also calculated.

3.4 Experiments for different customer counts

In these experiments, the number of customers is changed while the number of obstacles is "100 (10×10)" and the obstacle radius is 10 (*maximum value for 100 obstacles*). Firstly, 100 obstacles are placed in the environment, and the experiment is started with 100 customers and repeated 10 times. Then, for the same obstacle setup, 15 random locations are removed from the current set of customer locations and the next one is obtained. The experiments are conducted in this manner by reducing the number of customers until it becomes 10 for the related setup. This was not repeated for different customer placements. While the *obstacle occupancy* in the environment is 10,24%, the results with a sample are given in Figure 8, Graph 1 and Table 9.

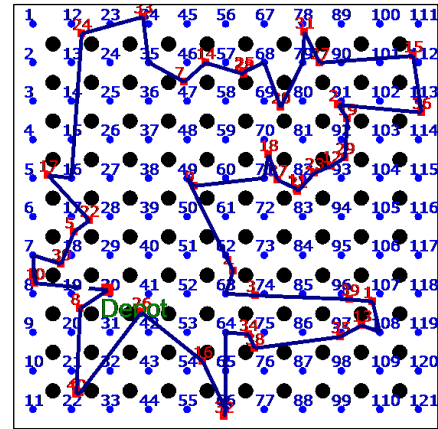
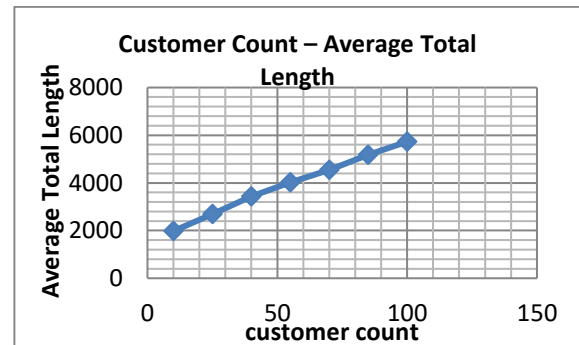


Figure 8. 25 customers, 100 obstacles and "121 (11×11)" guides in the environment for one route



Graph 1. Total route lengths for different customer counts

In Graph 1, for the same obstacle setup, with the increase of the number of customers in the environment, the complexity and the total distance increase linearly.

3.5 Experiments for various obstacle occupancies in the environment

In these experiments, while the number of customers was 100, both different obstacle counts and different obstacle sizes were used as the baseline.

3.5.1 Experiments for different obstacle counts

In these experiments, the number of obstacles is changed while the obstacle radius is 10 (*maximum value for 100 obstacles*). With the change of the number of obstacles, the locations of the obstacles and both the number and the locations of the guides change. Moreover, customer locations cannot be placed on a common area for all obstacle placements. Therefore, in each experiment, 100 customer locations are placed in the environment and the routes are determined. This was repeated 10 times for different customer placements. The results with a sample are given in Figure 9, Graph 2 and Table 10.

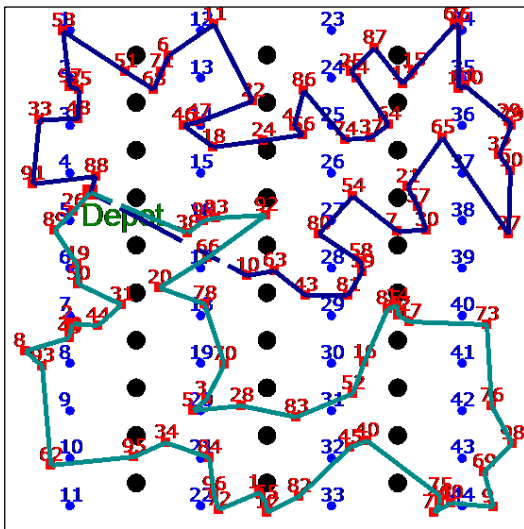


Figure 9. 100 customers, “30 (10 × 3)” obstacles and “44 (11 × 4)” guides in the environment for two routes (the vehicle capacity is 500)

In Graph 2, with the increase in the number of obstacles, the complexity increases fairly. Moreover, the total distance may either increase or decrease. When the number of obstacles changes, the locations of them also change. Therefore, in these experiments, since customer locations cannot be a set of common points for each experiment, a certain set of customer locations was not used. The increase in the number of obstacles increases the number of guides and the path alternatives, and the total distance therefore might be decreased. For example, the increase of the number of guides has caused the total distance to decrease at the end of the graph.

3.5.2 Experiments for different obstacle sizes

In these experiments, the obstacle radius is changed while the number of obstacles is “100 (10 × 10)”. Firstly, 100 customer locations are placed in the environment so that the largest sized 100 obstacles covering the largest area are placed in the environment. In each experiment, without changing the locations, the obstacle radius is reduced until it becomes the minimum. This was repeated 10 times for the same customer placement. The results with a sample are given in Figure 10, Graph 3 and Table 11.

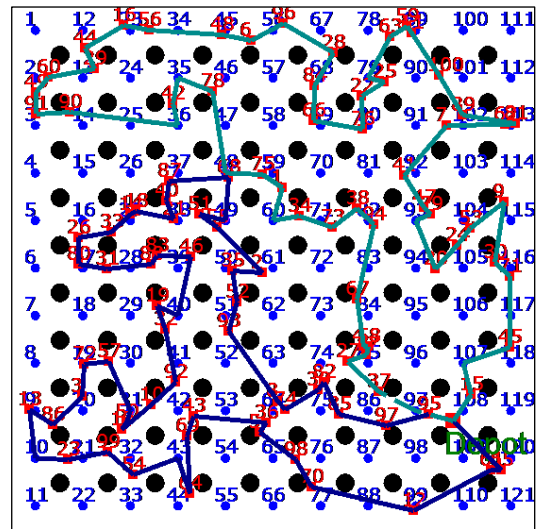
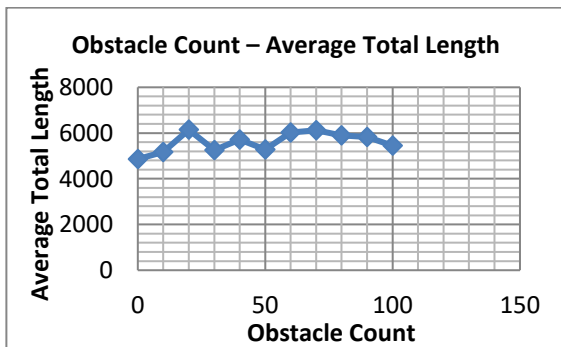
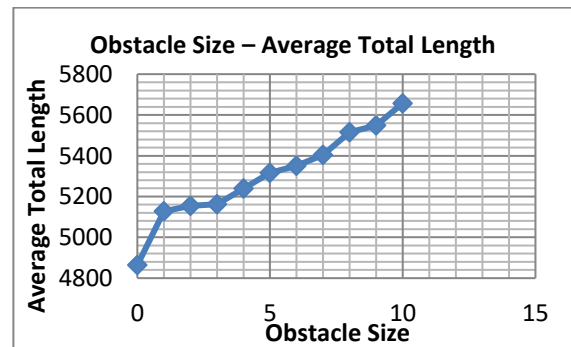


Figure 10. 100 customers, 100 obstacles and “121 (11 × 11)” guides in the environment for two routes (the vehicle capacity is 500 and the obstacle radius is 10)



Graph 2. Total route lengths for different obstacle counts



Graph 3. Total route lengths for different obstacle sizes

Table 9. The change of customer count with the fixed obstacle count-size (“100 (10 × 10)” / the obstacle radius is 10)

CC		10	25	40	55	70	85	100
RC		1	1	2	3	3	4	4
TL	Avg	1981	2696	3429	4015	4540,2	5172,7	5728,6
	SD	0	0	0	0	4,94	59,68	25,21
RT	Avg	1,4	49,4	355,4	585,7	1899,7	3731,5	5762,9
	SD	4,2	104,3	186,39	356,59	583,07	875,34	622,81

CC: customer count / RC: route count

TL: total length / RT: run-time during the genetic process (ms) / SD: standard deviation

Table 10. The change of obstacle count with the fixed customer count and obstacle size (100 / the obstacle radius is 10)

OC	X	1 x 10	2 x 10	3 x 10	4 x 10	5 x 10	6 x 10	7 x 10	8 x 10	9 x 10	10 x 10	
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
GC		0	22	33	44	55	66	77	88	99	110	121
OFR		0	1,02	2,05	3,07	4,09	5,12	6,14	7,17	8,19	9,21	10,24
TL	Avg	4863,9	5174,9	6144,5	5258,3	5715,8	5281,2	6018,7	6113,9	5898,2	5828,5	5447,9
	SD	34,57	33,27	56,91	130,05	29,42	52,32	47,6	48,17	39,81	26,65	91,03
RT	Avg	6608,8	6018	7020,8	5787,4	6506,8	6204	6094,8	6119,1	5915,2	6629	6959,8
	SD	732,48	902,24	1170,6	1070,84	1425,56	542,79	1150,55	1101,82	1201,11	576,71	433,17

OC: obstacle count / GC: guide count / OFR: obstacle occupancy (%)

TL: total length / RT: run-time during the genetic process (ms) / SD: standard deviation

Table 11. The change of obstacle size with the fixed customer-obstacle counts (100 / “100 (10 × 10)”)

OR		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
OFR		0	0,10	0,41	0,92	1,64	2,56	3,68	5,02	6,55	8,29	10,24
TL	Avg	4863,9	5127,5	5154,3	5162,4	5239,9	5315,9	5351,4	5403,9	5515,1	5548,8	5657,4
	SD	34,57	25,17	27,63	17,52	24,01	21,98	15,08	20,67	35,57	26,6	41,44
RT	Avg	6608,8	62895,6	61126,7	63413,2	64833,9	60147	61283,4	59522,8	61381,7	59529,4	61816,1
	SD	732,48	3679,75	3016,79	2286,31	2301,07	4298,14	3201,89	2469,57	3169,54	3627,4	3998,45

OR: obstacle radius / OFR: obstacle occupancy (%)

TL: total length / RT: run-time during the genetic process (ms) / SD: standard deviation

In Graph 3, the increase of the obstacle radius increases the *obstacle occupancy* in the environment squarely. For different obstacle sizes, neither the centers of the obstacles nor the locations of the guides change. As the obstacles get larger, the total distance increases linearly. The passable points for the larger sized obstacles are also passable for the smaller sized ones. As the obstacles get smaller for the same set of customer locations, the total distance decreases linearly. While the obstacle radius is zero (*the environment without obstacle*), all customer pairs are *visible to each other*. Therefore, when it becomes 1 (*the environment with obstacles*), the total distance increases dramatically.

4. Discussion and Conclusion

In the experimental study on the CVRP_EWCO, depot-customer locations and obstacle count-size were set for different point sets and different obstacle setups. The optimal set of routes was determined with the minimum cost obtained within a small number of generations (100 on average). The appropriate solutions were able to be achieved within short run-

times and the developed algorithm could converge to the best values fast with the successful results.

When the guides are away from the obstacles, longer paths (*total distances*) may become the case. On the other hand, obstacles may be neither identical nor placed in the environment regularly. Therefore, obstacle size, in most cases, may cause bigger differences for the total distances rather than the number of obstacles. The optimization of solution guarantees the length of each route in the solution would be the minimum or near-minimum. To further shorten the length of any route, it may be an alternative to move closer to the obstacles.

As observed, the increase of the number of customers increases the total distance. The increase of the number of customers/obstacles increases the number of calculations fairly since the cases between all customer pairs and all guide pairs are taken into consideration. With the increase of obstacle count-size; (i) the available free space in the environment is reduced, (ii) it might not be possible to reach at the customers through other customers around the

obstacles directly, and (iii) the total distance therefore may increase. On the other hand, depending on the different customer placements, the experiments for the change of the number of obstacles do not affect the outcomes very much (see Section 3.5.1).

In this research, CVRP was addressed for the *environments with circular obstacles* (CVRP_EWCO) as its special case in real-life. With the transformation of the problem into the classical CVRP, the navigations between depot-customer locations were done through the guides at certain distances to the obstacles placed in the environment regularly. Moreover, the optimal solutions could be provided to the problem with the developed *memetic algorithm*. Using the solution method proposed, it will be possible to adapt VRP to the working-areas that may include obstacles through which the vehicles cannot pass. Thus, this problem might be extended to apply in narrow and confined areas such as bus terminals, construction zones, factories or harbors. Furthermore, the solution method proposed can be adapted to solve other VRP types or similar problems.

Acknowledgment

This research is based on the PhD thesis titled "Developing a Solution Method to Capacity Constrained Vehicle Routing Problem for the Environments with Obstacles Using Metaheuristic Algorithms" in 2016 at the Department of Computer Engineering in Ege University, İzmir/Turkey.

Declaration of Ethical Code

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

References

- [1] Dantzig, G. B., Ramser, J. H. 1959. The truck dispatching problem. *Management Science*, 6(1), 80-91.
- [2] Boonsam, P., Suthikarnnarunai, N., Chitphaiboon, W. 2011. Assignment problem and vehicle routing problem for an improvement of cash distribution. *World Congress on Engineering and Computer Science (WCECS)*, Vol II, October 19-21, San Francisco, USA.
- [3] Qureshi, G., Bajaj, P. R., Puranik, P. V. 2012. Particle swarm optimization with genetic operators for vehicle routing problem. *International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST)*, 4(7), 3086-3090.
- [4] Yücenur, G. N., Demirel, N. Ç. 2011. A hybrid algorithm with genetic algorithm and ant colony optimization for solving multi-depot vehicle routing problems. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Sigma 29(3), 340-350.
- [5] Wang, C. H., Lu, J. Z. 2009. A hybrid genetic algorithm that optimizes capacitated vehicle routing problems. *Expert Systems with Applications*, 36(2), 2921-2936.
- [6] Yurtkuran, A., Emel, E. 2010. A new hybrid electromagnetism-like algorithm for capacitated vehicle routing problems. *Expert Systems with Applications*, 37(4), 3427-3433.
- [7] Fung, R. Y. K., Liu, R., Jiang, Z. 2013. A memetic algorithm for the open capacitated arc routing problem. *Transportation Research Part E: Logistics and Transportation Review*, 50, 53-67.
- [8] Longo, H., de Aragão, M. P., Uchoa, E. 2006. Solving capacitated arc routing problems using a transformation to the CVRP. *Computers & Operations Research*, 33(6), 1823-1837.
- [9] Luo, J., Chen, M. R. 2014. Improved shuffled frog leaping algorithm and its multi-phase model for multi-depot vehicle routing problem. *Expert Systems with Applications*, 41(5), 2535-2545.
- [10] Stanojević, M., Stanojević, B., Vujošević, M. 2013. Enhanced savings calculation and its applications for solving capacitated vehicle routing problem. *Applied Mathematics and Computation*, 219(20), 10302-10312.
- [11] Tlili, T., Faiz, S., Krichen, S. 2014. A hybrid metaheuristic for the distance-constrained capacitated vehicle routing problem. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 109, 779-783, 2nd World Conference on Business, Economics and Management.
- [12] Marinakis, Y., Iordanidou, G. R., Marinaki, M. 2013. Particle swarm optimization for the vehicle routing problem with stochastic demands. *Applied Soft Computing*, 13(4), 1693-1704.
- [13] Bortfeldt, A. 2012. A hybrid algorithm for the capacitated vehicle routing problem with three-dimensional loading constraints. *Computers & Operations Research*, 39(9), 2248-2257.
- [14] Cacchiani, V., Hemmelmayr, V. C., Tricoire, F. 2014. A set-covering based heuristic algorithm for the periodic vehicle routing problem. *Discrete Applied Mathematics*, 163(1), 53-64.
- [15] Hà, M. H., Bostel, N., Langevin, A., Rousseau, L. M. 2014. An exact algorithm and a metaheuristic for the generalized vehicle routing problem with

- flexible fleet size. *Computers & Operations Research*, 43, 9-19.
- [16] Patle, B. K., Ganesh Babu L, Anish Pandey, Parhi, D. R. K., Jagadeesh, A. 2019. A review: On path planning strategies for navigation of mobile robot. *Defence Technology*, 15 (4), August, 582 - 606.
- [17] Patle, B. K., Parhi, D. R. K., Jagadeesh, A., Kashyap, S. K. 2018. Matrix-Binary Codes based Genetic Algorithm for path planning of mobile robot. *Computers & Electrical Engineering*, 67, April, 708 - 728.
- [18] Nguyen, H. T., Le, H. X. 2016. Path planning and Obstacle avoidance approaches for Mobile robot. *IJCSI International Journal of Computer Science Issues*, 13 (4), July.
- [19] Sudhakara, P., Ganapathy, V., Priyadharshini, B., and Sundaran, K. 2018. Obstacle Avoidance and Navigation Planning of a Wheeled Mobile Robot using Amended Artificial Potential Field Method. *Procedia Computer Science*, 133, 998 - 1004. *International Conference on Robotics and Smart Manufacturing (RoSMa2018)*.
- [20] Hassani, I., Maalej, I., Rekik, C. 2018. Robot Path Planning with Avoiding Obstacles in Known Environment Using Free Segments and Turning Points Algorithm. *Hindawi Mathematical Problems in Engineering*, Article ID 2163278, 13 pages.
- [21] Sun, G., Zhou, R., Di, B., Dong, Z., Wang, Y. 2019. A Novel Cooperative Path Planning for Multi-robot Persistent Coverage with Obstacles and Coverage Period Constraints. *Sensors*, 19, 1994.
- [22] Bai, X., Yan, W., Cao, M., Xue, D. 2019. Distributed multi-vehicle task assignment in a time-invariant drift field with obstacles. *IET Control Theory & Applications*, 13 (17), Special Issue: Distributed Optimisation and Learning for Networked Systems.
- [23] Wang, P., Gao, S., Li, L., Sun, B., Cheng, S. 2019. Obstacle Avoidance Path Planning Design for Autonomous Driving Vehicles Based on an Improved Artificial Potential Field Algorithm. *Energies*, 12, 2342.
- [24] Moscato, P., Cotta, C. 2003. A gentle introduction to memetic algorithms. pp 105-144. Glover, F., Kochenberger, G. A., ed. *Handbook of Metaheuristics*, Springer US, 57, Boston MA, 560p.
- [25] Uğur, A. 2008. Path planning on a cuboid using genetic algorithms. *Information Sciences*, 178(16), 3275-3287.
- [26] Chand, P., Mohanty, J. R. 2013. Solving vehicle routing problem with proposed non-dominated sorting genetic algorithm and comparison with classical evolutionary algorithms. *International Journal of Computer Applications (IJCA)*, 69(26), 34-41.
- [27] *Networking and Emerging Optimization*. 2013. Capacitated VRP Instances | Vehicle Routing Problem. <http://neo.lcc.uma.es/vrp/vrp-instances/capacitated-vrp-instances/> (Access Date: 03.10.2020).
- [28] *Computational Infrastructure for Operations Research*. 2003. Vehicle Routing Data Sets. <http://www.coin-or.org/SYMPHONY/branchandcut/VRP/data/index.htm.old> (Access Date: 03.10.2020).

Farklı Soğutma Kanallarına Bir Kokil Kalıp Çekirdeğinin Termal Davranışlarının Nümerik Olarak İncelenmesi

Osman İPEK¹ , Mehmet KAN^{*2} 

^{1,2}Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendislik Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 08.11.2020, Kabul / Accepted: 22.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Kokil Kalıp,
Soğutma Kanalı Tasarımı,
HAD analizi

Özet: Bu çalışmada, farklı soğutma kanallarına sahip bir kokil kalıp çekirdeği nümerik olarak incelenmiştir. Klasik soğutma kanallı kalıp çekirdeği, kanatlı soğutma kanallı kalıp çekirdeği ve dalgalı soğutma kanallı kalıp çekirdeğinin 3D-CAD çizimleri yapılmıştır. Elde edilen tasarımların termal davranışları Fluent yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir. Soğutma performanslarının karşılaştırılması amacıyla, klasik, kanatlı ve dalgalı soğutma kanallı kalıp çekirdeklerinin termal davranışları nümerik olarak incelenmiştir. Erimiş metalin (Al6061 alüminyum alaşımı) kalıba dökülmesinden itibaren kalıp iç yüzeyinden 0-5. s zaman aralığında ve 0.5 s zaman adımlarıyla alınan verilerle kalıp çekirdeklerinden elde edilen ürünün (supap) sıcaklık dağılımı, katılaşma oranları karşılaştırmalı olarak irdelenmiştir. Soğutma performans sonuçlarının karşılaştırılmasından, supap sap kısmında kanatlı soğutma kanallı kalıp çekirdeğinin, supap baş kısmında dalgalı soğutma kanallı kalıp çekirdeğinin soğutma performansının daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

Numerical Investigation of Thermal Behavior of a Permanent Mold Core to Different Cooling Channels

Keywords

Permanent Mold,
Cooling Channel Design,
CFD Analysis

Abstract: In this study, a permanent mold core with different cooling channels is analyzed numerically. 3D-CAD drawings of classical cooling channel mold core, winged cooling channel mold core and curved cooling channel mold core were made. The thermal behaviors of the designs obtained were analyzed using Fluent software. In order to compare the cooling performances, the thermal behaviors of classical, winged and curved cooling channel mold cores were analyzed numerically. After the molten metal (Al6061 aluminum alloy) was poured into the mold, the temperature distribution and solidification rates of the product (valve) obtained from the mold cores were analyzed in comparison with the data obtained from the inner surface of the mold in a time interval of 0-5. s and with 0.5 s time steps. Comparing the cooling performance results, it has been observed that the cooling performance of the mold core with winged cooling channels in the valve stem part and the mold core with curved cooling channels at the valve head part are better.

1. Giriş

Sanayinin temelinde, ürünlerin imalat parametrelerine uygun olarak üretilmesi ve bu ürünlerin problemsiz olarak birbirinin yerine kullanılabilmesi amaçlanmaktadır. Bu ürünlerin, seri ve ekonomik metotlarla imal edilmesi için yeni üretim teknikleri ortaya çıkmakta veya mevcut olanların geliştirilmesine katkı sağlamaktadır. Sıvı veya katı hammaddenin belirli şekil ve nitelikleri barındıran bir geometri içinde sıkıştırılması suretiyle imalatın gerçekleşmesi olarak tanımlanan kalıpcılık, birçok

parçanın seri ve ucuz bir şekilde talep edilen özelliklerde imal edilmesi için en ideal metot olarak kullanılmaktadır. Teknolojik gelişmelerin artması ve bunun imalat proseslerine olan etkisi sebebiyle kalıpcılık önemli aşamalar kaydetmiş, önceden kalıp ile imalatı göz önünde bulundurulmayan parçalar bugün kalıp sektörü için çok kolay üretilebilecek duruma gelmiştir. Hızlı imalatın ve endüstrileşmenin ana esaslarından biri olan kalıpcılıkla üretilen parçaları kullanan sektörler arasında, otomotiv, inşaat, tekstil, plastik, elektronik, savunma, kauçuk ve lastik, cam sanayi gibi sanayi kolları başta

*İlgili yazar: mehmetkan@sdu.edu.tr

gelmektedir. Kalıpcılık, ekonomiyi güçlendiren ve ekonominin gelişimini katkı sağlayan kesimlerin önde gelenlerinden birisidir. [1-7].

Metal kalıplar oldukça yüksek sıcaklıklarda çalışırlar. Yüksek sıcaklıklarda çalışmaları nedeniyle termal gerilme ve şekil deformasyonlarına maruz kalan kalıpların ömrü kısalmaktadır. Metal kalıpların tasarımında, erimiş metal ile kalıp arasındaki gerçekleşen ısı alış-verişi ile hal değişimine ilişkin malzeme özelliklerinin önceden belirlenmesi gerekmektedir [8-10]. Metal kalıplarda imalatı gerçekleştirilen ürünlerin kompleks geometrilere sahip olmalarından dolayı, 3D-CAD tasarımların yapılması gerekmektedir. Fakat üç boyutlu simülasyonlarda optimum sürede sonuca ulaşmak imalat için oldukça önem çok arz etmektedir. Metal kalıba döküm sırasında en çok karşılaşılan sorunlardan birisi de kalıp dizaynı olmaktadır. Özellikle kokil kalıp tasarımı farklı ve karmaşık hesaplamalar içermektedir. Yüksek üretim maliyeti olan metal kalıpların amortisman süreleri, tasarım ömrüne göre daha kısa olması önemli problemlerden biri olarak gözükmemektedir. [11]. Bu kalıpların tahmin edilen amortisman sürelerinden önce çalışma ömürlerini tamamlamaları büyük bir maliyet oluşturmaktadır. Bu problemin temelinde kalıpların termal analizlerinin doğru bir şekilde yapılmamasından kaynaklanmaktadır.

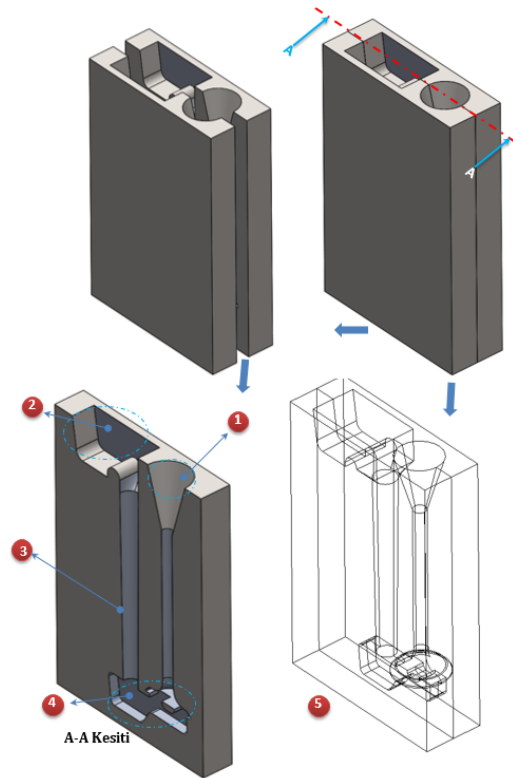
Kokil kalıba döküm yöntemi ile üretilen parça malzemelerin mikro yapısının ince taneli ve mekanik özelliklerin daha iyi olması için homojen ve hızlı bir şekilde soğutulması gerekmektedir. Bu homojen ve hızlı soğutma aynı zamanda üretim hızını da arttırmaktadır. Bu sebeple parçaya özel geometride soğutma kanalı tasarımları yapılmış, homojen soğutma amacıyla soğutma kanallarının verimliliği ve üretim kalitesini geliştirmek için korelasyonlar türetilmiştir. Uygun soğutma kanallarıyla daha iyi bir ısı transferinin meydana geldiği teorik ve deneysel olarak ispatlanmıştır. Metal kalıplama yönteminde homojen olmayan soğutma sonucu meydana gelen kalıp hatalarını (parça çarpılmaları, eğilme ve sıcak nokta kusurları vb.) önlemek için çalışmalar yapılmıştır. Kalıplama işlemi sırasında kalıp malzemelerinde gerilmeler, aşınmalar ve yapısal olarak deformasyonlar ortaya çıkmaktadır. Bu problemlerin kalıp yüzeyinde çatlaklara sebebiyet verdiği yapılan araştırmalarda görülmektedir [12-17]. Çalışmalarda, bu bozulmaları azaltmak için sonlu elemanlar stres modeli geliştirilmiş, bu model sayesinde ısı transferi hakkında korelasyonlar türetilmiştir. Üretilen numunelerin mikro yapıları ve mekanik özellikleri incelenmiştir [18-24].

Yapılan bu çalışmada, soğutma performanslarının karşılaştırılması amacıyla farklı soğutma kanallarına sahip bir kokil kalıp çekirdeği termal davranışları nümerik olarak incelenmiştir. Elde edilen tasarımların termal davranışları Fluent yazılımı kullanılarak analiz

edilmiştir. Erimiş metalin (Al6061 alüminyum alaşımı) kalıba dökülmesinden itibaren kalıp iç yüzeyinden 0-5. s zaman aralığında ve 0.5 s zaman adımlarıyla alınan verilerle kalıp çekirdeklerinden elde edilen ürünün (supap) sıcaklık dağılımı, katılma oranları karşılaştırmalı olarak irdelenmiştir. Kokil kalıp çekirdeğinde döküm parçası olarak otomotiv sektöründe termal ve dinamik etkiler altında çalışan, en kritik motor parçalarından birisi olan dizel içten yanmalı bir motorun egzoz supabı kullanılmıştır. Kalıp çekirdeğinde soğutma kanallarındaki akış nümerik olarak incelenmiştir. Yapılan analizlerde, soğutma performans sonuçlarının karşılaştırılmasından, supap sap kısmında kanatlı soğutma kanallı kalıp çekirdeğinin, supap baş kısmında dalgalı soğutma kanallı kalıp çekirdeğinin soğutma performansının daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

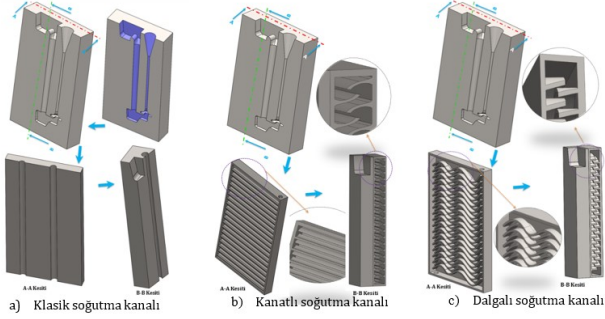
2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, kokil kalıp çekirdeğinde döküm parçası olarak otomotiv sektöründe termal ve dinamik etkiler altında çalışan, en kritik motor parçalarından birisi olan dizel içten yanmalı bir motorun egzoz supabı kullanılmıştır. Kalıp çekirdeğinde soğutma kanallarındaki akış nümerik olarak incelenmiştir. Şekil 1'de görüldüğü gibi kokil kalıp çekirdeği katı modelinin simetri kalıp parçaları kompakt olarak tasarlanmıştır. Döküm parçası için optimum soğutma yapılması amacıyla klasik soğutma kanalları tasarlanmıştır.



Şekil 1. Kokil kalıp çekirdeğinin 3D-CAD çizimi (1. Hava cebi, 2. Döküm havuzu, 3. Döküm yolu, 4. Döküm havuzu taban kısmı, 5. Kalıbın saydam görünüşü)

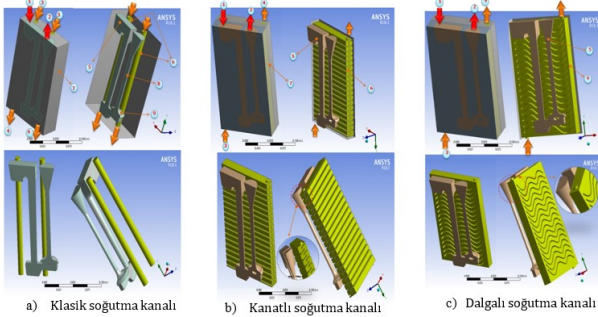
Kokil kalıp çekirdeğinin çiziminden sonra Şekil 2’de verilen döküm parçası için optimum soğutma yapılması amacıyla soğutma kanalları tasarlanmıştır. Tasarlanan soğutma kanallarının, ısı transferine etkisi ve erimiş metalin katılaşması simetri durumundan dolayı kalıbın yarısı için nümerik olarak irdelenmiştir.



Şekil 2. Farklı soğutma kanal tasarımları

2.1. Fluent Yazılımında Kullanılan Temel Denklemler ve Analiz Çözümlemesindeki Metotlar

HAD (Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği) analizlerinde sayısal ağ yapısı oluşturulmuştur. Farklı soğutma kanallı kokil kalıp çekirdeklerinin akış hacmi modelleri için Tetra Hedral sayısal ağ yapısı geometrisi kullanılmıştır. Bu modelde ortalama 9.917,834 elaman, 5.694,075 adet düğüm noktası bulunmaktadır. Şekil 3’de görüldüğü gibi metal kalıp çekirdeğinde dolaşan akışkana ait akış hacmi modeli oluşturulmuştur.



Şekil 3. Farklı soğutma kanalları için akış hacmi (1.Erimiş metalin kokil kalıba girişi, 2. Erimiş metalin kalıptan çıkış ağzı, 3. Soğutma akışkanının (ısı transfer yağı) kalıba girişi, 4. Soğutma akışkanının kalıptan çıkışı, 5. Erimiş metalin akış hacmi, 6. Soğutucu akışkanının akış hacmi, 7. Kalıp, 8. Supabın sap kısmı, 9. Supabın baş kısmı)

Sonlu hacimler metoduna dayanan bu yöntemde Fluent veya diğer modelleme programları kullanılmaktadır. Programlardan alınan sayısal ağ yapısı dosyalarına sınır şartları ve parametreler uygulanarak sistemin çözümü yapılmaktadır. Sayısal çalışmada kullanılacak programlarda üç boyutlu ve zamana bağımlı kütle korunumu, momentum ve enerji denklemleri çözdürülecektir. Fluent programı, sistemi çözüme ulaştırmak için geri planda aşağıdaki denklemleri kullanılmaktadır [25].

Kütle korunum denklemi Denklem 1’de gösterilmiştir.

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

Momentum denklemi ise X, Y ve Z eksenleri için Denklem 2-4’te verilmiştir:

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

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

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

Enerjinin korunumu denklemi (Denklem 5) aşağıda verilmiştir.

$$\rho \left[\frac{\partial (C_p T)}{\partial t} + \frac{\partial (C_p u T)}{\partial x} + \frac{\partial (C_p v T)}{\partial y} + \frac{\partial (C_p w T)}{\partial z} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (5)$$

Tablo 1’de nümerik hesaplamalarda kullanılan yaklaşımlar, belirlenen parametreler ve sınır şartlarına ait değerler belirlenmiştir. Ayrıca kalıp malzeme özellikleri, döküm malzeme özellikleri ve soğutucu akışkanın özellikleri de verilmiştir.

Tablo 1. Nümerik hesaplamalarda kullanılan yaklaşımlar, parametreler [25]

Simülasyon koşulu	Zamana bağlı durum (Transient-state)
Çözücü tipi	Basınca dayalı çözücü
Viskoz model	Standard k – ε türbülans modeli
Hız-basınç etkileşimi	COUPLED algoritması
Ayrıklaştırma yöntemi	İkinci dereceden merkezi farklar metodu
Basınç, momentum ve enerji denklemleri	İkinci dereceden merkezi farklar metodu
Türbülans kinetik enerji ve türbülans dağılım oranı	İkinci dereceden merkezi farklar metodu
COUPLED (Birleşik) algoritması	Poseido-Transient Explicit (açık) çözüm

2.2. Kokil Kalıp Çekirdeğinin Matematiksel Analizi

Yapılan çalışmada faz dönüşümü ve sıcaklığa bağlı malzeme özellikleri mevcut olduğundan, dökümün katılaşması esnasında ve kalıp çekirdeğindeki ısı transferinde doğrusal olmayan zamana bağlı (transient) denklemler kullanılmıştır. Bu çalışmada zamana bağlı yapılan hesaplamalarda, erimiş sıcaklığı 973 K’de kabul edilerek soğutma kanalları tarafından meydana gelen ısı akışı hesaplanmıştır [26]. Erimiş metal 973 K’den 543 K sıcaklığa soğuduğu varsayılarak teorik bir \dot{Q}_{Al} değeri hesaplanmıştır (Denklem 6).

$$\dot{Q}_{Al} = \frac{Q_{Al}}{dt} \quad (6)$$

Eriyik metalin katılaşması sırasında çekilmesi gereken ısı duyulur (\dot{Q}_{duy}) ve ve gizli (\dot{Q}_{giz}) ısıların toplamıdır (Denklem 7);

$$\dot{Q}_{Al} = \dot{Q}_{duy} + \dot{Q}_{giz} \quad (7)$$

Gizli ısı ve duyulur ısılar aşağıda verilmiştir. (Denklem 8-9).

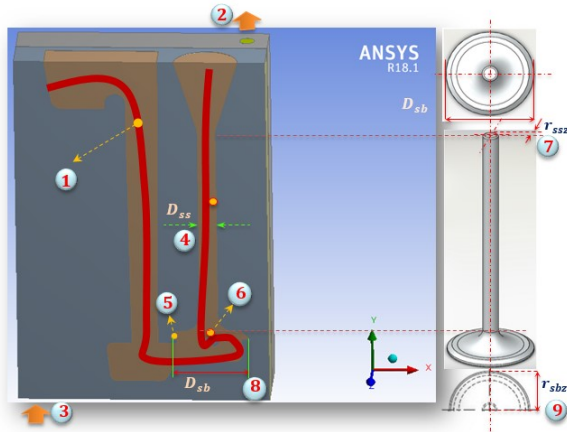
$$\dot{Q}_{duy} = \dot{m}_{Al} c_{p,Al} \Delta T \quad (8)$$

$$\dot{Q}_{giz} = \dot{m}_{Al} LH \quad (9)$$

Burada LH (J/kg.), bir kg metal alaşımın erimesi için verilmesi gereken ısı veya gizli ısı füzyonunu, \dot{m}_{Al} (kg/s), erimiş Al metal alaşımının kütsel debisini, $c_{p,Al}$ (J/kgK), Al alaşım eriyiğinin özgül ısısını ifade etmektedir. LH=500000 J/kg olarak alınmıştır.

3. Bulgular

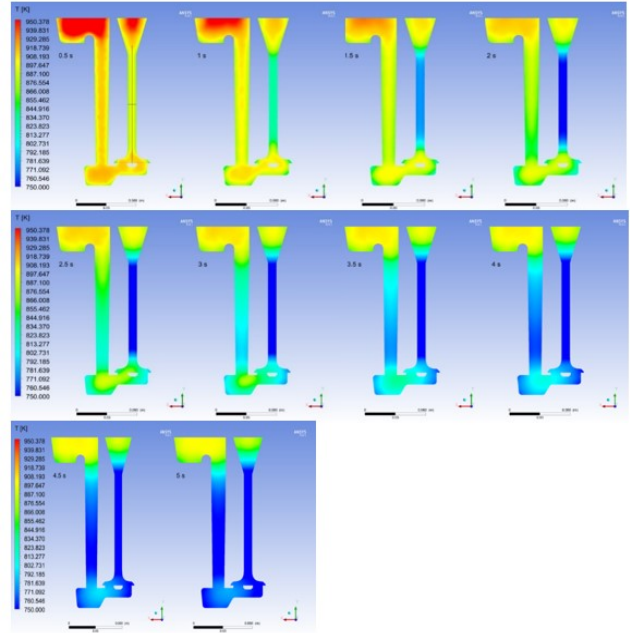
Analizler, klasik, kanatlı ve dalgalı soğutma kanallı kalıp çekirdekleri olmak üzere üç farklı soğutma kanalları dikkate alınarak yapılmıştır. Kokil kalıplama yöntemiyle, egzoz supabı üretilmesine yönelik analiz sonuçları, üretimde kullanılan sıvı metalin katılaşma süresi ve elde edilen ürün üzerindeki sıcaklık dağılımları farklı soğutma kanalları için karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Şekil 4'te görüldüğü gibi, analizler, kalıp çekirdeği ve erimiş metalin sıcaklık dağılımları, 3D-CAD tasarımıyla elde edilen üç farklı soğutma kanallı kalıp çekirdeğinin simetrisi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Sonuçları karşılaştırmak amacıyla, kalıp çekirdeğinin simetrisi üzerinde sıvı metalin katılaşma ve sıcaklık dağılımı analizlerinin yapıldığı bölgeler gösterilmiştir.



Şekil 4. Simetri kalıp çekirdeği üzerinde yapılan analiz sonuçlarının sıcaklık ve sıvı metal katılaşma oranı baz alınarak yapılan karşılaştırma bölgeleri (1. Nümerik analizler yapıldığı bölge, 2. Soğutucu akışkan girişi, 3. Soğutucu akışkan çıkışı, 4. Supap sap çapı (D_{ss}) 5. Supap başının yanak kısmı, 6. Supap başının merkezi, 7. z ekseninde supap sapı yarıçapı (r_{ssz}), 8. Supap başı çapı (D_{bs}), 9. z ekseninde supap başı yarıçapı (r_{sbz}))

Şekil 5'te, klasik soğutma kanalı için dökümden sonraki ilk 0.5-5. s aralıklarındaki supap eksenini

boyunca sıcaklık dağılım konturlarının supap yüksekliğine bağlı olan değişimleri verilmiştir.



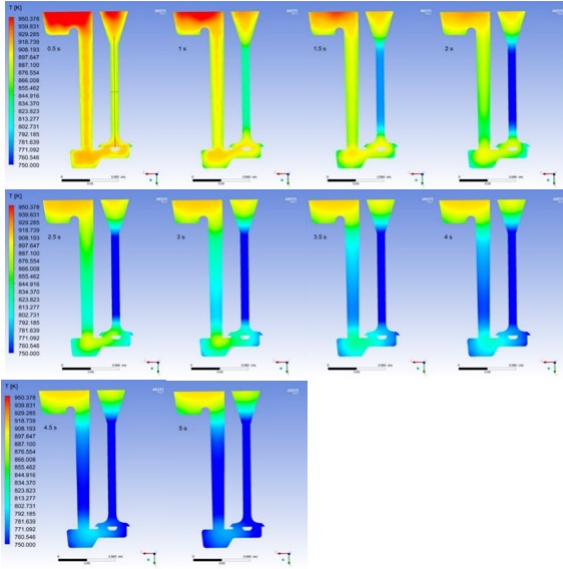
Şekil 5. Klasik soğutma kanalı için supap üzerinde zamana bağlı sıcaklık konturları

Şekil 5'te, soğutma işleminin başlamasıyla birlikte metal sıcaklığının zamana bağlı olarak, azaldığı, 2. s'den sonra supabın sap kısmında zamana bağlı olarak 743.245 – 670.585 K arasında değiştiği görülmektedir. Proses zamanının her 0.5 s'lik artışıyla, supap sapındaki sıcaklık ortalama 50 °C düşmüştür. Bu sonuçlara göre, supap başının soğuma hızının, supap sapına göre daha yavaş olduğu görülmüştür. Döküm havuzu, yolluk ve döküm havuzu tabanında soğuma gerçekleşmemiştir. En hızlı soğuma ilk 1. s içerisinde gerçekleşirken sonraki zaman dilimlerinde soğuma hızı kısmen yavaşlamaktadır. Buna göre, amaç hızlı soğumayı gerçekleştirmek ise, kalıp çekirdeği üzerinde uygun tasarlanmış soğutma kanallarının kullanılması gerektiği anlaşılmaktadır.

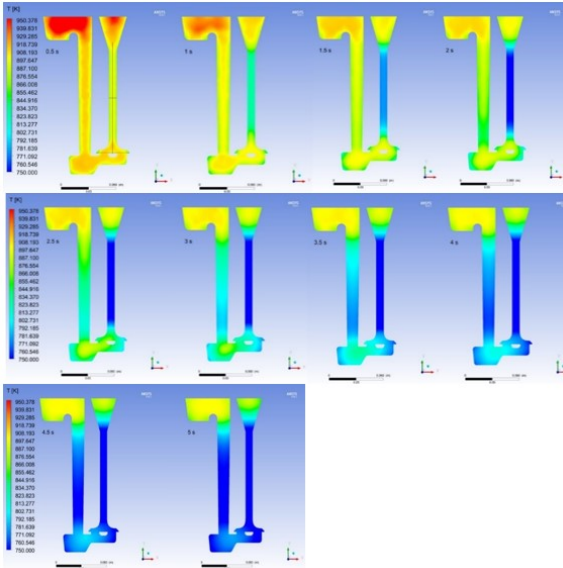
Şekil 6'da, kanatlı soğutma kanalı için dökümden sonraki ilk 0.5-5. s aralıklarındaki supap eksenini boyunca sıcaklık dağılım konturlarının supap yüksekliğine bağlı olan değişimleri verilmiştir.

Şekil 6'dan da görüldüğü gibi, kanatlı soğutma kanallı kalıp çekirdeğinde, supabın baş bölgesi ile sap bölgesine ait sıcaklık dağılımındaki fark dikkati çekmektedir. Soğutma işleminin başlamasıyla birlikte metal sıcaklığının zamana bağlı olarak, azaldığı, 2. s'den sonra supabın sap kısmında zamana bağlı olarak 743.633 – 670.433 K arasında değiştiği görülmektedir. Proses zamanının her 0.5 s'lik artışıyla, supap sapındaki sıcaklık ortalama 39 °C düşmüştür.

Şekil 7'de dalgalı soğutma kanallı kalıp çekirdeği için erimiş metalin kalıp boşluğuna dökülmesinden sonra 0.5-5. s zaman aralığında ortaya çıkan sıcaklık dağılımlarına ait kontur grafikleri verilmiştir.



Şekil 6. Kanatlı soğutma kanalı için supap üzerinde zamana bağlı sıcaklık konturları



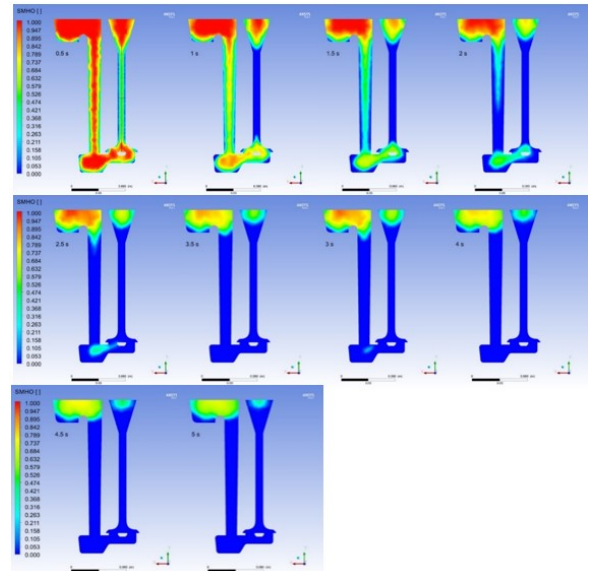
Şekil 7. Dalgalı soğutma kanalı için supap üzerinde zamana bağlı sıcaklık konturları

Şekil 7'den de görüldüğü üzere; dalgalı soğutma kanallı kalıp çekirdeğinde, supabın baş bölgesi ile sap bölgesine ait sıcaklık dağılımındaki fark dikkati çekmektedir. Soğutma işleminin başlamasıyla birlikte metal sıcaklığının zamana bağlı olarak, azaldığı, 2. s'den sonra supabın sap kısmında zamana bağlı olarak 743.300 – 669.484 K arasında değiştiği görülmektedir. Proses zamanının her 0.5 s'lik artışıyla, supap sapındaki sıcaklık ortalama 40 °C düşmüştür.

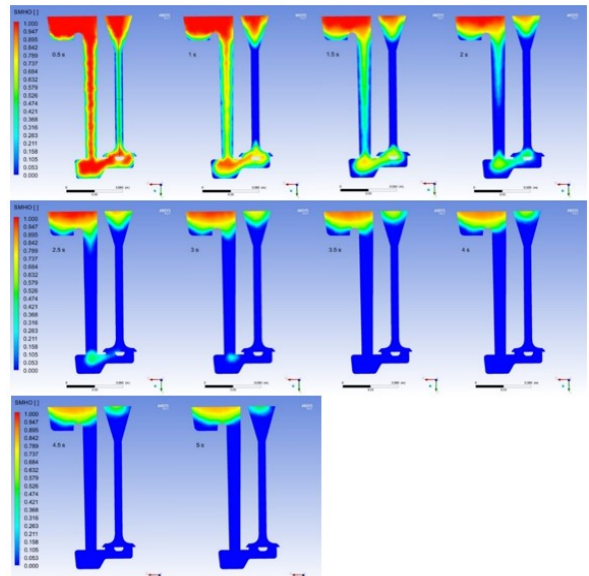
Kalıp çekirdeği üzerindeki soğutma kanallarının kalıba dökülen erimiş metalin sıcaklık değişimi üzerindeki etkisi gözlemlenirken, sıvı metalin katılaşma sürecini incelenmiştir. Bu amaçla, klasik soğutma kanallı kalıp çekirdeği kullanılarak yapılan kokil kalıpla döküm işlemi için 0.5-5. s zaman aralığında ve 0.5 s zaman adımları ile yolluk ve supap üzerindeki sıvı metal hacim oranı (SMHO) değişimine ait kontur grafikler Şekil 8'de verilmiştir.

Şekil 8'de gösterildiği gibi, katılaşmanın, supap sapı ve yollukta dış yüzeyden merkeze doğru gerçekleştiği, 0.5. s'nin sonunda supap sapında katılaşmanın büyük oranda tamamlandığı görülmektedir. Supap sapı dış yüzeyi ve merkezindeki sıvı metal hacim oranları ise 0.5. s'de sırasıyla; 0.0281 ve 0.634 olurken 1. s'nin sonunda, supap sapı çapı D_{ss} üzerinde katılaşma tamamlanmaktadır. Bütün soğutma zamanları için, supap başında katılaşma ise 2.5 s'nin sonunda gerçekleşmektedir. Bu aşamada, yolluk girişi merkezinde, döküm havuzu merkezinde ve yolluk çıkışı merkezindeki SMHO'larının sırasıyla 0.940, 0.396 ve 0.705 olduğu görülmüştür.

Şekil 9'da kanatlı soğutma kanallı kalıp çekirdeği için de 0.5-5. s zaman aralığında ve 0.5 s zaman adımları ile yolluk ve supap üzerindeki sıvı metal hacim oranı (SMHO) değişimine ait kontur grafikleri verilmiştir.



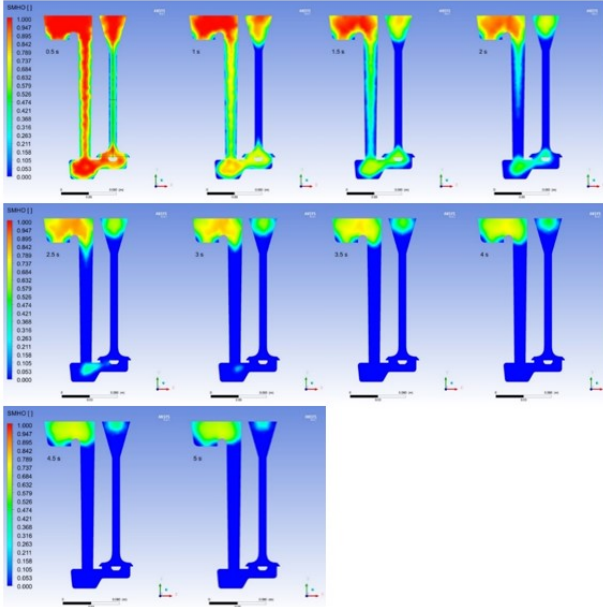
Şekil 8. Klasik soğutma kanalı için supap üzerinde zamana bağlı sıvı metal hacim oranı konturları



Şekil 9. Kanatlı Soğutma Kanalı için Supap Üzerinde Zamana Bağlı sıvı metal hacim oranı Konturları

Şekil 9'dan da görülebileceği gibi, katılaşmanın, supap sapı ve yollukta dış yüzeyden merkeze doğru gerçekleştiği, 1. s'nin sonunda supap sapında katılaşmanın büyük oranda tamamlandığı görülmektedir. Supap sapı dış yüzeyi ve merkezindeki sıvı metal hacim oranları ise 0.5. s'de sırasıyla; 0.058 ve 0.545 olurken 1. s'nin sonunda, supap sapı çapı D_{SS} üzerinde katılaşma tamamlanmaktadır. Bütün soğutma zamanları için, supap başında katılaşma ise 3. s'nin sonunda gerçekleşmektedir. Bu aşamada, yolluk girişi merkezinde, döküm havuzu merkezinde ve yolluk çıkışı merkezindeki SMHO'larının sırasıyla 0.907, 0.317 ve 0.534 olduğu görülmüştür.

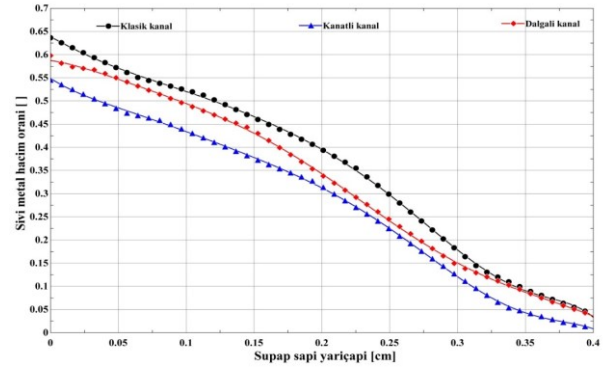
Şekil 10'da dalgalı soğutma kanallı kalıp çekirdeği kullanılarak yapılan kokil kalıpla döküm işlemi için 0.5-5. s zaman aralığında ve 0.5 s zaman adımları ile yolluk ve supap üzerindeki sıvı metal hacim oranı (SMHO) değişimine ait kontur grafikleri verilmiştir.



Şekil 10. Dalgalı soğutma kanalı için supap üzerinde zamana bağlı sıvı metal hacim oranı konturları

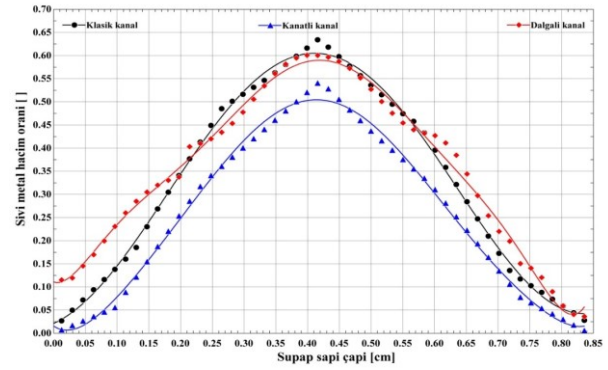
Şekil 10'dan da görülebileceği gibi, katılaşmanın, supap sapı ve yollukta dış yüzeyden merkeze doğru gerçekleştiği, 0.5. s'nin sonunda supap sapında katılaşmanın büyük oranda tamamlandığı görülmektedir. Supap sapı dış yüzeyi ve merkezindeki sıvı metal hacim oranları ise 0.5. s'de sırasıyla; 0.0362 ve 0.597 olurken 1. s'nin sonunda, supap sapı çapı D_{SS} üzerinde katılaşma tamamlanmaktadır. Bütün soğutma zamanları için, supap başında katılaşma ise 2.5 s'nin sonunda gerçekleşmektedir. Bu aşamada, yolluk girişi merkezinde, döküm havuzu merkezinde ve yolluk çıkışı merkezindeki SMHO'larının sırasıyla 0.930, 0.341 ve 0.409 olduğu görülmüştür.

Şekil 11, Şekil 12 ve Şekil 13'te farklı soğutma kanallı kalıp çekirdeği için supap sapı çapı (D_{SS} , 8) boyunca, z ekseninde supap sapı yarıçapı (r_{SSZ} , 11) boyunca ve z ekseninde supap başı yarıçapı r_{sbz} boyunca SMHO dağılımları verilmiştir.



Şekil 11. Farklı soğutma kanallı kalıp çekirdeği için supap sapı çapı (D_{SS} , 8) boyunca SMHO değerlerinin zamana bağlı değişimi

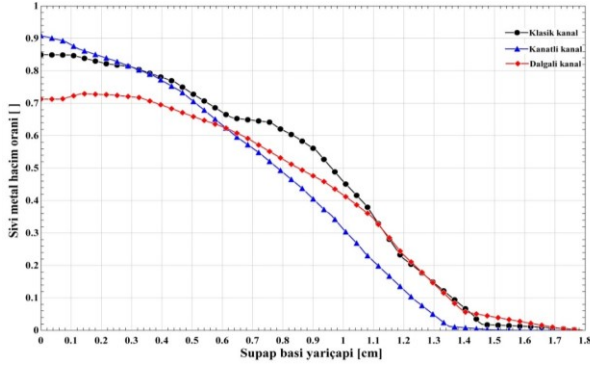
Şekil 11'de görüldüğü üzere; farklı soğutma kanallı kalıp çekirdeği için supap sapı çapı (D_{SS} , 8) boyunca SMHO dağılımlarının farklılıklar göstermektedir. Supap sapı merkezine doğru maksimuma ulaşmaktadır. Klasik soğutma kanallı kalıp çekirdeğinde 0.40-0.45. cm, kanatlı soğutma kanallı kalıp çekirdeğinde 0.37-0.42. cm ve dalgalı soğutma kanallı kalıp çekirdeğinde ise 0.39-0.42. cm'ler arasında maksimumdan geçmektedir.



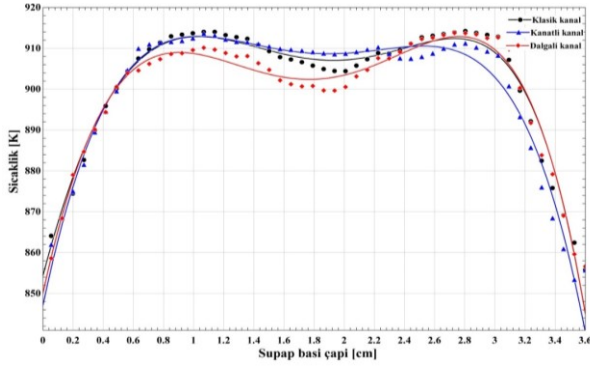
Şekil 12. Farklı soğutma kanallı kalıp çekirdeği için supap sapı yarıçapı (r_{SSZ} , 11) boyunca SMHO değerlerinin zamana bağlı değişimi

Şekil 12'de; farklı soğutma kanallı kalıp çekirdeği için supap sapı yarıçapı (r_{SSZ} , 11) boyunca SMHO dağılımlarının döküm yüzeyinden kalıba doğru azaldığı gözlemlenmiştir. Supap sapı yarıçapı boyunca SMHO değerleri klasik soğutma kanallı kalıp çekirdeği, kanatlı soğutma kanallı kalıp çekirdeği ve dalgalı soğutma kanallı kalıp çekirdeğinde sırasıyla 0.69-0, 0.55-0 ve 0.59-0 değerlerine aralığında katılaşmaktadır.

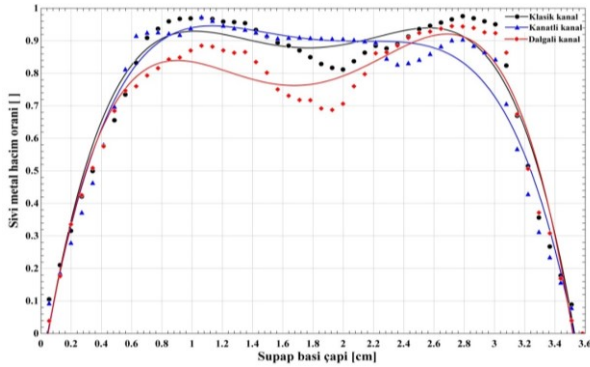
Şekil 13'ten de görüldüğü gibi; farklı soğutma kanallı kalıp çekirdeği için 0.5. s'de z ekseninde supap başı yarıçapı (r_{sbz} , 13) boyunca SMHO dağılımlarının döküm yüzeyinden kalıba doğru azaldığı gözlemlenmiştir. Supap sapı yarıçapı boyunca SMHO değerleri klasik soğutma kanallı kalıp çekirdeği, kanatlı soğutma kanallı kalıp çekirdeği ve dalgalı soğutma kanallı kalıp çekirdeğinde sırasıyla 0.90-0, 0.85-0 ve 0.69-0 değerlerine aralığında katılaşmaktadır.



Şekil 13. Farklı soğutma kanallı kalıp çekirdeği için 0.5. s'de z ekseninde supap başı yarıçapı (r_{sbz} , 13) boyunca SMHO değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 14. Farklı soğutma kanallı kalıp çekirdeği için 0.5. s'de z ekseninde supap başı çapı (D_{sb} , 12) boyunca sıcaklığın zamana bağlı değişimi



Şekil 15. Farklı soğutma kanallı kalıp çekirdeği için 0.5. s'de z ekseninde supap başı çapı (D_{sb} , 12) boyunca SMHO değerlerinin zamana bağlı değişimi

Şekil 14'te farklı soğutma kanallı kalıp çekirdeği için 0.5. s'de z ekseninde supap başı çapı (D_{sb} , 12) boyunca sıcaklığın zamana bağlı değişimi ve Şekil 15'te farklı soğutma kanalları için 0.5. s'de z ekseninde supap başı çapı (D_{sb} , 12) boyunca SMHO değerlerinin zamana bağlı değişimi verilmiştir.

Şekil 14'te; farklı soğutma kanallı kalıp çekirdeği için 0.5. s'de z ekseninde supap başı yarıçapı (D_{sb} , 12) boyunca sıcaklık dağılımlarının dökümün başlamasıyla sıcaklığının önce arttığı, döküm yüzeyinden supap başı merkezine doğru azaldığı gözlemlenmiştir. Supap başı merkezinden kalıba doğru tekrar arttığı kalıbın yüzeyinde ise azaldığı gözlemlenmiştir. Supap başı yarıçapı boyunca sıcaklık değerleri klasik soğutma kanallı kalıp çekirdeği,

kanatlı soğutma kanallı kalıp çekirdeği ve dalgali soğutma kanallı kalıp çekirdeğinde sırasıyla 0.6– 1. cm ve 2.4 – 3.2. cm, 0.6– 0.9 cm ve 2.6 – 3.0. cm ve 0.6– 0.9 cm ve 2.6 – 3.0. cm'ler arasında yine iki maksimumdan geçmektedir.

Şekil 15'te; farklı soğutma kanallı kalıp çekirdeği için 0.5. s'de z ekseninde supap başı yarıçapı (D_{sb} , 12) boyunca SMHO dağılımlarının dökümün başlamasıyla sıcaklığının önce arttığı, döküm yüzeyinden supap başı merkezine doğru azaldığı gözlemlenmiştir. Supap başı merkezinden kalıba doğru tekrar arttığı kalıbın yüzeyinde ise azaldığı gözlemlenmiştir. Supap başı yarıçapı boyunca sıcaklık değerleri klasik soğutma kanallı kalıp çekirdeği, kanatlı soğutma kanallı kalıp çekirdeği ve dalgali soğutma kanallı kalıp çekirdeğinde sırasıyla 0.8–1.2. cm ve 2.4–3.2. cm, 0.6–1 cm ve 2.4–2.8. cm ve 0.6–1 cm ve 2.4–2.8. cm'ler arasında yine iki maksimumdan geçmektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Yapılan bu çalışma kapsamında, erimiş metali kokil kalıba döküm yöntemiyle egzoz supabı elde edilmesi için, mevcut döküm yöntemleri ve bu yöntemlerde kullanılan kalıp soğutma kanalları incelenmiş, DMLS metoduyla kalıp çekirdeğinin üretiminde, kalıp çekirdeği üzerinde nitelikli soğutma kanallarının elde edilmesi ve yolluk uygulaması için 3D-CAD tasarımları gerçekleştirilmiştir. Öncelikli olarak klasik soğutma kanalı kalıp çekirdeği tasarımı yapılmıştır. Daha sonra iki farklı özgün soğutma kanallı kalıp çekirdeği tasarlanmıştır. Bu tasarımlar üzerinde, Fluent programı kullanılarak nümerik analiz çalışmaları yapılmıştır. Fluent programı kullanılarak yapılan nümerik hesaplamalarda, kalıp çekirdeği içerisinde sirküle edecek soğutucu akışkanın kanal içindeki akış ve termal davranışları, kalıp çekirdeği ve üretilen egzoz supabı üzerindeki termal ve dinamik parametrelerin değişiminin belirlenmesi amacıyla, HAD analizlerinden yararlanılmıştır. Egzoz supabının sap kısmından alınan verilerde kanatlı soğutma kanallı kalıp çekirdeğinin supap baş kısmında ise dalgali soğutma kanallı kalıp çekirdeğinin daha iyi olduğu görülmüştür. Supap baş kısmının daha kalın cidara sahip olması nedeniyle soğutulmasının daha zor olması göz önüne alınarak dalgali soğutma kanallı kalıp çekirdeğinde en iyi soğutma performansı gerçekleştirilmiştir.

Özgün soğutma kanallı kalıp çekirdeği tasarımı, imalatı ve optimum çalışma şartlarının belirlenmesi konusunda ileride yapılacak uygulamalara katkı sağlayacaktır. Bu çalışmadaki tasarımlar yapılacak olan özgün soğutma kanallı kalıp çekirdeklerinin yolluk, itici ve soğutma sistemlerinin iyileştirilmesinde yarar sağlayacaktır.

Tasarımlar yapıldıktan sonra analizlerle özgün soğutma kanallı kalıp çekirdeğinin soğutma performansına katkısı olacaktır. Analizlerin, özgün

soğutma kanallı kalıp çekirdeklerinde imalata geçilmeden önce gerekli revizelerin yapılmasına ve imalat için maliyetin azalmasına yardımcı olması beklenmektedir. Ayrıca yapılacak analizlerle kalıp çekirdeklerinde yolluk ve soğutma sistemlerinin geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.

Yapılacak olan çalışmalarda, HAD analizleri vasıtasıyla kalıp soğutucu gibi karışık geometrilere sahip imalatı zor parçaların parametrik ve geometrik optimizasyonu yapılarak, DMLS metodu ile imalatı kolaylıkla yapılabilecektir.

Teşekkür

ÖYP05285-DR-14 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim. Bu çalışma, Prof. Dr. Osman İPEK danışmanlığında Mehmet KAN'nın doktora tezinden hazırlanmıştır.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

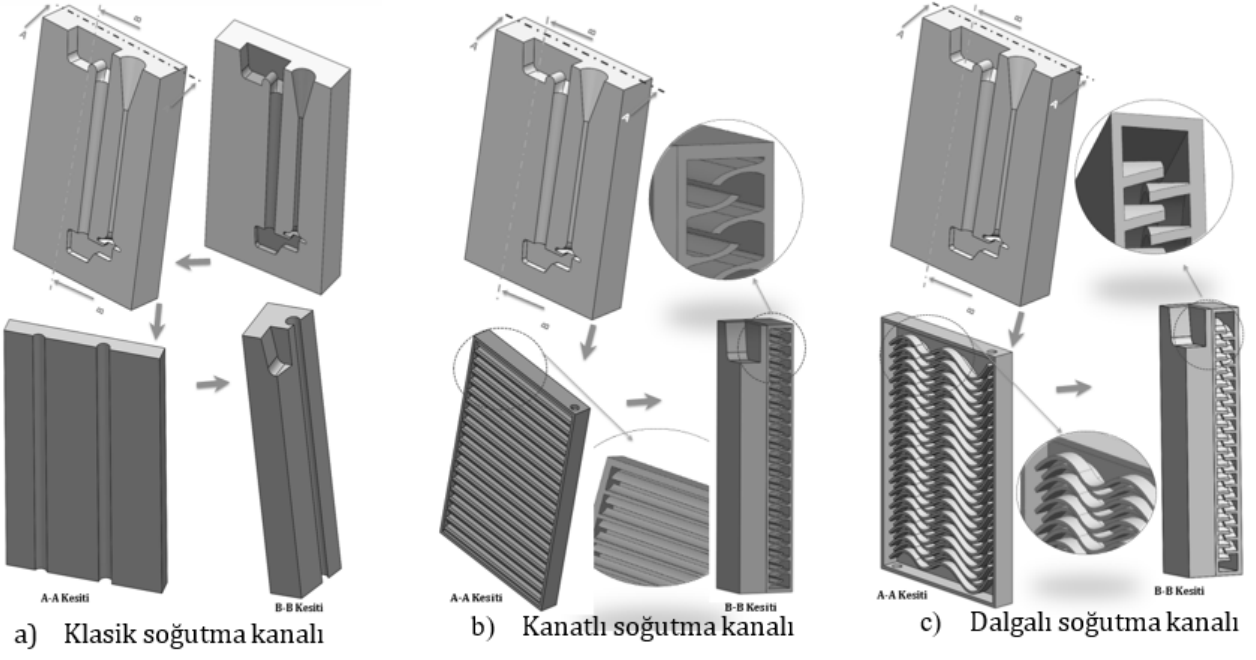
Kaynakça

- [1] Amend, P., Pscherer, C., Rechtenwald, T., Frick, T. ve Schmidt, M. 2010. A fast and flexible method for manufacturing 3D molded interconnect devices by the use of a rapid prototyping technology. *Physics Procedia*, 5, 561-572.
- [2] Deckers J., Meyers S., Kruth J.P., Vleugels J. 2014. Direct selective laser sintering/melting of high density alumina powder layers at elevated temperatures. *Physics Procedia*, 56, 117 - 124.
- [3] Zeng, K., Pal, D. i Stucker, B. 2012. A Review of Thermal Analysis Methods in Laser Sintering and Selective Laser Melting. *Utwired*. <http://utwired.engr.utexas.edu/lff/symposium/proceedingsArchive/pubs/Manuscripts/2012/2012-60Zeng.pdf>. (Erişim Tarihi: 02.01.2019).
- [4] Thomas, D., 2009. The Development of Design Rules for Selective Laser Melting. Cardiff Metropolitan University. <https://repository.cardiffmet.ac.uk/dspace/handle/10369/913>. (Erişim Tarihi: 27.02.2019).
- [5] Atzeni E. and Salmi A. 2015. Study on unsupported overhangs of AlSi10Mg parts processed by Direct Metal Laser Sintering. *Journal of Manufacturing Processes*, 20(3), 500-506.
- [6] Hanzl P., Zetek M., Baksa T., Kroupa T. 2015. The Influence of Processing Parameters on the Mechanical Properties of SLM Parts. *Procedia Engineering*, 100, 1405 - 1413.
- [7] Thompson, S.M., Aspin, Z.S., Shamsaei, N., Elwany, A. ve Bian, L. 2015. Additive manufacturing of heat exchangers: A case study on a multi-layered Ti-6Al-4V oscillating heat pipe. *Additive Manufacturing*, 8, 163-174.
- [8] Ahammed, N., Asirvatham, L.G. ve Wongwises, S. 2016. Thermoelectric cooling of electronic devices with nano fluid in a multiport mini channel heat exchanger. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 74, 81-90.
- [9] Al-Asadi, M., Alkasmoul, F.S., Wilson, M.C.T. 2016. Heat transfer enhancement in a micro-channel cooling system using cylindrical vortex generators. *International Communication in Heat and Mass Transfer*, 74, 40-47.
- [10] Au K.M., Yu K.M., Chiu W.K. 2011. Visibility based conformal cooling channel generation for rapid tooling. *Computer-Aided Design*, 43, 356-373.
- [11] Hölker, R., Haase, M., Khalifa, N.B., Takkaya, A.E. 2015. Hot extrusion dies with conformal cooling channels produced by additive manufacturing. *Aluminum Two Thousand World Congress and International Conference on Extrusion and Benchmark*, ICEB 2015, 4838-4846.
- [12] Sachs, E., Wyloni, E., Allen, S., Cima, M., Guo, H., 2000. Production of Injection Molding Tooling With Conformal Cooling Channels Using the Three Dimensional Printing Process. *Polimer Engineering and Science*, 40, 5.
- [13] Wang, Y., Yu, K.M., Wang, C.C.L. 2015. Spiral and conformal cooling in plastic injection molding. *Computer-Aided Design*, 63, 1-11.
- [14] Xia, C., Fu, F., Lai, J., Yao, X., Chen, Z. 2015. Conjugate heat transfer in fractal tree-like channels network heat sink for high-speed motorized spindle cooling. *Applied Thermal Engineering*, 90, 1032-1042.
- [15] Hu, P., He, B., Ying, L. 2016. Numerical investigation on cooling performance of hot stamping tool with various channel designs. *Applied Thermal Engineering*, 96, 338-351.
- [16] Eimsa-ard, K., Wannisor, K. 2015. Conformal bubbler cooling for molds by metal deposition process. *Computer-Aided Design*, 69, 126-133.
- [17] Du F., Wang X., Liu Y., Li T., Yao M. 2016. Analysis of Non-uniform Mechanical Behavior for a Continuous Casting Mold Based on Heat Flux from Inverse Problem. *Journal of Iron and Steel Research*, 23(2), 83-91.

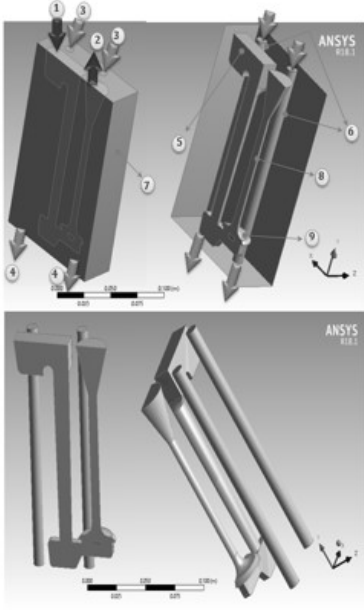
- [18] Koller, M., Walter, H., Hameter, M., 2016. Transient Numerical Simulation of the Melting and Solidification Behavior of NaNO_3 Using a Wire Matrix for Enhancing of the Heat Transfer. *Energies*, 9, 205.
- [19] Fang, W., He, X., Zhang, R., Yang, S., Qu, X. 2015. Evolution of stresses in metal injection molding parts during sintering. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 25, 552-558.
- [20] Jimenes, C.A.R., Guerrero, A.H., Cervantes, J.G., Gutierrez, D.L., Valle, C.U.G. 2016. CFD study of constructal microchannel networks for liquid-cooling of electronic devices. *Applied Thermal Engineering*, 95, 374-381.
- [21] Silverio, V., Cardoso, S., Gaspar, J., Freitas, P.P., Moreira, A.L.N. 2015. Design, fabrication and test of an integrated multi-microchannel heatsink for electronics cooling. *Sensors and Actuators, A* 235, 14-27.
- [22] Koli D. K., G. Agnihotri, R. Purohit. 2015. Advanced Aluminium Matrix Composite: The Critical Need of Automotive and Aerospace Engineering Fields. *Materials today: proceeding*, 2, 3032-3041.
- [23] Djendel M., Allaoui O., Boubaaya R., 2017. Characterization of Alumina-Titania Coatings Produced by Atmospheric Plasma Spraying on 304 SS Steel. *Acta Physica Polonica A*, 132(3), 538.
- [24] Akar N., Boran K., Hozikliğil B., 2013. Kalıp Sıcaklığının Döküm Parça-Kalıp Arayüzey Isı Transfer Katsayısı Üzerine Etkisi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28(2), 275-282.
- [25] FLUENT Manual, Chapter 21: Modeling Solidification and Melting; ANSYS, Inc.: Canonsburg, PA, USA, 2001.
- [26] Arankumar, S., Sreenivas Rao, K.V., Prasanna Kumar, T.S., 2008. Spatial variation of heat flux at the metal-mold interface due to mold filling effects in gravity die-casting. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51(11), 2676-2685.
- [27] Hallam, C. P. and Griffiths, W. D. 2004. A model of the interfacial heat-transfer coefficient for the aluminum gravity die-casting process. *Metallurgical and materials transactions B*, 35(4), 721-733.
- [28] Durat M., Nart E., Kayıkcı R., Özsert İ., 2006. Metal Döküm Kalıpların Sonlu Elemanlar Yöntemiyle Tekrarlı Termal Analizi. *Timak-Tasarım İmalat Analiz Kongresi 2006 - Balıkesir*, 549-557.

Ekler

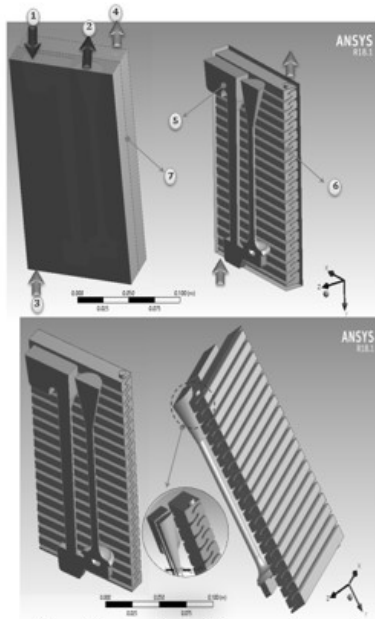
Ek A. Farklı soğutma kanal tasarımları



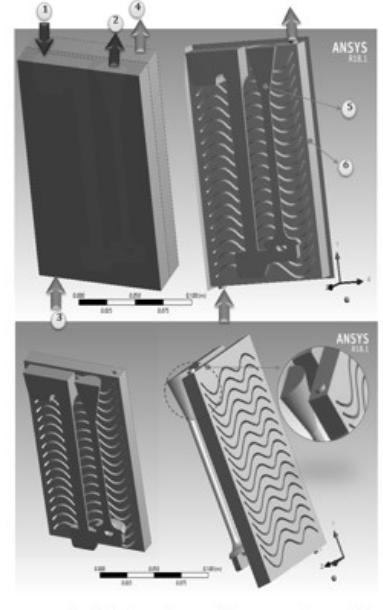
Ek B. Farklı soğutma kanalları için akış hacmi



a) Klasik soğutma kanalı

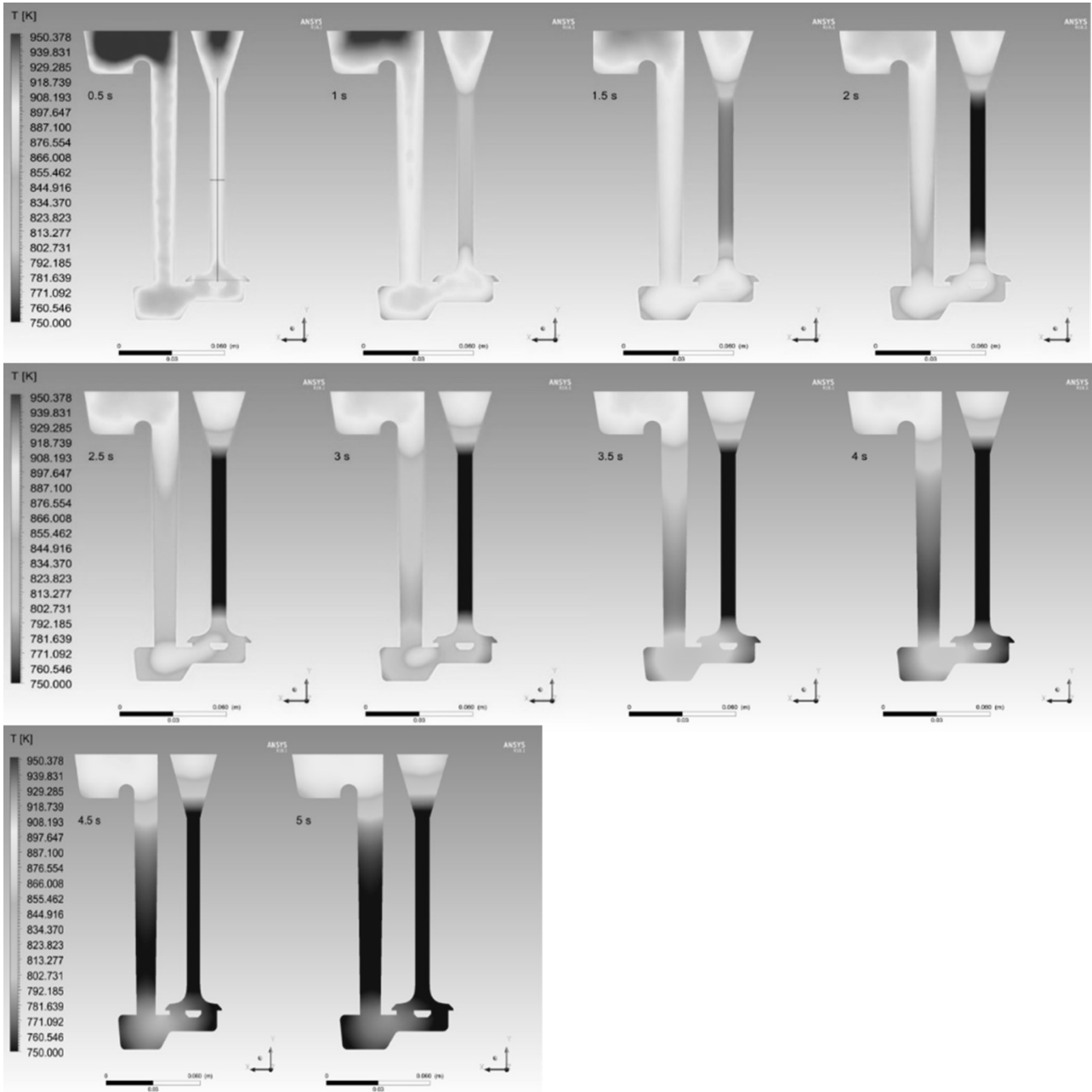


b) Kanatlı soğutma kanalı

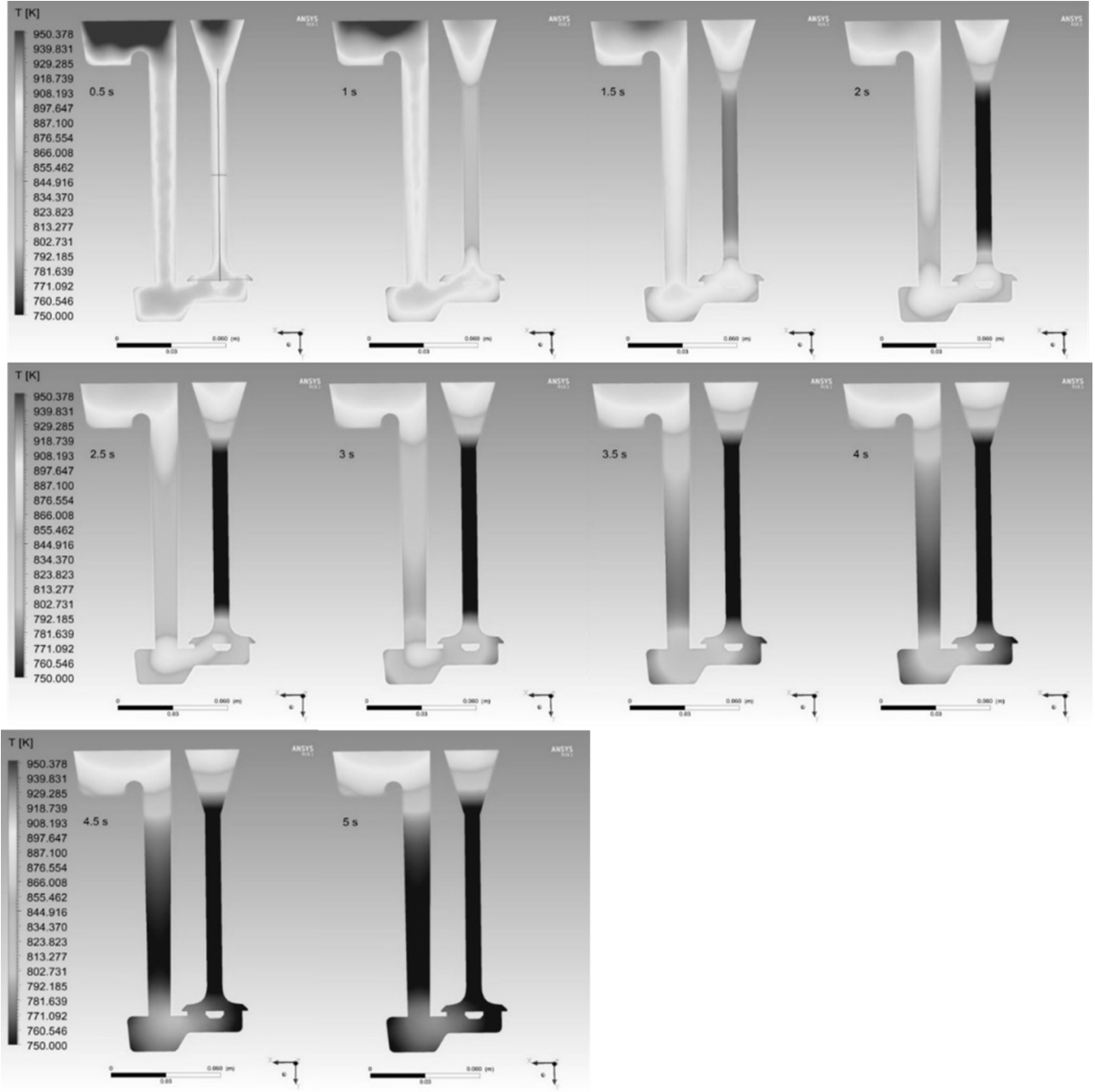


c) Dalgalı soğutma kanalı

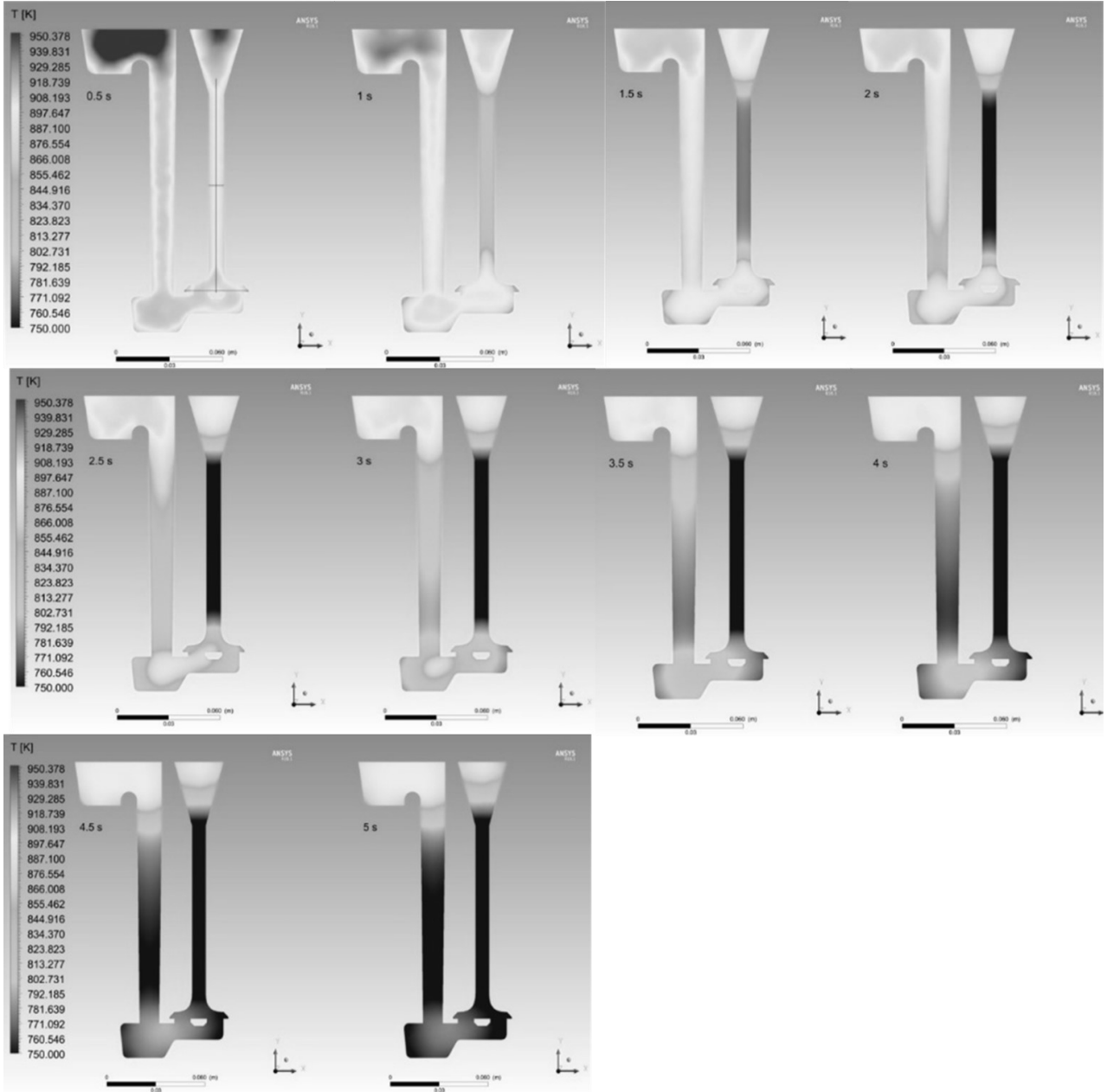
Ek C. Klasik soğutma kanalı için supap üzerinde zamana bağlı sıcaklık konturları



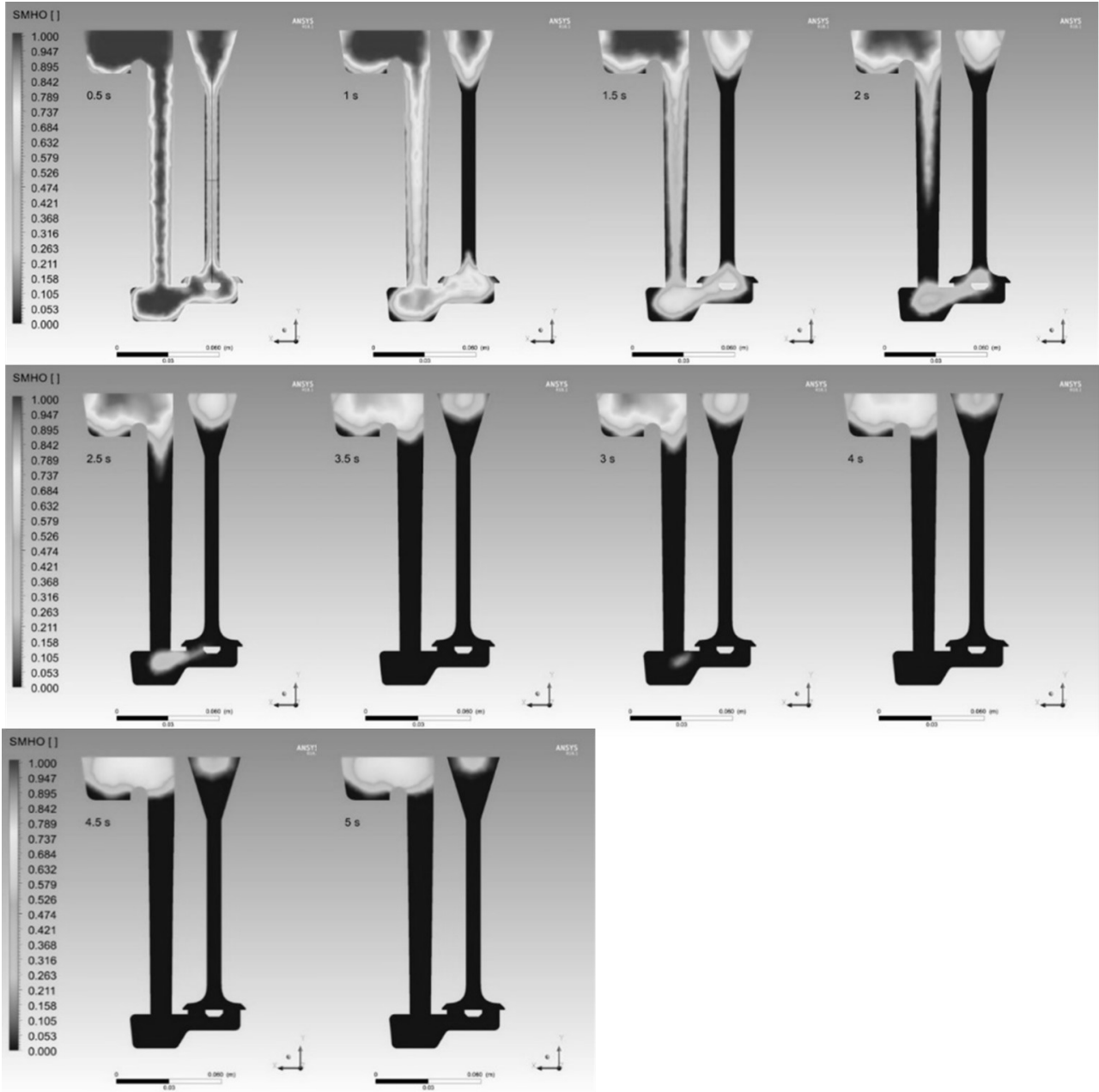
Ek D. Kanatlı soğutma kanalı için supap üzerinde zamana bağlı sıcaklık konturları



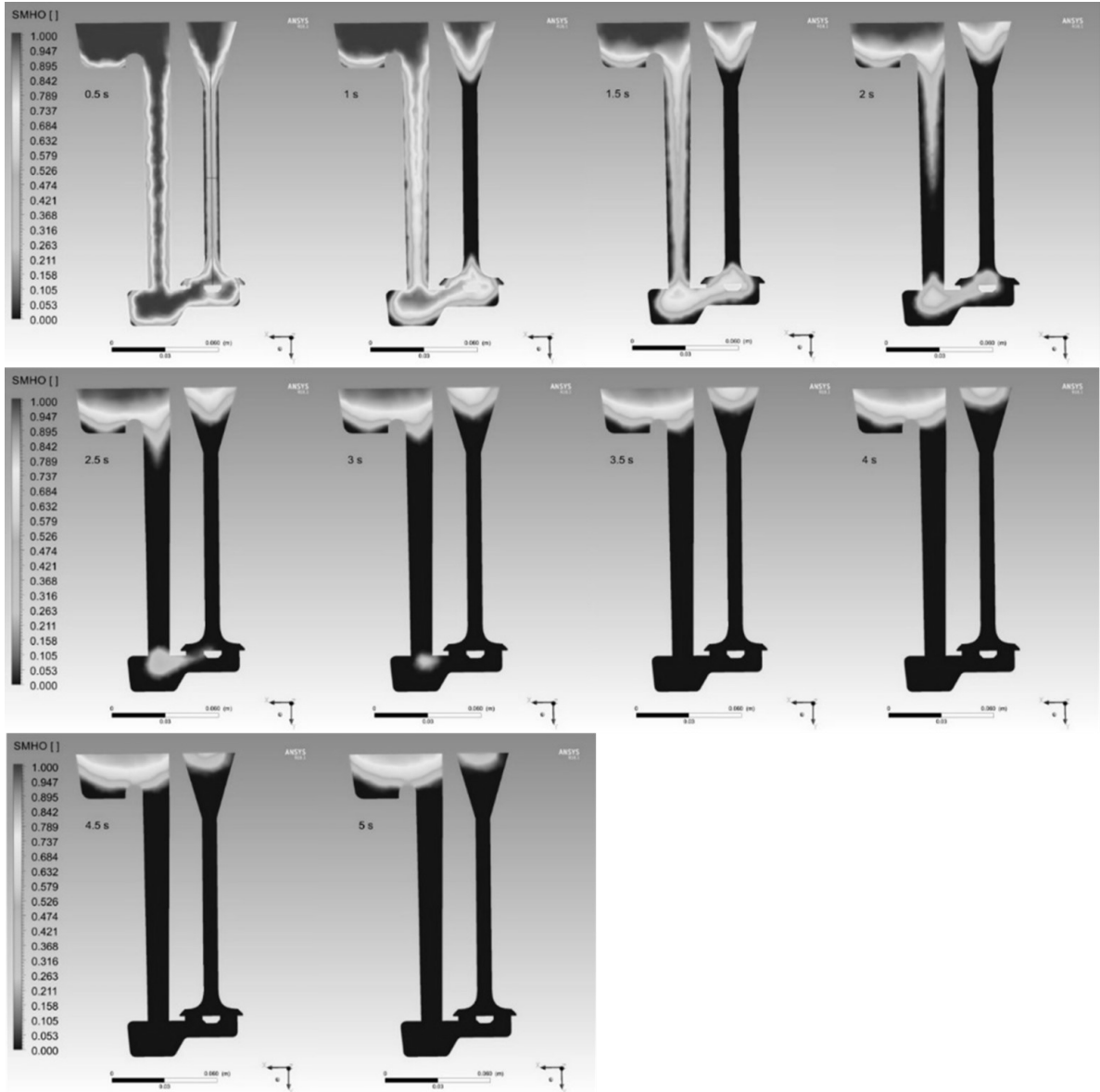
Ek E. Dalgali soğutma kanalı için supap üzerinde zamana bağlı sıcaklık konturları



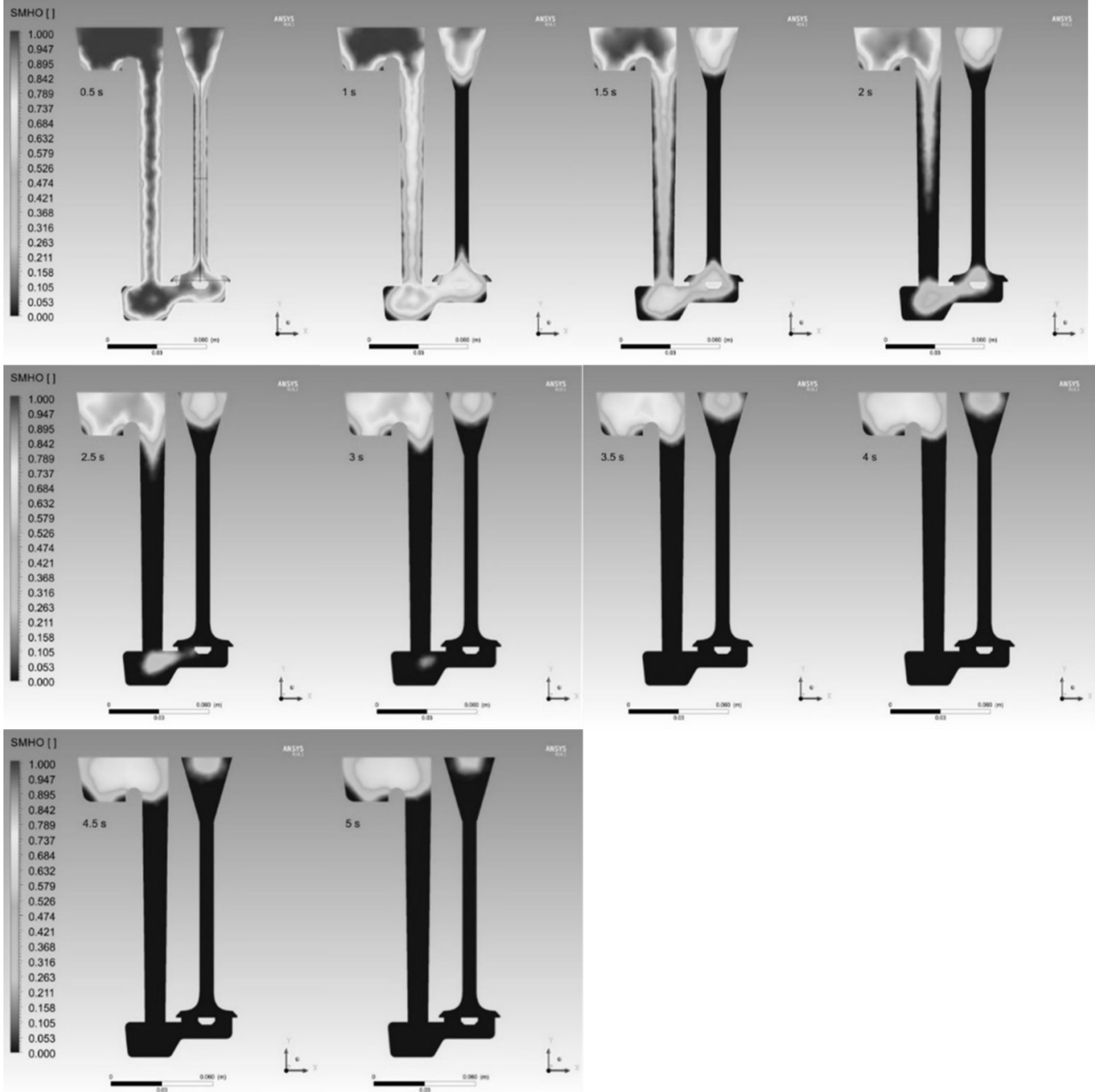
Ek F. Klasik soğutma kanalı için supap üzerinde zamana bağlı sıvı metal hacim oranı konturları



Ek G. Kanatlı soğutma kanalı için supap üzerinde zamana bağlı sıvı metal hacim oranı konturları



Ek H. Dalgali soğutma kanalı için supap üzerinde zamana bağlı sıvı metal hacim oranı konturları



Bazı Vasküler Bitkilerin Yaprak Damar Ağının Karşılaştırılması

Mustafa Kemal AKBULUT¹, Gülcan ŞENEL², Şenay SÜNGÜ ŞEKER^{*3}

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Lapseki Meslek Yüksekokulu, Park ve Bahçe Bitkileri Bölümü, 17800, Çanakkale, Türkiye

^{2,3}Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 55420, Samsun, Türkiye

(Alınış / Received: 08.12.2020, Kabul / Accepted: 06.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Areol,
Ağ mimarisi,
Dikotil,
Yaprak damar sistemi

Özet: Bu çalışmada 14 bitki türüne ait ve farklı morfolojik özellikleri olan yaprakların damar anatomileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bitkilere ait örnekler Samsun ilinin çeşitli lokalitelerinden toplanmıştır. Örneklerden alınan taze yapraklar kurutularak stoklanmıştır. Stok yapraklara saydamlaştırma ve boyama işlemi uygulanarak damar yapıları analiz edilmiştir. Taksonların yapraklarında toplam yaprak çevresi ve alanı, damar ve boğum sayısı, toplam damar uzunluğu, toplam damar alanı, ortalama damar uzunluğu, ortalama damar genişliği, ortalama damar 2D, 3D yüzey alanları ve ortalama damar hacmi gibi karakterler açısından önemli farklılıklar tespit edilmiştir. Elde edilen bulgulara göre damarlanmanın morfometrik özellikleri saydamlaştırma ve boyama aşamaları dikkatli uygulandığında sistematik, fizyoloji ve ekoloji gibi birçok alanda yapılacak araştırmalara katkı sağlayacak güvenilir karakterler sunabilir.

Comparative Leaf Vein Architectures of Some Vascular Plants

Keywords

Areole,
Network architecture,
Dicotyledoneae,
Leaf venation

Abstract: In this research, the vein architecture of leaves belonging to 14 plant species having different morphological features were comparatively analyzed. Plant leaf samples were collected from various localities in Samsun province and were dried. The vein patterns were analyzed by applying a clearing and staining process to dried leaves. Significant differences were determined across the leaves of the studied species in terms of characters such as leaf perimeter and area, no of nodes and edges, total network length and total network area, mean length, mean width, mean 2D and 3D surface areas and mean volume of the edges. When the clearing and staining stages are applied carefully, the morphometric properties of the vascularization may provide reliable characters that will contribute to the research in many fields such as systematic, physiology and ecology.

1. Giriş

Vasküler bitkilerde kök, gövde ve yaprak arasında madde taşınmasını sağlayan iletim demetleri yapraklarda damarlar şeklinde ortaya çıkmaktadır. Karasal bitki yaprakları damarlanma yapısı açısından çok çeşitlilik göstermektedir [1]. Bu damarlanma bazı bitkilerde çok basit olup sadece bir damardan oluşmakta (örn. koniferler / iğne yapraklılar), bazı bitkilerde ise çoğunlukla paralel yönde (örn. monokotiller / tek çenekliler) ya da ağsı yapıda (örn. dikotiller / çift çenekliler) oldukça karmaşık bir düzen göstermektedir. Damarlanma şekilleri, çeşitli uzunlukta ve dallanma seviyelerinde uzamsal farklılıklar içermektedir. Yapraklardaki ana damar primer damar, primer damardan ayrılan damarlar da sekonder damar olarak isimlendirilmektedir.

Sekonder damarlardan da çok daha küçük olan (üçüncül) damarlar ayrılmaktadır. Yapraklarda damarlar ile çevrelenmiş, damar elementi içermeyen en küçük yaprak alanına areol adı verilmektedir [2].

Yapraklardaki damarlanmanın geometrik yapısı biyolojik işlev açısından da önemlidir. Damarlanma şeklinin madde iletimi (fotosentez ve terleme), hasara karşı direnç (düşük su potansiyeli altında iletimi engelleyen emboli oluşumu (trakeal elementlerin hava ya da su buharı ile dolması sonucu su iletiminin kesintiye uğraması) ya da rüzgar, herbivor kaynaklı doku hasarı), mekanik destek ya da dokunun bitkiye maliyeti (damarlardaki lignin birimi) gibi pek çok işlevsel süreçle ilişkili olduğu görülmektedir [3-12]. Damarlanma şekli bitkilerin filogenetik yeri / yapısı ya da genetik özelliklerinin

*İlgili yazar: senay.sungu@omu.edu.tr

yanı sıra içinde bulunduğu ekolojik şartlardan da etkilenmektedir [13]. Dolayısıyla damarlanma şekli ve damar anatomisi pek çok disipline ait çalışmaya temel teşkil etmektedir [14-16].

Damarlar ile ilgili detaylı çalışmalar damar uzunluğu [17], ksilem uzunluğu ve genişliği [18-21] ile ağaçların farklı bileşenleri arasında su direnci üzerinde yapılmıştır [22-24]. Ancak areollerin ya da damarların yüzey alanı ya da hacmi, boğumların yapısı gibi pek çok karakterin ölçümü uzun işlemler gerektirdiğinden araştırmalarda pratik ya da kullanışlı olmamaktadır.

Pek çok araştırmacı, bitki sınıflandırmasında yararlanmak üzere yaprak görüntülerinin çeşitli yazılımlarla analizine yönelik çalışmalar gerçekleştirmiş ve bu çalışmalarda genellikle yaprak şekli [25, 26], yaprak rengi [27, 28] tekstürü [29, 30], ya da boyutları [31] gibi karakterleri göz önüne almışlardır. Fakat son yıllarda yaprak damar yapısı ile ilgili geometrik morfometri çalışmaları disiplinler arası araştırmalarda daha güvenilir veriler sunmaktadır.

Bu çalışmada benzer ekolojik koşullarda yetişen çok yıllık 14 bitki türüne ait farklı morfolojiye sahip yaprakların damar anatomileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu sayede damar yapısı ve dağılımı ile ilgili bazı sorulara cevap aranmıştır:

- Damar özellikleri ve yaprak morfolojileri arasında bir ilişki var mıdır?
- Pratik ve düşük maliyetli olması sebebiyle başvurulan bu yöntemle elde edilen verilerin kullanılabilirliği nedir?

2. Materyal ve Metot

Bitkilere ait örnekler Nisan ve Haziran ayları arasında Karadeniz Bölgesi'ndeki farklı lokalitelerden toplanmıştır (Tablo 1). Belirlenen karakterler için her bir türe ait ortalama 10 yaprak örneği üzerinden incelemeler gerçekleştirilmiştir. Örneklerden alınan taze yapraklar 60°C'de birkaç gün süre ile preslenerek kurutulmuştur.

2.1. Saydamlaştırma

Stok yapraklara saydamlaştırma işlemi uygulanarak damar yapıları incelenmiştir. Saydamlaştırma yöntemi Vasco ve ark. (2014) referans alınarak uygulanmıştır [32]. Buna göre kuru yaprak örnekleri %5'lik NaOH çözeltisinde 40-54°C'de 1-3 gün süre ile muamele edilmiştir. Saf su ile yıkanmış örnekler % 4.5-5.5 'lik sodyum hipoklorid ile 20sn-10dk arasında değişen sürelerde saydamlaştırılmıştır. Yaprak örnekleri dereceli etanol serilerinden geçirilerek (%50, %70, %95) safranin ile standart prosedür uygulanarak boyanmıştır.

Tablo 1. Araştırma konusunu oluşturan taksonlara ait örnekleme bilgileri

Takson	Familiya	Lokaliye
<i>Acer campestre</i> L.	Sapindaceae	A5 Samsun: Kurupelit, Gölet mevki, ormanlık alan, 270m, 11.07.2015, Akbulut (AK111).
<i>Alnus glutinosa</i> (L.) Gaertn. subsp. <i>barbata</i> (C.A.Mey.) Yalt.	Betulaceae	A6 Samsun: Çarşamba, Hürriyet köyü, ormanlık alan, 9m, 05.08.2015, Akbulut (AK117).
<i>Cerasus avium</i> (L.) Moench	Rosaceae	A6 Samsun: Terme, Gölyazı köyü, ormanlık alan, 8m, 09.07.2015, Akbulut (AK110).
<i>Cionura erecta</i> (L.) Griseb.	Apocynaceae	A5 Samsun: Kurupelit, Irmak mevki, ormanlık alan, 170m, 07.08.2015, Akbulut (AK118).
<i>Crataegus monogyna</i> Jacq.	Rosaceae	A6 Samsun: Çarşamba, Hürriyet köyü, ormanlık alan, 9m, 08.07.2015, Akbulut (AK108).
<i>Fagus orientalis</i> Lipsky	Fagaceae	A6 Samsun: Terme, Özyurt köyü, ormanlık alan, 8m, 04.06.2015, Akbulut (AK102).
<i>Gleditsia triacanthos</i> L.	Fabaceae	A6 Samsun: Terme, Özyurt köyü, çayırılık alan, 8m, 04.06.2015, Akbulut (AK101).
<i>Juglans regia</i> L.	Juglandaceae	A5 Samsun: Ondokuzmayıs, Çakırlar korusu, ormanlık alan, 10m, 19.07.2015, Akbulut (AK114).
<i>Platanus orientalis</i> L.	Platanaceae	A6 Samsun: Çarşamba, Hürriyet köyü, ormanlık alan, 9m, 08.07.2015, Akbulut (AK109).
<i>Populus nigra</i> L.	Salicaceae	A5 Samsun: Kurupelit, Gölet mevki, çayırılık alan, 260m, 14.07.2015, Akbulut (AK112).
<i>Quercus cerris</i> L.	Fagaceae	A5 Samsun: Kurupelit, Irmak mevki, ormanlık alan, 170m, 09.06.2015, Akbulut (AK104).
<i>Robinia pseudoacacia</i> L.	Fabaceae	A5 Samsun: Kurupelit, Gölet mevki, ormanlık alan, 250m, 02.07.2015, Akbulut (AK105).
<i>Smilax excelsa</i> L.	Smilacaceae	A5 Samsun: Ondokuzmayıs, Çakırlar korusu, ormanlık alan, 10m, 16.07.2015, Akbulut (AK113).
<i>Tilia rubra</i> DC. subsp. <i>caucasica</i> (Rupr.) V.Engl.	Malvaceae	A5 Samsun: Kurupelit, Gölet mevki, çayırılık alan, 260m, 04.08.2015, Akbulut (AK116).

1.2. Fotoğraf üstveri ve analizi

Yapraklar NIKON D700 marka 18-105 mm lens ataşmanlı fotoğraf makinası ile aynı uzaklıktan ölçek eklenerek fotoğraflanmıştır. Fotoğraflar LEAF GUI [33] programı yardımıyla analiz edilmiştir. Bir seri kesme ve temizleme işleminden sonra damar, boğum ve areol özelliklerini hesaplayabilmek için RGB fotoğraflar gri-tonlamalı fotoğraflara dönüştürülmüştür. Eşik değeri belirlenirken geniş kapsamlı ve bölgesel uyarlanabilir eşik değeri tanımlama algoritmaları (global and local adaptive thresholding approaches) birlikte uygulanmıştır. Bu algoritmalar damar bölgelerini 1, damara ait olmayan bölgeleri 0 ile temsil eden ikili imgeler elde etmek için kullanılmıştır. Böylece gri-tonlamalı fotoğraflar üzerinden damar segmentasyonu yapılmıştır. Daha sonra tüm görüntüyü iskeletleştirerek (ağın tek bir piksel genişliğinde temsili sağlanarak) düğümler ve damar uçları belirlenmiştir. Sonraki adımda her damar pikselinden, damara ait olmayan en yakın piksele olan mesafenin kaydedildiği bir damar ağını temsil eden fotoğraflar elde edilmiştir. Damarlar ve tüm yaprağa ait metrik hesaplamalar yazılım kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Morfometrik özelliklere ait pareto grafikleri excel kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 2).

3. Bulgular

İncelenen türlerin yapraklarında toplam yaprak çevresi ve alanı, damar sayısı, boğum sayısı, toplam damar uzunluğu, toplam damar alanı, ortalama damar uzunluğu, ortalama damar genişliği, ortalama 2D ve 3D damar yüzey alanları ve ortalama damar hacmi gibi karakterler açısından önemli farklılıklar tespit edilmiştir (Şekil1). Yaprak boyutu (yaprak alanı ve çevresi) *Platanus orientalis*, *Juglans regia*, *Populus nigra* türlerinde en yüksek değerde ölçülmüştür. Ayrıca *Quercus cerris*'de yaprak alanına kıyasla yaprak çevre uzunluğu fazladır. Bunun nedeni yaprak kenarlarının loblu veya oymalı olmasıdır.

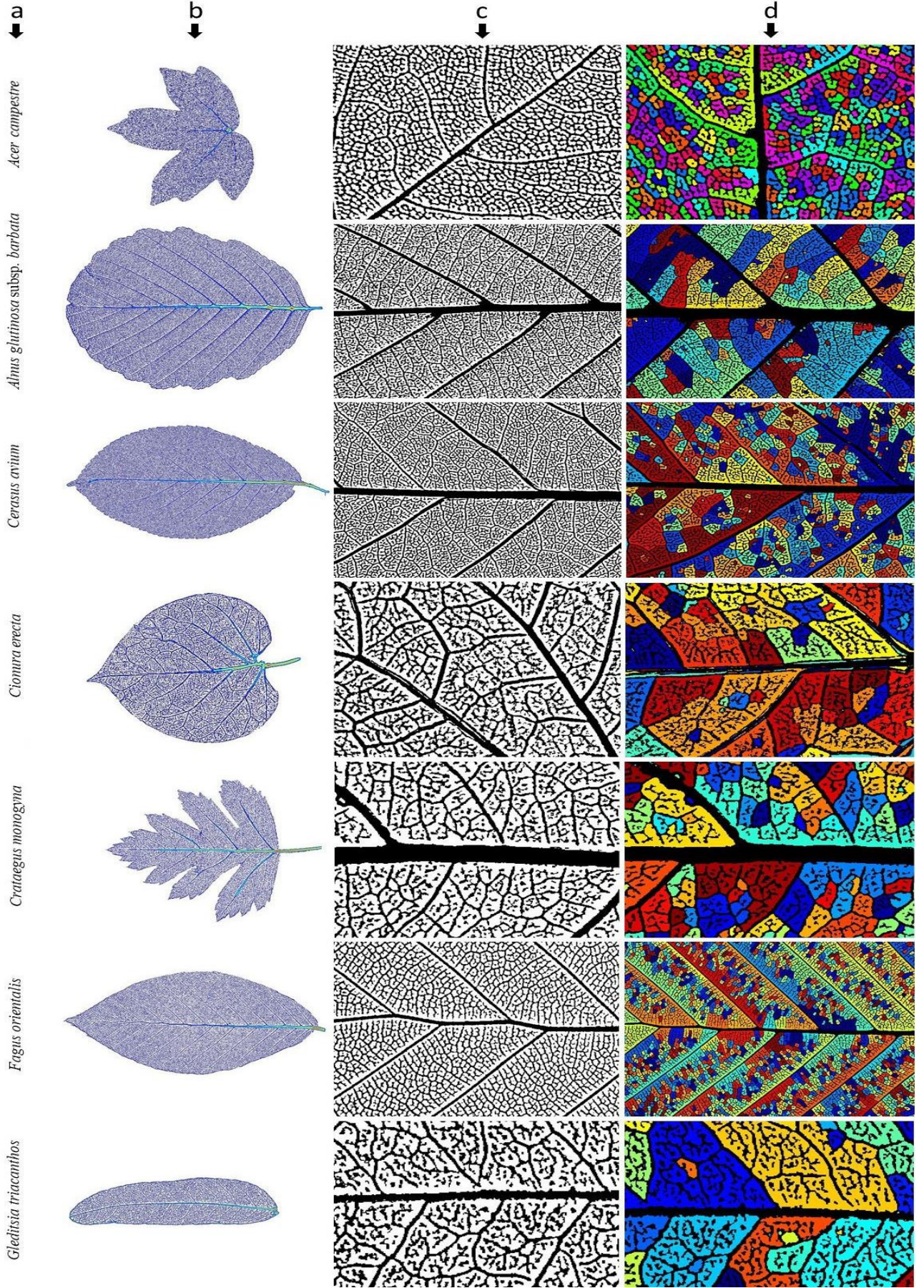
Robinia pseudoacacia ve *Gleditsia triacanthos*'un yaprak boyutlarının yazılım tarafından küçük ölçülmesi (yaprakçık çevresi ve alanı, damar ve boğum sayısı) bileşik yaprak ayasındaki yaprakçıkların analiz edilmesinden kaynaklanmaktadır.

Toplam damar uzunluğu, toplam damar alanı, toplam damar ve boğum sayısı da türler arasında yaprak boyutları ile benzer eğilimi göstermektedir. Damar ve boğum sayısı *Juglans regia* ve *Platanus orientalis*'de en yüksek değerde; *Cionura erecta* ve *Gleditsia triacanthos*'da en düşük değerde ölçülmüştür. Toplam damar uzunluğu *Populus nigra*'da; toplam damar alanı ise *Platanus orientalis*'te en fazladır. Bu sonuçlara göre her bir yaprağa ait toplam damar uzunluğu ve toplam damar alanı gibi özellikler

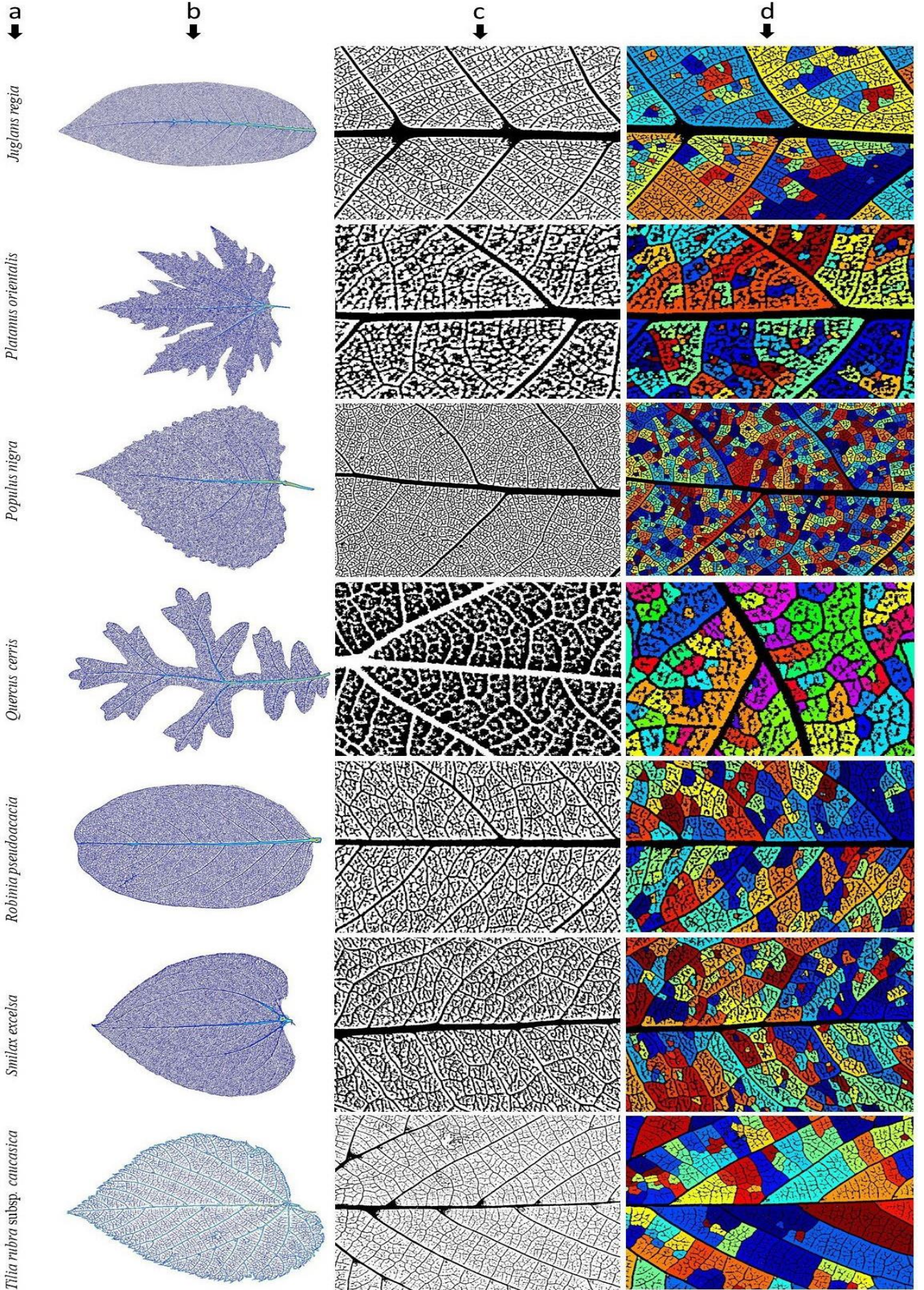
yaprak alanı ve yaprak çevresi ile ilişkili olduğu görülmektedir. Diğer bir deyişle yaprağın yüzey alanı arttıkça daha fazla damar ağına sahip olması beklenen bir sonuçtur.

Diğer taraftan ortalama damar boyutları, damar yüzey alanı ve hacmi gibi özelliklerde durum farklıdır. Yazılım iki ya da daha fazla damar elementinin birleşme noktasını boğum; iki boğum arasında kalan damar segmentlerini ise damar olarak tanımlamaktadır. *Cionura erecta* ve *Gleditsia triacanthos*; toplam yaprak boyutları ve damar boyutları ile boğum ve damar sayısı açısından en düşük değerleri göstermelerine rağmen ortalama damar boyu, ortalama damar genişliği, ortalama 2D damar alanı, ortalama 3D yüzey alanı ve damar hacmi en yüksek olan türlerdir. Bu özellikler açısından en düşük değerler ise *Alnus glutinosa* subsp. *barbata*, *Crataegus monogyna* ve *Tilia rubra* subsp. *caucasica* taksonlarında görülmektedir. *Tilia rubra* subsp. *caucasica*'da yaprak boyutları ve toplam damar özellikleri yüksek olmasına rağmen ortalama damar karakterleri düşük değerlerde seyretmektedir. Bu sonuçlar; ortalama damar boyutları ile toplam damar ya da yaprak boyutları gibi karakterler arasında ilişkinin olmadığını göstermektedir. Ancak damar boyu ile boğum ve damar sayısı arasında negatif ilişki göze çarpmaktadır. Damar boyu arttıkça boğum ve damar sayısı azalmaktadır (Şekil 2). Ayrıca birim alandaki areol sayısının; birim alandaki damar uzunluğu ile ilişkili olduğunu bildirilmiştir [15]. Bu nedenle areol sayısı da damar ve boğum sayısı ile birlikte değerlendirilmektedir. Fakat areol şekli de türler arasında çeşitlilik gösterir. Bazı yapraklarda areoller bulunmazken (üst kategorideki damarların serbest uçlu olmaları nedeniyle) bazı areoller ise damarlara benzer şekilde birkaç kategoride sınıflandırılmaktadır. Son yıllarda bazı çalışmalar areol morfolojisi üzerinde yoğunlaşmaktadır [34, 35]. Araştırmamızda da areol şekli ile ilgili çeşitlilik göze çarpmaktadır. Bu nedenle areol morfolojisini de değerlendiren yazılımlara ihtiyaç olduğu görülmektedir.

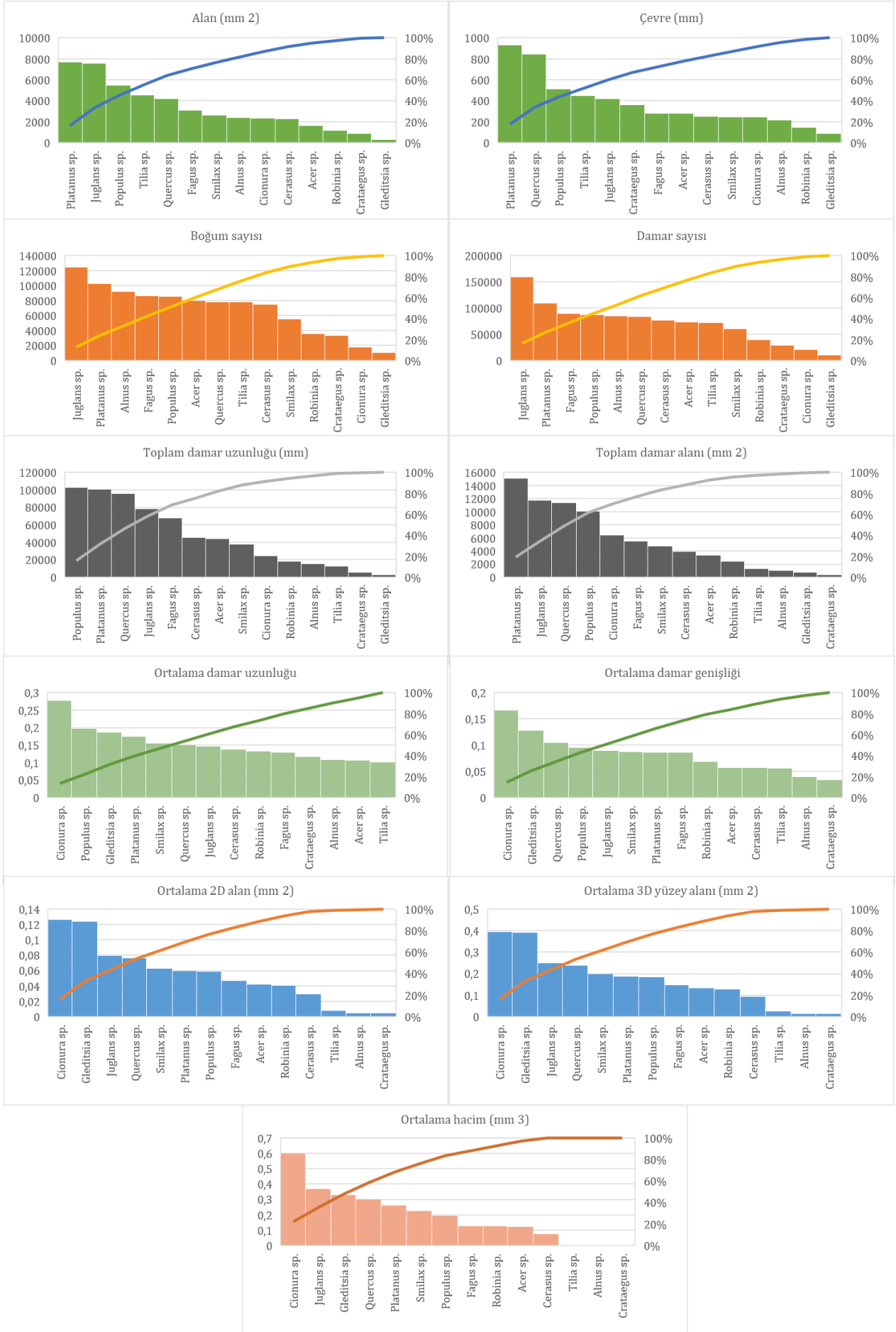
Alnus glutinosa subsp. *barbata* türü için detaylı inceleme yapıldığında bu türe ait yapraklardaki tüm özelliklerin düşük seviyede seyretmesine rağmen damar ve boğum sayısının yüksek olması dikkat çekicidir (Şekil 2). Ancak bu taksonun yaprak örneklerinde saydamlaştırma ve boyama aşamasında üçüncül damarlardaki netliğin yeterli olmadığı ve yazılımın segmentasyon verilerini olumsuz etkilediği açıkça görülmektedir. Bu nedenle bu taksona ait damar ve boğum sayısındaki fazlalık gerçeği yansıtmamaktadır. Dolayısıyla damar ve boğum sayısı gibi karakterler sistematik ya da ekolojik farklılıkları belirlemede kullanılacaksa saydamlaştırma ve boyama protokollerinin dikkatli uygulanması gerekmektedir.



Şekil 1. Damar segmentasyonu ve mesafe dönüşümü sonuçlarını gösteren 14 taksonun (a) yaprak örnekleri; (b) damarlar üzerindeki mesafe dönüşümünü ifade eden genel yaprak görüntüsü. (damar genişliği arttıkça damarın rengi maviden kırmızıya doğru değişen spektrumda farklı renklendirilmiştir), (c) damarların siyah, damar olmayan bölgelerin beyaz gösterildiği ikili imgeler, (d) renk etiketli areollerin görüntüsü (her bir renk farklı areölü temsil etmektedir).



Şekil 1 (Devam). Damar segmentasyonu ve mesafe dönüşümü sonuçlarını gösteren 14 taksonun (a) yaprak örnekleri; (b) Damarlar üzerindeki mesafe dönüşümünü ifade eden genel yaprak görüntüsü. (damar genişliği arttıkça damarın rengi maviden kırmızıya doğru değişen spektrumda farklı renklendirilmiştir), (c) damarların siyah, damar olmayan bölgelerin beyaz gösterildiği ikili imgeler, (d) renk etiketli areollerin görüntüsü (her bir renk farklı areolü temsil etmektedir).



Şekil 2. Damar morfometrik verilerine ait Pareto grafikleri

4. Tartışma ve Sonuç

Vasküler bitkiler yaprak morfolojisindeki çeşitliliğin yanı sıra damarlanma organizasyonu bakımından da oldukça farklı özelliklere sahiptirler. Yapılan bazı araştırmalar paralel ya da ağı damarlanma gibi birincil damar organizasyonu evrimsel çerçevede korunsun da daha alt kategorideki damar düzenlenmesinin kolayca değiştiğini ve gelişimsel esneklik gösterdiğini savunmaktadır [2,36]. Araştırma sonuçlarımız bu görüşü destekler niteliktedir. Yaprak boyutları ile toplam damar boyutları, damar ve boğum sayısı arasındaki korelasyon göz önünde bulundurulduğunda gelişimsel çalışmalarda tür içi varyasyonun değerlendirilmesinde bu karakterlerin kullanılabilirliği düşünülmektedir. Ayrıca yaprak boyutunu etkileyen ekolojik faktörlerle ilgili araştırmalarda da bu karakterler değerlendirilebilir. Dolayısıyla damarlanmanın detaylı morfolojik ve metrik özellikleri tanımlamada, sınıflandırmada ya da ekolojik özelliklere bağlı tür içi varyasyonun incelenmesinde kullanışlı karakterler sunabilir.

Yaprak damarlanma şekli, yaprak işlevinin daha iyi anlaşılmasını sağlamaktadır. Örneğin ana damarların; daha alt kategorideki damarlara kıyasla çok fazla miktarda lignin içermeleri nedeniyle mekanik direnç ya da maliyet ile ilişkili olduğu düşünülmektedir [10]. Küçük damarların ise doku içerisinde yakın mesafeli ağ oluşturmaları ve hidrolik direnç üzerindeki aşırı etkisi nedeniyle fotosentez ve su iletimine katkısı daha fazladır [6, 37,38]. Ayrıca damarlanmanın geometrik yapısı kuraklık ya da donma kaynaklı embolizm gibi yaprakların ekofizyolojik özelliklerinin incelenmesinde de kullanılmaktadır [39]. Araştırmamızda yaprak boyutları ile toplam damar boyutlarından bağımsız olarak ortalama damar boyu, ortalama damar genişliği, ortalama 2D damar alanı, ortalama 3D yüzey alanı ve damar hacmi gibi özelliklerin farklı eğilim gösterdiği ve çalışılan yapraklar arasında oldukça çeşitli olduğu görülmektedir. Damar boyu; boğum sayısı ve areol yoğunluğu ile negatif ilişkilidir. Bu nedenle damar uzunluğunun fazla olması areol alanının büyük olmasına ya da diğer bir deyişle yapraktaki damar içermeyen bölgelerin artması anlamına gelir. Bu durum teorik olarak fotosentez hızını/ya da verimini etkileyecektir. Ayrıca damar uzunluğu arttıkça damarlar arası bağlantılar (boğum sayısı) azalmaktadır. Dolayısıyla çeşitli stres faktörleri kaynaklı emboli oluşumu durumunda damarlar arası bağlantıların az olması alternatif iletim yollarının yeterli olmaması anlamına gelir. Bu nedenle söz konusu damar özelliklerinin belirlenmesi türün ekolojik faktörlerle ilişkili fotosentez verimi, ya da olası stres koşullarındaki tutumu hakkında ön değerlendirme sunabilecek modelleri de ortaya koyarak ekofizyolojik çalışmalara da katkı sağlayabilir.

Yazılım *Alnus glutinosa* subsp. *barbata* yapraklarında damar ve boğum sayısını yüksek ölçmüştür. Detaylı incelemeler programının bir dezavantajı olarak saydamlaştırma ve boyama yönteminde optimizasyonun gerekli olduğunu göstermektedir. Düşük kaliteli fotoğraflarda kayıp pikseller damar ve boğum sayısını hatalı ölçmektedir. Her yaprak örneğinin yapısal özelliği (yaprak kalınlığı, tüyler gibi epidermal dokuların yapısı, destek elemanlarının miktarı vb.) farklı olduğundan saydamlaştırma ve boyama aşamalarının türe özgü olarak optimize edilmesi sonuçların güvenilirliği açısından oldukça önemlidir. Sonuç olarak ön hazırlık prosedürleri doğru ve dikkatli gerçekleştirildiğinde bu yöntemle pek çok amaçla farklı bitki gruplarında uygulanabilecek düşük maliyetli, kolay, hızlı ve güvenilir verilerin elde edilebileceği görülmektedir.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Roth-Nebelsick, A., Uhl, D., Mosbrugger, V., Kerp, H. 2001. Evolution and Function of Leaf Venation Architecture: A Review. *Annals of Botany*, 87(5), 553-566.
- [2] Ellis, B., Daly, D., Hickey, L. 2009. *Manual of Leaf Architecture*. New York, USA: New York Botanical Garden.
- [3] Vincent, J. F. 1982. The Mechanical Design of Grass. *Journal of Materials Science*, 17(3), 856-860.
- [4] Niklas, K. J. 1999. A Mechanical Perspective on Foliage Leaf Form and Function. *The New Phytologist*, 143(1), 19-31.
- [5] Givnish, T. J., Pires, J. C., Graham, S. W., McPherson, M. A., Prince, L. M., Patterson, T. B., Rai, H. S., Roalson, E. H., Evans, T. M., Hahn, W. J., Millam, K. C., Meerow, A. W., Molvray, M., Kores, P. J., O'Brien, H. E., Hall, J. C., Kress, W. J., Sytsma, K. J. 2005. Repeated Evolution of Net Venation and Fleshy Fruits Among Monocots In Shaded Habitats Confirms a Priori Predictions: Evidence From An *ndhF* Phylogeny. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 272(1571), 1481-1490.
- [6] Brodribb, T. J., Feild, T. S., Jordan, G. J. 2007. Leaf Maximum Photosynthetic Rate and Venation are Linked by Hydraulics. *Plant Physiology*, 144(4), 1890-1898.

- [7] Agrawal, A. A., Konno, K. 2009. Latex: A Model for Understanding Mechanisms, Ecology, and Evolution of Plant Defense Against Herbivory. *Annual Review of Ecology Evolution and Systematics*, 40, 311-331.
- [8] Katifori, E., Szöllősi, G. J., Magnasco, M. O. 2010. Damage and Fluctuations Induce Loops in Optimal Transport Networks. *Physical Review Letters*, 104(4), 048704.
- [9] Brodribb, T. J., Bienaimé, D., Marmottant, P. 2016. Revealing Catastrophic Failure of Leaf Networks under Stress. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(17), 4865-4869.
- [10] John, G. P., Scoffoni, C., Buckley, T. N., Villar, R., Poorter, H., Sack, L. 2017. The Anatomical and Compositional Basis of Leaf Mass per Area. *Ecology Letters*, 20(4), 412-425.
- [11] Blonder, B., Salinas, N., Bentley, L. P., Shenkin, A., Chambi Porroa, P. O., Valdez Tejeira, Y., Espinoza, T. E. B., Goldsmith, G. R., Enrico, L., Martin, R., Asner, G. P., Díaz, S., Enquist, B. J., Malhi, Y. 2018. Structural and Defensive Roles of Angiosperm Leaf Venation Network Reticulation Across an Andes-Amazon Elevation Gradient. *Journal of Ecology*, 106(4), 1683-1699.
- [12] Ohtsuka, A., Sack, L., Taneda, H. 2018. Bundle Sheath Lignification Mediates the Linkage of Leaf Hydraulics and Venation. *Plant, Cell and Environment*, 41(2), 342-353.
- [13] Sack, L., Scoffoni, C., McKown, A. D., Frole, K., Rawls, M., Havran, J. C., Tran, H., Tran, T. 2012. Developmentally Based Scaling of Leaf Venation Architecture Explains Global Ecological Patterns. *Nature Communications*, 3(1), 1-10.
- [14] Nelson, T., Dengler, N. 1997. Leaf Vascular Pattern Formation. *The Plant Cell*, 9(7), 1121.
- [15] Blonder, B., Violle, C., Bentley, L. P., Enquist, B. J. 2011. Venation Networks and The Origin of the Leaf Economics Spectrum. *Ecology Letters*, 14(2), 91-100.
- [16] Price, C. A., Weitz, J. S. 2014. Costs and Benefits of Reticulate Leaf Venation. *BMC Plant Biology*, 14(1), 234.
- [17] Tyree, M. T., Zimmermann, M. H. 2013. *Xylem Structure and the Ascent of Sap*. Springer Science and Business Media.
- [18] Anfodillo, T., Carraro, V., Carrer, M., Fior, C., Rossi, S. 2006. Convergent Tapering of Xylem Conduits in Different Woody Species. *New Phytologist*, 169(2), 279-290.
- [19] Weitz, J. S., Ogle, K., Horn, H. S. 2006. Ontogenetically Stable Hydraulic Design in Woody Plants. *Functional Ecology*, 191-199.
- [20] Coomes, D. A., Jenkins, K. L., Cole, L. E. 2007. Scaling of Tree Vascular Transport Systems Along Gradients of Nutrient Supply and Altitude. *Biology Letters*, 3(1), 87-90.
- [21] Mencuccini, M., Hölttä, T., Petit, G., Magnani, F. 2007. Sanio's Laws Revisited. Size-Dependent Changes in the Xylem Architecture of Trees. *Ecology Letters*, 10(11), 1084-1093.
- [22] Tyree, M. T., Sperry, J. S. 1989. Vulnerability of Xylem to Cavitation and Embolism. *Annual Review of Plant Biology*, 40(1), 19-36.
- [23] Turcotte, D. L., Pelletier, J. D., Newman, W. I. 1998. Networks with Side Branching in Biology. *Journal of Theoretical Biology*, 193(4), 577-592.
- [24] McCulloh, K. A., Sperry, J. S., Adler, F. R. 2003. Water Transport in Plants Obeys Murray's Law. *Nature*, 421(6926), 939-942.
- [25] Agarwal, G., Belhumeur, P., Feiner, S., Jacobs, D., Kress, W. J., Ramamoorthi, R., Bourg, N. A., Dixit, N., Ling, H., Mahajan, D., Russell, R., Shirdhonkar, S., Sunkavalli, K., White, S. 2006. First Steps Toward an Electronic Field Guide for Plants. *Taxon*, 55(3), 597-610.
- [26] Solé-Casals, J., Travieso, C. M., Alonso, J. B., Ferrer, M. A. 2009. Improving a Leaves Automatic Recognition Process using PCA. In *2nd International Workshop on Practical Applications of Computational Biology and Bioinformatics (IWPACBB 2008)*, pp. 243-251, Springer, Berlin, Heidelberg.
- [27] Horgan, G. W., Talbot, M., Davey, J. 1998. Towards Automatic Recognition of Plant Varieties. *Challenge of Image Retrieval*, 5 February, Newcastle, UK, 1-8.
- [28] Perez, A. J., Lopez, F., Benlloch, J. V., Christensen, S. 2000. Colour and Shape Analysis Techniques for Weed Detection in Cereal Fields. *Computers and Electronics in Agriculture*, 25(3), 197-212.
- [29] Im, C., Nishida, H., Kunii, T. L. 1998. Recognizing Plant Species by Leaf Shapes-A Case Study of the Acer Family. *Fourteenth International Conference on Pattern Recognition*, 20 August, Brisbane, Queensland, Australia, 1171-1173.
- [30] Golzarian, M. R., Frick, R. A. 2011. Classification of Images of Wheat, Ryegrass and Brome Grass Species at Early Growth Stages using Principal Component Analysis. *Plant Methods*, 7(1), 28.
- [31] Bayırlı, M., Selvi, S., Çakılcıoğlu, U. 2014. Determining Different Plant Leaves' Fractal Dimensions: a New Approach to Taxonomical Study of Plants. *Bangladesh Journal of Botany*, 43(3), 267-275.
- [32] Vasco, A., Thadeo, M., Conover, M., Daly, D. C. 2014. Preparation of Samples for Leaf Architecture Studies, a Method for Mounting

- Cleared Leaves. Applications in Plant Sciences, 2(9), 1400038.
- [33] Price, C. A., Symonova, O., Mileyko, Y., Hilley, T., Weitz, J. S. 2011. Leaf Extraction And Analysis Framework Graphical User Interface: Segmenting and Analyzing the Structure of Leaf Veins and Areoles. Plant Physiology, 155(1), 236-245.
- [34] Mileyko, Y., Edelsbrunner, H., Price, C. A., Weitz, J. S. 2012. Hierarchical Ordering of Reticular Networks. PLoS One, 7(6), e36715.
- [35] Katifori, E., Magnasco, M. O. 2012. Quantifying loopy network architectures. PloS One, 7(6), e37994.
- [36] Sack, L., Scoffoni, C. 2013. Leaf Venation: Structure, Function, Development, Evolution, Ecology and Applications in the Past, Present and Future. New Phytologist, 198, 983-1000.
- [37] McKown, A. D., Cochard, H., Sack, L. 2010. Decoding Leaf Hydraulics with a Spatially Explicit Model: Principles of Venation Architecture and Implications for its Evolution. American Naturalist, 175, 447-460.
- [38] Hua, L., He, P., Goldstein, G., Liu, H., Yin, D., Zhu, S., Ye, Q. 2019. Linking Vein Properties to Leaf Biomechanics Across 58 Woody Species from a Subtropical Forest. Plant Biology, 22, 212-220.
- [39] Kang, J., Dengler, N. 2004. Vein Pattern Development in Adult Leaves of *Arabidopsis thaliana*. International Journal of Plant Sciences, 165(2), 231-242.

Ekler

Ek A. Yaprak damar karakterlerine ait ortalama morfometrik veriler

Takson/Karakterleri	Yaprak özellikleri		Damar özellikleri								
	Alan (mm ²)	Çevre (mm)	Damar sayısı	Boğum sayısı	Toplam damar uzunluğu (mm)	Toplam damar alanı (mm ²)	Ortalama damar uzunluğu	Ortalama genişlik	Ortalama 2D alan (mm ²)	Ortalama 3D yüzey alanı (mm ²)	Ortalama hacim (mm ³)
<i>Acer campestre</i>	1646,185	276,9655	73283	80055	43950	3376	0,1064	0,057199	0,042334	0,133	0,12259
<i>Alnus glutinosa</i> subsp. <i>barbata</i>	2421,892	217,0631	85033	91995	15080	1063	0,10846	0,03911	0,004861	0,015271	0,000576
<i>Cerasus avium</i>	2271,974	250,6428	77220	75044	45448	3895,5	0,13868	0,057094	0,029448	0,092514	0,075635
<i>Cionura erecta</i>	2357,393	243,4086	21005	17546	24205,33	6442,757	0,278124	0,166081	0,126093	0,396134	0,600007
<i>Crataegus monogyna</i>	851,1523	361,5062	29633	33362	5388,866	349,3508	0,116608	0,033384	0,004701	0,014768	0,00045
<i>Fagus orientalis</i>	3104,645	277,6523	90071	86738	68076	5543,2	0,12886	0,08593	0,046607	0,14642	0,12886
<i>Gleditsia triacanthos</i>	278,5467	87,77991	10078	10972	2693,205	756,6635	0,186806	0,127878	0,124381	0,390753	0,329302
<i>Juglans regia</i>	7601,16	419,3154	160005	125005	78398	11780	0,14628	0,089237	0,079326	0,24921	0,37081
<i>Platanus orientalis</i>	7662,859	933,4946	109005	103005	100305	15128	0,17539	0,08669	0,059481	0,18687	0,26312
<i>Populus nigra</i>	5490,051	510,9013	87405	85651	103005	10058	0,19748	0,096038	0,058763	0,18461	0,19316
<i>Quercus cerris</i>	4224,585	847,074	84306	78577	95853	11354	0,15026	0,10468	0,076218	0,23944	0,30057
<i>Robinia pseudoacacia</i>	1147,057	144,5248	39607	35538	18470,15	2396,405	0,132992	0,069114	0,040496	0,127222	0,126236
<i>Smilax excelsa</i>	2611,204	244,3095	60134	55184	37665,18	4739,27	0,15539	0,087244	0,063182	0,198491	0,226312
<i>Tilia rubra</i> subsp. <i>caucasica</i>	4518,538	450,0509	72438	78218	12535	1314,8	0,10149	0,055638	0,007768	0,024403	0,001606

Sit Sınırlarının Koruma Bağlamında Değerlendirilmesi: Niğde Kalesi ve Eskisaray Mahallesi Kentsel Sit Alanı

Emel EFE YAVAŞCAN*¹, Zehra GEDİZ URAK²

¹Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Mimarlık Bölümü, 51000, Niğde, Türkiye

²Çankaya Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, İç Mimarlık Bölümü, 06800, Ankara, Türkiye

(Alınış / Received: 07.12.2020, Kabul / Accepted: 27.05.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Niğde,
Kentsel sit,
Tarihi çevre koruma,
Alan yönetimi

Özet: Tarihi, Neolitik ve Kalkolitik çağlara kadar uzanan Niğde İli, geçmiş dönemlerde Kapadokya içerisinde önemli bir konuma sahip olmuş, korunması gerekli tarihi çevreler barındırmaktadır. Niğde İli kent merkezinde bir adet kentsel sit alanı bulunmaktadır. 17.09.1993 tarih ve 1535 karar numarası ile tescillenen, kentin tarihi çekirdeğini oluşturan çalışma alanı Kale, Alaeddin ve Eskisaray Mahallelerini kapsayan sit sınırı ve çevresidir. Bu çalışmanın amacı sit alanı sınırlarının korunmuşluk durumunun araştırılmasıdır. Çalışma alanında yapılan alan analizleri sonucu önerilen sit sınırının dışında kalan tarihi dokunun ne yazık ki sit alanı ile bir bütün olarak korunamadığı ortaya çıkmıştır. Sit sınırı bitir bitmez inşa edilen yüksek katlı yapılar sit sınırı ile sınırın dışında kalan tarihi doku arasında bir duvar oluşturmuştur. Sit alanı içinde ise problemler bulunduğu ve tescilli ve tescilsiz geleneksel pek çok konutun yerinde olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca, önerilen sit sınırının, Alaeddin Tepesi ve kısmi çevresini içermesi, devam eden tarihi dokuyu içine almamasının da telafisi olmayan zararların meydana gelmesine neden olduğu belirlenmiştir. Bu araştırmalar neticesinde, alandaki tarihi değerlerin bir bütün olarak korunması için çağdaş korumanın yönetsel boyutu olan alan yönetimine Niğde Tarihi Kent Merkezi'nin ihtiyacı olduğu anlaşılmıştır. Yönetim alanı ve etkileşim alanı sınırlarının doğru belirlenmesi ise alanın bütünlük korunması için şarttır. Bu bağlamda, Niğde Tarihi Kent Merkezi'nde yapılan alan analizlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi neticesinde yönetim ve etkileşim alanı sınırları önerilmiştir.

Evaluation of Site Boundaries in The Context of Conservation: Example of Niğde Castle and Eskisaray District Urban Conservation Site

Keywords

Niğde,
Urban site,
Historic environmental
conservation,
Site management

Abstract: Niğde Province, whose history goes back to the Neolithic and Chalcolithic ages, has had an important position in Cappadocia in the past and contains historical environments that should be preserved. There is one urban site in the city center of Niğde Province. The working area, which was registered with the date of 17.09.1993 and with the decision number 1535 and constitutes the historical core of the city, is the site boundary and its surroundings covering the Kale, Alaeddin and Eskisaray Neighborhoods. The aim of this study is to investigate the conservation status of the site boundaries. As a result of the field analysis carried out in the study area, it has been revealed that the historical texture outside the proposed site boundary cannot be preserved as a whole with the site area. High-rise buildings built as soon as the site boundary ends, formed a wall between the site boundary and the historical texture outside the boundary. It has been determined that registered and unregistered traditional dwellings have not survived to the present day. As a result of the analysis, it is seen that the proposed site boundary includes Alaeddin Hill and its partial environment, and since it does not include the ongoing historical texture, unrecoverable results have emerged. In order to preserve the historical values in the area as a whole, Niğde Historical City Center needs area management, which is the administrative dimension of contemporary preservation. The perfect decision of the boundaries of the management area and the buffer zone is essential for the preservation of the area as a whole. In this context, management area and buffer zone boundaries have been proposed as a result of the evaluation of the data obtained from the field analyses made in Niğde Historical City Center.

1. Giriş

Eski eserlerin onarımı ve olduğu gibi saklanması anlayışı günümüzde bir bölgenin, parçaları da dâhil olmak üzere, geçmişi ve devamlılığını sağlayan bir bütün olarak değerlendirilmesi anlayışına kavuşmuştur. Kentsel korumanın bütünleşik yani bütünü korumaya yönelik olması gerektiği, “Toplumun geçmişteki sosyal, ekonomik koşullarını, kültürel değerlerini yansıtan fiziksel yapısının günümüzün değişen sosyal ve ekonomik koşulları altında yok olmasına engel olmak ve çağdaş toplumla, çağdaş gelişmelerle bütünleşerek yaşamasını sağlamak” [1] şeklindeki kentsel koruma tanımlamasından da anlaşılmaktadır.

Bir alanın sit alanı ilan edilmesi kararı taşınmaz kültür ve tabiat varlıklarının korunmasında önemli bir yere sahiptir. Bir arada bulunan kültür ve tabiat varlığı taşınmazların, birlikte ve bütünlük içerisinde korunması ancak sit alanı ilanı kararıyla mümkün olabilmektedir. Bu karar ile çevre ölçeğinde koruma sağlanacaktır. Tarihi çevre korumanın amacı, tarihi yerleşmeleri yok olmaktan kurtararak, kültür mirasını günümüz yaşamıyla bütünleştirmektir [1]. Kültür ve Tabiat Varlıklarını Koruma Yüksek Kurulunun 681 numaralı ilke kararında, kentsel sit alanı; “Kentsel sitler; mimari, mahalli, tarihsel, estetik ve sanat özelliği bulunan ve bir arada bulunmaları ve bir bütün olarak o yerleşmenin ait oldukları dönemin yaşam biçimini gelecek nesillere aktarmaları sebebiyle teker teker taşıdıkları kıymetten daha fazla kıymeti olan kültürel ve tabii çevre elemanlarının (yapılar, bahçeler, bitki örtüleri, yerleşim dokuları, duvarlar, sokak ve meydanlar, v.b.) birlikte buldukları alanlardır.” şeklinde tanımlanmıştır. Kentsel sit alanının bulunduğu çevre içinde korunmasında, geliştirilmesinde etkinlik taşıyan ve kentle bütünleşmesine olanak sağlayacak kararlara konu alanlar ise etkileşim geçiş sahası olarak tanımlanır [2].

Kentsel sitlerin gelecek nesillere ulaşabilmesi ve varlığını devam ettirebilmesi, güncel yaşamın gerekleri ile kaynaştırılmalarına bağlıdır [3]. Günümüzde sit sınırları içinde yer alan tarihi kent merkezleri canlılığını kaybetmiş, eskimiş, terk edilme ve yok olma sürecine girerek sahipsiz tarihi kent dokularına dönüşmüştür. Bu bağlamda Niğde kent merkezinde yer alan, kentin çekirdeğini oluşturan kentsel sit alanı da aynı özellikleri taşımaktadır. 1994 ve 2000 yıllarında yapılan koruma amaçlı projeler kâğıt üzerinde kalmış, kentsel sitin gelişimini ve varlığını devam ettirilmesi adına gerekli uygulamalar ne yazık ki başlatılamamıştır. Sit içerisinde uzun yıllar anıtsal yapılar işlevsiz ve bakımsız halde kaderine terk edilmiştir. Sit sınırında yapılan koruma amaçlı projelerin hayata geçirilememesi tarihi kent merkezini bakımsızlığa itmiş olsa da yapıların özgün kalmasında da olumlu olmuştur. Zira koruma uygulamaları genellikle yapıların özgünlüğüne zarar verebilmekte, başarılı olamamaktadır [4]. Korumada

Niğde Kalesi ve Eskisaray Mahallesi Kentsel Sit Alanı için koruma adına uygulamaların yapılmamış olmasından daha mühim konu ise sit sınırının tarihi dokunun tamamını kapsamaması, değerli tarihi dokunun parçalara ayrılmasıdır. Yapılan analiz sonuçlarında sit sınırı kararının kentin tarihi dokusunun analizlerinin kısmi olarak dikkate alınarak verildiği anlaşılmaktadır. Öyle ki, sit alanının bitiminde yer alan Cullaz Sokak ve çevresi, Akmedrese, Sır Ali Mahallesi tarihi dokuları ne yazık ki sit alanı dışında bırakılmıştır.

Çalışmada; Niğde Tarihi Kent Merkezi’nde bulunan Niğde Kalesi ve Eskisaray Mahallesi Kentsel Sit Alanı Sınırlarının belirlenmiş olmasına rağmen, sınır içerisinde ve dışarısında koruma sorunlarının varlığı çözülmesi gereken bir problem olarak belirlenmiş ve sit sınırına dahil edilen ve edilmeyen alanların koruma bağlamında analizi ve değerlendirilmesi neticesinde Niğde Tarihi Kent Merkezi’nin koruma sorunlarının bütünleşik ve sürdürülebilir çözülebilmesini sağlayacak sit sınırı ve etkileşim bölgesi sınırları önerilmiştir. Bu önerileri gerçekleştirebilmek için; görsel belgeleme yöntemi ile arazide yapılan tespitler, yapı envanterleri olarak Niğde Belediyesi İmar Müdürlüğü’nden temin edilen 1/1000 ölçekli hâlihazır harita üzerine işlenerek güncel bir altlık hazırlanmıştır. Analiz çalışmaları, yapısal ölçekte; konum düzenleri, mimari değerler, özgünlük, yapısal durum, kat adetleri, çevresel ölçekte ise; çalışma alanındaki sit alanları ve kültür varlıkları, yapıların arazi ve yapı kullanımı, ulaşım ve parselasyon durumu, yapı dönemleri, topografik durumu analiz edilmiş ve Autocad programında bilgisayar ortamında paftalara aktarılmıştır. Nevşehir Kültür Varlıklarını Koruma Bölge Kurulu, Niğde Müzesi, Niğde Belediyesi vb. kurumlarda arşiv çalışmaları yapılmıştır. Sürdürülebilir kentsel koruma üzerine literatür taraması yapılarak çalışma alanı ile ilgili verilere ulaşılmıştır. Toplanan tüm bilgiler bilgisayar ortamında çakıştırılmış, kent merkezindeki alanların sahip olduğu değerler ve barındırdıkları sorunlar benzerliklerine göre gruplandırılarak farklı değer ve sorunları barındıran belgeleme çalışması yapılmış [5] ve sonuç olarak tüm bölgeleri kapsayan sit sınırları belirlenmiştir.

2. Niğde Kalesi ve Eskisaray Mahallesi Kentsel Sit Alanı’nın Tanımı

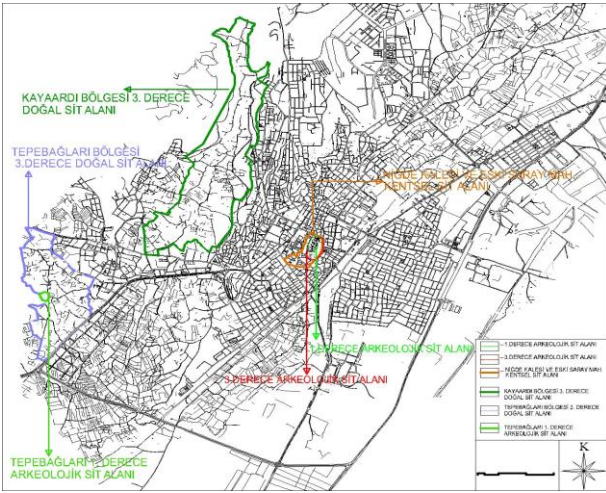
Niğde Kent merkezindeki sit sınırlarının tanımına bakıldığında tarihi kent merkezinin kuzeybatısında Kayaardı Bölgesi 3.Derece Doğal Sit Alanı, batısında Tepebağları Bölgesi 3. Derece Doğal Sit Alanı ve Tepebağları 1.Derece Arkeolojik Sit Alanı yer almaktadır (Şekil 1). Niğde Tarihi Kent merkezinde ise;

1.Derece Arkeolojik Sit Alanı: Kentin tarihsel çekirdeğinde, kuzeyde; iç kale ve bazı kapı ve burçlarıyla ayakta olan orta kale ve surları, güneyinde; Alaeddin Camii ve Hatiroğlu Çeşmesi,

bunların arasında kalan 1747 tarihli Rahmaniye Camii ve sivil mimarlık örneklerinin belirlediği bölge olup 'I. Derece arkeolojik sit sınırı ilan edilmiştir (15.07.1978/A-1207 tarih ve no ile ilan edilen arkeolojik sit sınırı Alaeddin Tepesi diye bilinen höyüğü kapsamaktadır) [6].

III. Derece Arkeolojik Sit Alanı (Kentsel Arkeolojik Sit Sınırı): Alaeddin tepesi üzerinde, I. Derece arkeolojik sit sınırını içine alan, sur içi Kale ve Alaeddin Mahallelerini tamamen kapsayan sınırdır.

Niğde Kalesi ve Eski Saray Mahallesi kentsel sit alanı: I. ve III. Derece Arkeolojik sit alanları, Alaeddin ve Kale Mahallelerini ve sur dışında kalan Eski Saray Mahallesi'nin bir bölümünü kapsamaktadır. 13.07.2000/1305 tarih ve numara ile koruma altına alınan sit alanında; Niğde Kalesi, Kığılı Cami, Çarşı Hamamı, Rahmaniye Cami, Alaeddin Cami, Hatiroğlu Çeşmesi, Sokullu Mehmet Paşa Bedesteni, Sungurbey Cami, Rum ve Ermeni Kiliseleri, Nalbantlar Çeşmesi, Dumlupınar İlköğretim Okulu, Eskiciler ve Kible Mescidi ve 18.-19. Yüzyıllara ait geleneksel Niğde Evlerinin önemli örnekleri yer almaktadır.



Şekil 1. Niğde Eski Saray ve Kale Mahallesi Kentsel Sit Alanının kent merkezindeki konumu ve diğer sit alanları ile ilişkisi

Kentte günümüze kadar koruma bağlamında yapılan çalışmalar sınırlıdır. Bu çalışmalar da kenti sadece fiziksel olarak ele alan yer altında ve üstündeki tüm değerleri kapsamayan çalışmalardır. Kentin bütüncül koruma yaklaşımlarından uzak olduğu görülmektedir. Bunlar; Koruma Amaçlı Niğde Kalesi Çevresi Düzenleme Projesi (1994) ve Niğde Eski Saray ve Kale Mahalleleri Koruma Planı Revizyonu (2000) çalışmalarıdır

1994 yılında Koruma Amaçlı Niğde Kalesi Çevre Düzenleme Projesi hazırlanmıştır. Projelendirme alanı kentin tarihsel çekirdeğinde, iç kale ve bazı kapı ve burçlarıyla ayakta olan orta kale ve surlarının belirlediği 'Arkeolojik Sit Alanı' ve bunu içeren tarihsel kent dokusu 'Kentsel Sit Alanı' bütününe kapsayan 13.11 ha ölçüsündedir. Niğde İli'nin 1981 tarihli imar planı uzun yıllar yürürlükte kalmıştır.

Uygulamaya başlanan bu plan ile tarihi dokuda olumsuz kararlar uygulanmıştır. Planın ilke kararları tarihsel kent dokusuna duyarlılıkla yaklaşmamıştır. Arkeolojik ve kentsel sit alanında 5-6 katlı ruhsatlı yeni yapılar inşa edilmiştir. 1994 yılında yapılan plan ile tarihi dokuda yeni kararlar alınmıştır. Uygulama koşullarının güçlüğü, planın uyumsuzluğu vb. sebeplerden dolayı 2000 yılında revizyon koruma planı yaptırılmıştır (Şekil 2). Projelendirme alanı kentin tarihsel çekirdeğinde, iç kale ve bazı kapı ve burçlarıyla ayakta olan orta kale ve surlarının belirlediği 'Arkeolojik Sit Alanı' ve bunu içeren tarihsel kent dokusu 'Kentsel Sit Alanı' bütününe kapsayan 15 ha ölçüsündedir. Bu planın sınırını oluşturan 'Niğde Kalesi ve Eski Saray Mah. Koruma İmar Planı Revizyonu' adıyla, 13.07.2000/1305 tarih ve karar numarası ile kentsel sit sınırı ilan edilmiştir. Daha önceki sit sınırı, bu plan ile Eski Saray Mahallesi yönündeki sınırı genişletilmiştir [5].

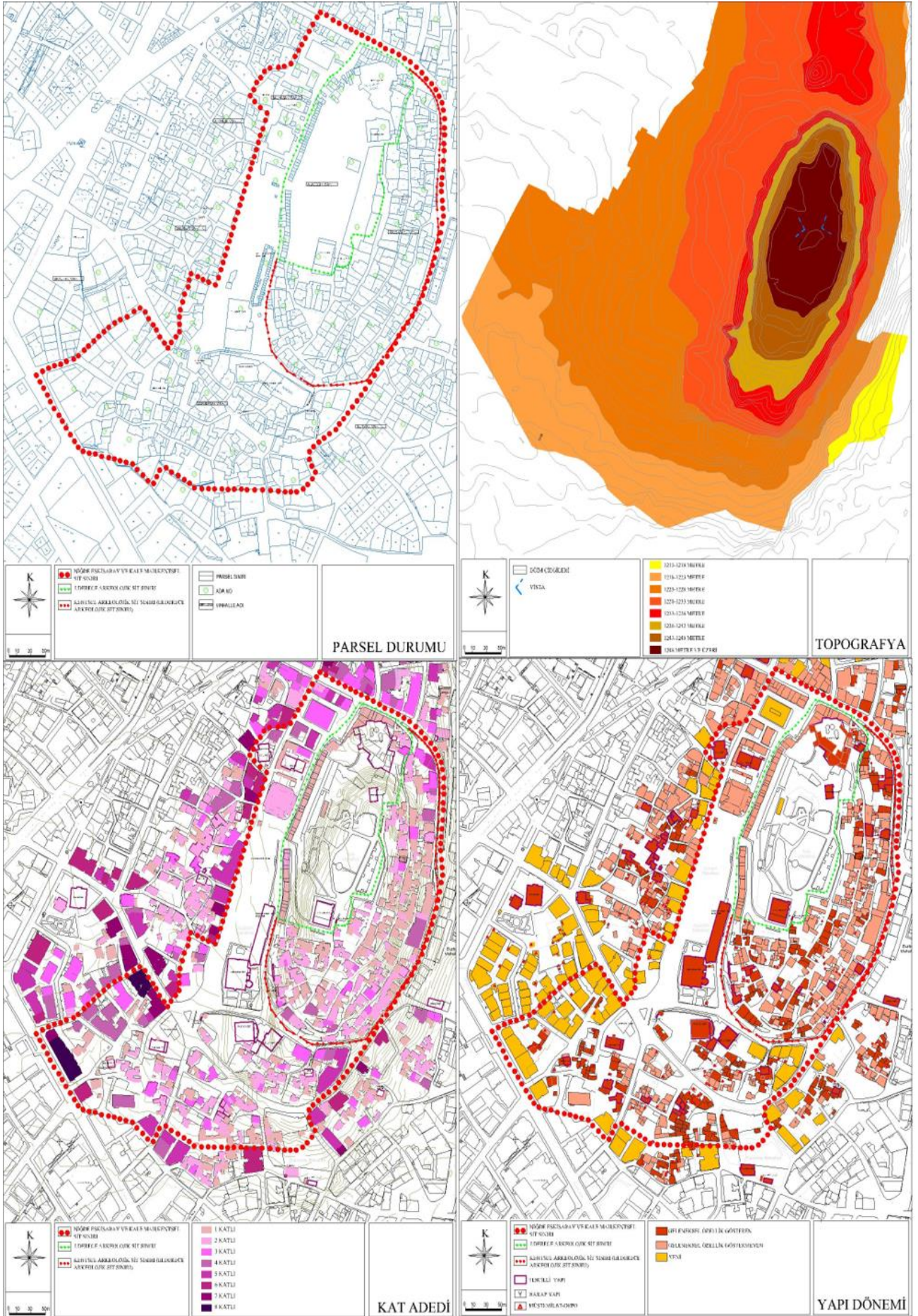


Şekil 2. Niğde Eski Saray ve Kale Mahalleleri Koruma Planı Revizyonu [7].

1994 yılında yapılan Çevre Düzenleme Projesi ile 2000 yılında yapılan Eski Saray ve Kale Mahalleleri Koruma Planı Revizyonu tarihi dokuyu önemseyen analiz, sentez ve değerlendirme çalışmalarından oluşmaktadır. Eski Saray ve Kale Mahalleleri Koruma Planı Revizyonu, Çevre Düzenleme Projesi kararlarını esas almıştır. Esas olan değişim; Eski Saray Mahallesi'nde yer alan adalar için yürürlükteki imar planı kararlarının korunmasını öneren plan kararları, 2000 yılında tarihi çevreyi önemseyen kararlar alınarak plandaki koruma sınırı bu adaları kapsayacak şekilde genişletilmiştir.

3. Niğde Eski Saray ve Kale Mahallesi Kentsel Sit Alanının Mevcut Durumunun Fiziksel Analizi

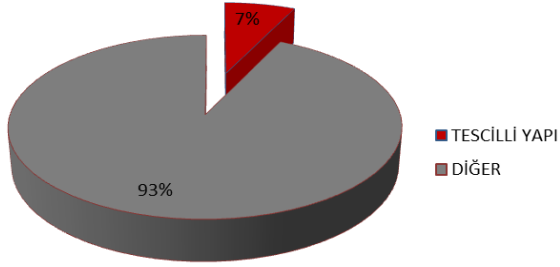
Çalışmada, Niğde Eski Saray ve Kale Mahallesi Kentsel Sit Alanı'nın fiziksel analizi ele alınmıştır. Analiz edilen alan, Eski Saray ve Kale Mahalleleri Koruma Planı Revizyon sınırları içerisindeki alanı kapsamaktadır. Çalışma alanında; 1. Derece Arkeolojik Sit Alanı, 3. Derece Arkeolojik Sit Alanı, Niğde Kalesi ve Eski Saray Mahallesi Kentsel Sit Alanı yer almaktadır. İlk aşamada alan için oluşturulan baz paftada çalışma alanı sınırı, sit sınırları, tescilli anıtsal ve sivil yapılar, müstemilatlar, bahçe, avlu ve yapı girişleri, kapı numaraları, harap yapılar, yerinde bulunmayan yapılar ve parsel sınırları gösterilerek çalışma alanı için güncel bir altlık elde edilmiştir. Bu paftada yerinde olmayan, günümüze ulaşmayan yapıların yoğunluğu dikkat çekicidir (Şekil 3).



Şekil 3 (Devamı). Niğde Eskisaray ve Kale Mahallesi Kentsel Sit Alanı ve çevresinin fiziksel analizi

Alanda toplam 350 yapı yer almaktadır. Çalışma alanında günümüzde yerinde olmayan pek çok yapı bulunmaktadır. Hâlihazır haritada yer alan ancak günümüzde yerinde bulunmayan 40 yapı tespit edilmiştir. Bu yapılar yıkılarak yerlerine yüksek katlı yapılar yapılmıştır. Yapılan dolu-boş analiz paftasında alanın dolu ve boş ilişkisi görülmektedir (Şekil 3). Alanda boşalan parseller ve tanımsız alanlar yer almaktadır.

Kentsel sit alanında 31 adet tescilli kültürel varlık yer almaktadır (Şekil 4). Bu tescilli yapıların 16'sı anıtsal yapı niteliğindedir (Şekil 3).



Şekil 4. Kentsel sit alanındaki tescilli yapıların dağılımı

Alan içindeki tescilli geleneksel konutlar da dâhil olmak üzere yapıların büyük kısmının yapısal durumu iyi değildir. Yapıların her geçen gün yıprandıkları, yok olma tehlikelerinin arttığı ve bir kısmının da yok olduğu tespit edilmiştir (Resim 1). Bazı yapılara yanlış müdahaleler yapılmış, özgün özellikleri değiştirilmiş, bazıları ise terk edilmiştir (Resim 2).



Resim 1. Eskisaray Mahallesi'ndeki tescilli geleneksel konutun 2016-2019 yılları arasındaki değişimi



Resim 2. Kale Mahallesi'nde terk edilmiş tescilsiz geleneksel yapı, 2019

Çalışma alanı içinde taşıt yolları, yaya yolları, çıkmaz sokaklar ve otoparklar yer almaktadır (Şekil 3). Alaeddin tepesi etrafındaki taşıt yolu ringi kentin ana caddesi olan Dr. Sami Yağız Caddesine bağlanmaktadır. Alaeddin Tepesi'nde eğimli bir topografyaya oturan evler yaya yolları ile farklı kotlardan birbirlerine bağlanmaktadır. Dar sokaklarda bile araç trafiği olması problem oluşturmaktadır (Resim 3). Zamanla yok olan yapıların yerlerinin boşalmasıyla yolların ölçüleri aynı kalınlıkta devam etmemekte, yer yer genişleyen daralan taşıt yolları bulunmaktadır. Meydan niteliğindeki bu boş alanlar otopark olarak kullanılmaktadır. Boş alanların çoğu günümüzde araçların rast gele park edildiği alanlara dönüşmüştür (Resim 4). Anıtsal yapıların çevresine araçlar gelişigüzel park edebilmektedir.



Resim 3. Kentsel sit alanında trafiğe açık olan dar sokaklar, 2016

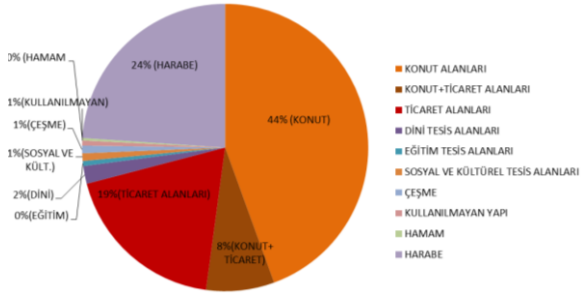


Resim 4. Kentsel sit alanındaki tanımsız alanların otopark olarak kullanılması, 2019

Çalışma alanı içindeki yapı kullanımları; konut (%44), konut ve ticaretin bir arada olduğu yapılar (%8), ticari yapılar (%19), turizm yapıları, dini tesis yapıları (%2), eğitim yapıları, sosyal ve kültürel tesis yapıları (%1), çeşme (%1), hamam, kullanılmayan yapı (%1), ve harap yapılar (%24)'dir. Yaygın kullanım konuttur (Resim 5). Açık alanlar ise yeşil alan, avlu, boş alan ve otopark olarak kullanılmaktadır (Şekil 3). Alanda turizm amaçlı kullanım yoktur



Resim 5. Alanda bulunan geleneksel konutlar, 2016



Şekil 5. Alandaki yapı kullanımı dağılımı

Çalışma alanında günümüzde belediye tarafından gönül kapısı ve kıraathane olarak Sokullu Mehmet Paşa Bedesteni kullanılmaktadır. Niğde Kalesi'ndeki mekânlar geleneksel dükkânlar ve çay evi olarak kullanılmaktadır (Resim 6). Çalışma alanındaki tarihi Çarşı Hamamı işlevini devam ettirmektedir. Alanda farklı dönemlere ait 3 adet çeşme yer almaktadır. Dini yapı olarak 2 adet mescit, 4 adet cami, 1 adet kuran kursu, 1 adet türbe yer almaktadır (Şekil 3). Alanda ticaretin yoğun olarak görüldüğü bölge, Alaeddin Tepesi'nin batı eteklerinde belediye tarafından 1980 yılında yaptırılmış tek ve iki katlı dükkânların yer aldığı bölgedir. Onarımları tamamlanan Rum ve Ermeni Kiliseleri boş durumdadır. Bunun dışında alanda yer alan geleneksel yapıların çoğu ve Eskişaray Camii'nin ise restorasyonu devam etmektedir (Şekil 5).



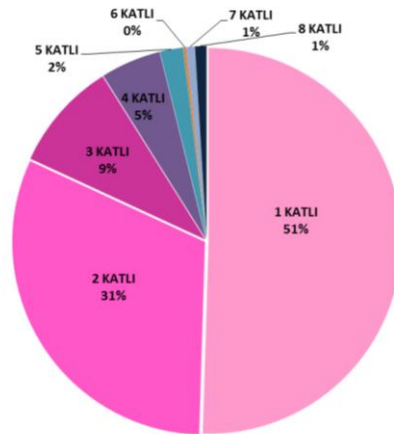
Resim 6. Çalışma alanında sosyal ve kültürel tesis olarak kullanılan anıtsal yapılar Sokullu Mehmet Paşa Bedesteni ve Niğde Kalesi, 2019.

Çalışma alanı içinde doğu yönde yer alan Alaeddin tepesi eğimli bir topografyaya sahiptir ve tepede yer yer istinat duvarları yapılmıştır (Resim 7). Tepenin doğusunda günümüzde kuru bir yatağa dönüşen Karasu (Kızılca Deresi) yer almaktadır. Alanın diğer bölgeleri ise daha az eğimli olup daha düz arazidir. Eğim kuzey doğudan güney batı doğrultusunda olup tepenin etrafını sarmaktadır (Şekil 3).



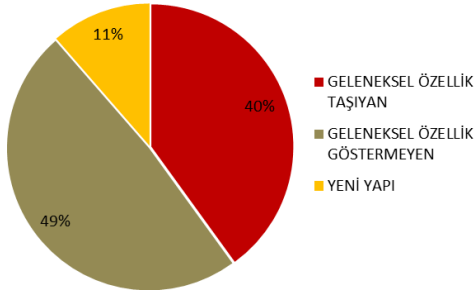
Resim 7. Kentsel sit alanında eğimli arazide bulunan konutlar, 2019

Çoğunlukla tek katlı yapıların yer aldığı çalışma alanı sınırları içerisindeki yapıların kat adetleri; tek katlı (%51), iki katlı (%31), üç katlı (%9), dört katlı (%5), beş katlı (%2), yedi katlı (%1) ve 8 (%1) katlıdır ve alanda altı katlı yapı bulunmamaktadır. (Şekil 3, 6).



Şekil 6. Çalışma alanındaki yapıların kat adetleri durumu

Alandaki yapıların günümüzdeki durumu ile ilgili nitel gözlem ile görsel değerlendirme yapılmıştır. Bunun için eski yapılar geleneksel özellik taşıyan, taşımayan olarak ayrılmış, yakın dönemde inşa edilen yapılar ise yeni yapı olarak nitelendirilmiştir. Bu yapılardan harap durumda olanlar da belirlenmiştir. (Şekil 3). Alandaki yapıların %40'ı geleneksel özellik gösteren, %49'u geleneksel özellik göstermeyen, %11'i ise yeni yapıdır (Şekil 7).



Şekil 7. Çalışma alanındaki yapıların dönemsel analizi

4. Eskişaray ve Kale Mahallesi'ndeki Koruma Amaçlı Plan ve Uygulamaların Değerlendirilmesi

Kentte günümüze kadar koruma bağlamında yapılan çalışmalar (Koruma Amaçlı Niğde Kalesi Çevresi Düzenleme Projesi, 1994 ve Niğde Eskişaray ve Kale Mahalleleri Koruma Planı Revizyonu, 2000) analizleri ve raporları ile koruma ve geliştirmeye yönelik olumlu kararlara sahiptir. Ancak kenti sadece fiziksel nitelik kapsamında ele alan görsel olarak iyileştirmenin ötesine geçemeyen, kentin bir kısmı ele alan ve geleneksel dokunun tamamını kapsamayan planlardır. Planın diğer önemli sorunu uygulamaların finansmanına ve planın izlenmesi ve güncellenmesine yönelik öneriler getirilmemiş olmasıdır. Pek çok Koruma Amaçlı İmar Planda da görüldüğü gibi; sosyal ve ekonomik sorunların çözümüne yönelik alternatiflerin üretilmediği, tarihsel katmanların dikkate alınmadığı, sadece fiziksel mekânı düzenlemeye odaklanan planlar Niğde Kalesi ve Çevresi Koruma Amaçlı İmar Planı'nda da uygulanabilir ve sürdürülebilir olamamıştır.

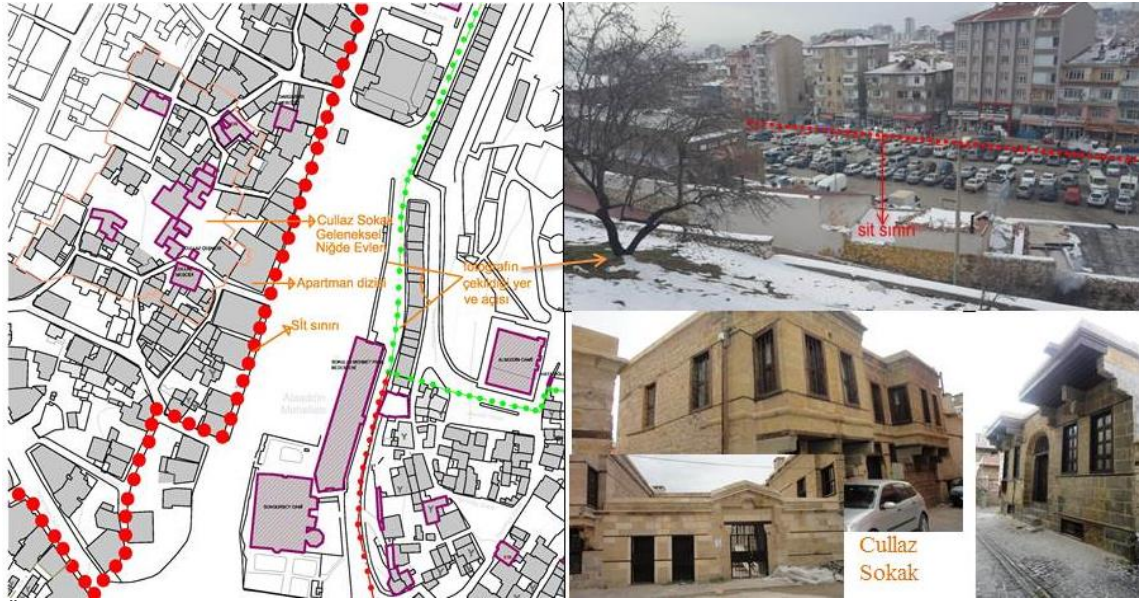
Yapılan planlar sonrasında 2007 yılında Niğde Kalesi restore edilmiştir. Kale çevresinde bodur bitkilerin oluşturduğu alanlar bölgenin farklı amaçlarla kullanılmasına, güvensiz ve tehlikeli bir yer haline gelmesine neden olmuştur. Bu sebeple alanda peyzaj düzenlemeleri yapılmış, alanın bu bitkilerden temizlenerek açığa çıkartılması sağlanmıştır. Ayrıca Çevre Düzenleme Projesinde onarılarak kapalı çarşı işlevi önerilen yapı için, Koruma revizyon planında kapalı çarşı ya da sanat atölyeleri işlevi önerilmiştir. Sokullu Mehmet Paşa Bedesteni onarılarak, kapalı çarşı olarak bir dönem kullanılsa da sonrası uzun yıllar işlevsiz kalmıştır. Her iki planda da sit alanında yer alan iki kilise için çevresindeki yapılar ve açık mekânlar ile bir bütün düşünülerek onarım ve geliştirme hedeflenerek kültür ve sanat merkezleri olarak kullanılmaları önerilmiştir. Ancak bakımsız Ermeni Kilisesi ve harap durumda olan Rum Kilisesi planlar sonrasında hiçbir müdahale edilmemiş kaderlerine terk edilmiştir. Yapılan Niğde Eskişaray ve Kale Mahalleleri Koruma Planı Revizyonu'ndan yaklaşık 19 yıl sonra, Rum Kilisesi 2019 yılında onarılabilmektedir. Kiliselerin çevresindeki geleneksel yapılar ise yok edilmiştir (Resim 8). Günümüzde bu kiliseler halen işlevsizdir.



Resim 8. Üstte 2016 yılında harap Rum Kilisesi ve yakınındaki geleneksel konutlar, altta 2019 yılında onarılan Rum Kilisesi ve yok edilen geleneksel konutlar

Niğde Tarihi Kent Merkezi için yapılan alan analizleri (Şekil 3) neticesinde, kentsel sit alanı sınırının kent merkezindeki tarihi değerlerin tamamını kapsamadığı; Cullaz Sokak ve çevresi, Akmedrese ve çevresi ve Sıralı Mahallesi'nin sit sınırına dâhil edilmediği belirlenmiştir. Sit sınırı dışında bırakılan bu alanların korunması için revizyon imar planları yapılmışsa da bu planlarda da telafisi olmayan kararlar alınmıştır (Şekil 8). Sit sınırı bitir bitmez yüksek katlı yapılar inşa edilmiş, sit sınırının bitiminde yer alan geleneksel yapılar ve anıtsal eserler göz ardı edilmiştir. Anıtsal nitelikteki değerli yapıların hemen karşısında apartmanların yükselmesine izin verilmiş, alanın dokusu ne yazık ki tahrip edilmiştir. Bu yüksek katlı yapıların inşa edilmesine izin verilmeseydi, sit sınırına dâhil edilseydi, günümüzde, bu apartman dizisinin kesintiye uğrattığı Kale Mahallesi, Cullaz Sokak bütünlüğü korunabilecek, aradaki yüksek katlı yapılar duvar gibi iki alanı birbirinden ayıramayacaktı (Şekil 3, Resim 9). Cullaz Sokak, geleneksel konutların yoğunlaştığı ve günümüze ulaştığı kentin en merkezi yerinde bulunan özgün tarihi dokunun okunabildiği kentteki ender sokaklardan birisidir [8]. Korumanın başlangıcı olarak sit sınırı içine dâhil edilmesi bu alanın günümüze çevresi ile bir bütün olarak ulaşmasını sağlayabilecek ve doğru belirlenmeyen bir sit alanı sınırının telafisi olmayan hatalı sonuçları görülmeyecekti.

Verilen plan kararları doğrultusunda uygulamalar irdelenirse; birkaç yapının onarımı, kısıtlı peyzaj düzenlemeleri dışında onarım çalışmalarının, işlevlendirme önerilerinin, meydan düzenlemelerinin, özel proje alanlarının, kentsel teknik altyapı kararlarının büyük ölçüde uygulama olanağı bulamadığı görülmektedir. Cephe, sokak ve meydanlara, doku özelliklerine ve binalara yönelik kararların çoğu uygulanmamıştır. Bazı konutlarda



Resim 9. Üçüncü Derece Arkeolojik ve Kentsel Sit Sınırının geçtiği bölge, yüksek katlı yapılar dizisi ve sitin ardında kalan Cullaz Sokak

vatandaş tarafından basit onarımlar yapılmıştır. Alandaki Geleneksel Niğde Evlerinin hiçbirinde bu yapıları yaşatmaya yönelik restorasyon çalışması yapılmamıştır. Koruma amaçlı imar planı ile sadece sit sınırı belirlenmiş, plan uygulama şansı bulamamış, alan kaderine terk edilmiştir.

Alan ile ilgili son gelişme ise; alanın 3 Mart 2020 tarihinde 2219 sayılı karar ile “Yenileme Alanı” ilan edilmesi ve bu kararın 4 Mart 2020 tarih ve 31058 sayılı Resmî Gazetede yayınlanarak yürürlüğe girmesidir. Yenileme alanında uygulanacak kentsel dönüşüm modelinin ise Niğde Belediyesi ile TOKİ arasında yapılacak bir protokol ile gerçekleştirilmesi planlanmaktadır.

5. Sonuç ve Öneriler

Alanda yapılan analizler (Bölüm 3) sonucunda;

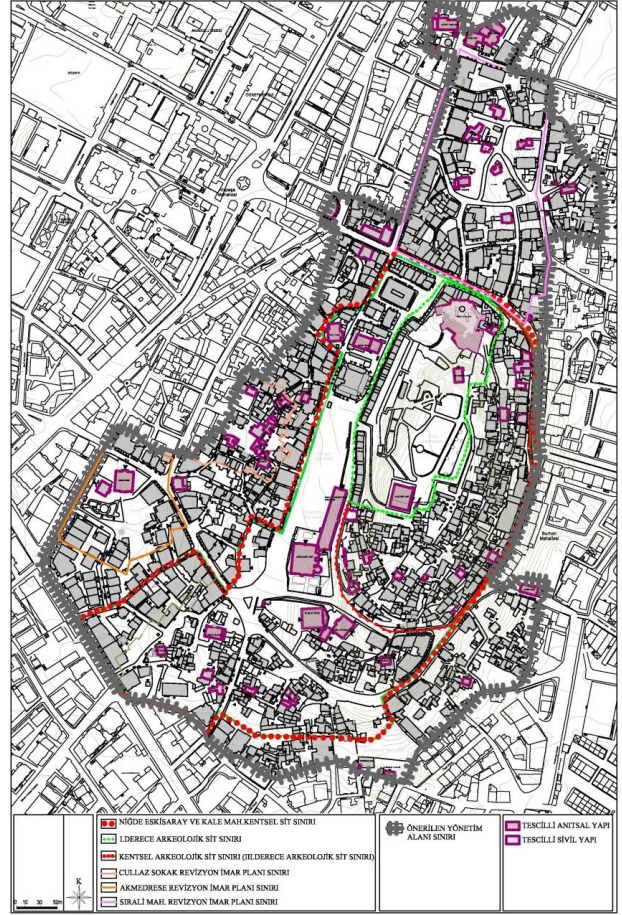
- Niğde Kalesi ve Eskisaray Mahallesi Kentsel Sit Alanının da sit sınırları içinde yer alması, günümüze büyük oranda korunmuş olarak ulaşmasını sağlamıştır. Bu durum sit sınırları içine alınmanın tarihi çevre korumanın ilk ve önemli adımlarından olduğunu göstermektedir.
- Pek çok geleneksel yapı ve dokunun sınır dışında bırakıldığı belirlenmiştir (Şekil 3-Şekil 7). Bu alanlardan biri Cullaz Sokak, bir diğeri ise anıtsal bir yapı olan Akmedrese ve çevresi, günümüzde geleneksel evlerin azaldığı ve harap olduğu, içerisinde külliye ve önemli tarihi yapıların yer aldığı Sıralı Mahallesi'dir (Şekil 8). Bu alanlar sit sınırı içine dâhil edilmiş olsa idi, yakın çevrelerindeki geleneksel doku bütünleşik korunarak günümüze ulaşmaları sağlayabilecekti.

Dokunun karma değerleriyle bir bütün olarak korunamadığı, kültürel miras yönetiminin sağlanamadığı bir bölge olan Niğde Tarihi Kent Merkezi'nin koruma sorunları bulunmaktadır. Alandaki tarihi değerlerin bir bütün olarak korunması için çağdaş korumanın yönetsel boyutu olan alan yönetimine Niğde Tarihi Kent Merkezinin ihtiyacı bulunmaktadır. 1980'ler ile çağdaş koruma anlayışının bütünleşik koruma amacı içinde alan yönetimi vurgusu ilk olarak uluslararası arenada kullanılmaya başlanmıştır. Tarihi kentsel alanların korunmasının; ancak sosyo-ekonomik gelişme her düzeydeki kent-bölge planlaması politikaları ile bir bütün oluşturduğunda etkili bir biçimde gerçekleştirilebileceği vurgulanmıştır [9]. Esas olarak UNESCO Dünya Miras Merkezi'nin, Dünya Mirası listesindeki alanlar için yönetim planı hazırlanması talebi üzerine bu alandaki çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Sürdürülebilir bütünleşik korumada, kaynakların etkin kullanımını sağlayan “alan yönetimi” modeli öngörülmektedir. Bu sebeple sürdürülebilir koruma, güncel bir yaklaşım olan alan yönetimi yaklaşımı ile tarihi çevrelerde uygulanmalıdır. Ayrıca yerleşimlerin barındırdığı uygarlık izlerinin dâhil edildiği koruma politikalarının geliştirilmesi gerekmektedir.

Tarihi, estetik ve kültürel, ekonomik, sosyal, sembolik özellikler taşıyan, Unesco Dünya Miras Geçici Listesinde yer alan Niğde'nin tarihi anıtları Alaeddin Tepesi ve çevresinde (kentsel sit alanında) yer almaktadır (Şekil 3, Şekil 8). UNESCO'ya göre sınırlar, varlığın miras olma değerini insan elinin uzanmasının tehlikelerinden ve aday gösterilen alanın dışındaki kaynakların kullanılmasının etkilerinden korumak için istisnai evrensel değere sahip alanın hemen bitişiğindeki yeterince araziye de kapsmalıdır. Aday gösterilen varlığın sınırları, milli parklar veya doğal

rezervler, biyosfer rezervleri veya tarihi koruma bölgeleri gibi mevcut veya teklif edilen bir veya daha fazla koruma alanı ile çakışabilir. Koruma için belirlenen bu alanlar birkaç yönetim bölgesi ihtiva ederken, bu yönetim alanlarının yalnızca birkaçı kaydedilme için gerekli kriterleri karşılamaktadır [10]. Tampon bölge (etkileşim alanı), “Alan Yönetimi ile Anıt Eser Kurulu’nun Kuruluş ve Görevleri ile Yönetim Alanlarının Belirlenmesine İlişkin Usul ve Esaslar Hakkında Yönetmelik” de: “Sit bölgeleri ile bütünlük gösteren, yoğunluk ve yerleşme düzeninin sit bölgeleri ile uyum içinde oluşması ve gelişmesi öngörülen, sit alanını bütünlüten, etkileyen ya da ondan etkilenen ve sit alanı ile koruma amaçlı imar planına konu olmayan alanlar arasında geçiş sağlayan alanlar olarak tanımlanmaktadır” [11]. Yönetim alanı ve etkileşim alanı sınırlarına doğru karar verilmesi alanın bir bütün olarak korunması için şarttır. Bu sebeple gerekli analizlerin yapılarak sınırların alandaki değerleri kapsadığından emin olunması gerekmektedir.

Çalışma sonucunda alan analizleri dikkate alınarak etkileşim sahası önerilmiştir (Şekil 8). Niğde Belediyesi tarafından Cullaz Sokak (2011), Akmedrese ve çevresi (2010) ve Sıralı Mahallesi (2011) için revizyon imar planları yaptırılmıştır. Bu çalışma kapsamında yapılan analiz ve değerlendirmeler sonucunda; etkileşim sahası sınırları oluşturulurken bu sınırlar dikkate alınmıştır. Alanın bir bütün olarak korunması ve yönetilmesi için Akmedrese ve Çevresi, Cullaz Sokak Revizyon İmar Planı Sınırları ve Sıralı Mahallesi için oluşturulan revizyon imar planı sınırları etkileşim sahasına dahil edilmiştir (Şekil 8). Bu sınırlar dışında Kentsel sit alanı ile Cullaz Sokak, Akmedrese, Sıralı Mahalleleri revizyon imar planları sınırları arasında kalan alanlar, Murat Paşa Külliyesi ve çevresi, Sıralı Mahallesi’nin doğusunda yer alan Şahin Ali Mescidi ve Çeşmesi’nin de yer aldığı tarihi doku, kentsel sit alanının güney ve güney doğusunda yer alan pek çok harap geleneksel konutun, Hanım Camii, Burhan Mescidi, Kesikbaş Camii ve Türbesi’nin yer aldığı tahrip olmuş tarihi dokuyu içerisine alan etkileşim sahası (tampon bölge) önerilmiştir (Şekil 8). Koruma alanı ve etkileşim sahası yönetim planı sınırları oluşturmaktadır. Alanda günümüze ulaşan değerlerin acil müdahale ihtiyacında olmaları ve gelecek nesillere ulaşamama risklerinin bulunması sebepleriyle, alanın bir bütün şeklinde algılanarak korunması amaçlandığından etkilenme geçiş bölgesi önerilmiştir. Özgün dokunun gün geçtikçe bozulması, harap yapı sayısının artması bu alanın bir bütün olarak korunmasını ve yönetilmesini gerektirmektedir. Alanın güçlü ve zayıf yönleri ile alanın sahip olduğu fırsat ve tehditler belirlendikten sonra koruma politikaları ve koruma ilkeleri belirlenip bu politika ve ilkeler çerçevesinde fiziksel ve işlevsel müdahaleler yapılarak kültürel mirasın yönetimi sağlanmalıdır.



Şekil 8. Niğde Tarihi Kent Merkezindeki tüm değerleri ve sınırları kapsayan yönetim ve etkileşim alanı önerisi

Teşekkür

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Mimarlık Ana Bilim Dalında, 2019 yılında tamamlanmış doktora tezi çalışmalarından yararlanılarak oluşturulmuştur.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin “Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler” başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Ahunbay, Z. 1999. Tarihi Çevre Koruma ve Restorasyon. İkinci Baskı, Yapı Endüstri Merkezi Yayınları, Türkiye, 27s.
- [2] İlke Kararları Kentsel Sitler, Koruma ve Kullanma Koşulları. <https://teftis.ktb.gov.tr/TR-174602/681-nolu-ilke-karari-kentsel-sitler-koruma-ve-kullanma-.html> (Erişim Tarihi: 07.12.2020).
- [3] Örnek Özden, E. 2006. ‘Kentsel Sit Alanı’ İlanı ‘Mutlak Korunuyor’ Anlamına Geliyor Mu?.

- <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/76067> (Erişim Tarihi: 21.03.2021).
- [4] Yılmaz, A. 2000. Kentsel koruma alanlarında planlama ve kentsel tasarım ilişkileri Ankara, Afyon, Konya, Avanos, Divriği Örnekleri. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 137s, Ankara.
- [5] Efe Yavaşcan, E. 2019. Çok katmanlı tarihi kent merkezlerinin korunması için yönetim planı modeli araştırması: Niğde Tarihi Kent Merkezi Örneği. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 196-203s, Ankara.
- [6] Açıkgöz, F., Demir F., Tektaş, M., Eryaman, M. 2009. Niğde Kültür Envanteri. Niğde Valiliği İl Kültür ve Turizm Müdürlüğü Yayınevi, Ankara.
- [7] Anonim, 2021. Niğde Eskişaray ve Kale Mahalleleri Koruma Planı Revizyonu. Niğde Müze Müdürlüğü Arşivi, Niğde.
- [8] Uruk G., Efe Yavaşcan E. 2015. Niğde Cullaz sokak koruma uygulamasının kullanımda değerlendirilmesi. 2. Ulusal Yapı Kongresi ve Sergisi Yapı Üretimi, Kullanımı ve Koruma Süreçleri, Ankara, 281-293.
- [9] ICOMOS. 1987. Charter for the conservation of historic towns and Urban areas Washington Charter, https://www.icomos.org/charters/towns_e.pdf (Erişim Tarihi: 04.10.2018).
- [10] UNESCO 2013. Basic Texts 2013 EDITION of the 2005 Convention on the Protection and Promotion of the Diversity of Cultural Expressions, <http://unesdoc.unesco.org/images/0022/002253/225383E.pdf> (Erişim Tarihi:26.07.2021).
- [11] T.C. Mevzuat Bilgi Sistemi. 2005. Alan Yönetimi ile Anıt Eser Kurulunun Kuruluş ve Görevleri ile Yönetim Alanlarının Belirlenmesine İlişkin Usul ve Esaslar Hakkında Yönetmelik. <https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=9637&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5> (Erişim Tarihi: 26.07.2021).

Rulmanlı Yatak Uygulamaları İçin Grafit Katkılı PTFE ve PTFE Katkılı Poliamit-6 Polimerlerinin Aşınma ve Sürtünme Performanslarının Karşılaştırılması

Hüseyin ÜNAL^{*1}, Salih Hakan YETGİN²

^{1*} Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye

²Tarsus Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Mersin, Türkiye

(Alınış / Received: 16.12.2020, Kabul / Accepted: 25.05.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Polimer,
Triboloji,
Poliamit,
PTFE,
Grafit

Özet: Bu çalışma, rulmanlı yatak uygulamalarında kullanılan ağırlıkça %35 grafit katkılı politetrafloroetilen (35G/PTFE) kompozit ve ağırlıkça %10 PTFE katkılı poliamit 6 (10PTFE/PA6) polimer karışımının farklı hızlar altındaki tribolojik performanslarının karşılaştırılması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Tribolojik deneyler, 1.0, 1.5 ve 2.0m/s kayma hızlarında, 50N ve 150N yükler altında disk üzerinde pim olan bir aşınma test düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler, AISI 316L paslanmaz çelik disk malzemeye karşı kuru kayma şartları altında, oda sıcaklığında yapılmıştır. Aşınma ve sürtünme deneyleri sonucunda, kayma hızının artması ile deneylerde kullanılan her iki malzemenin sürtünme katsayısının çok az etkilendiği gözlenirken aşınma hacmi ve aşınma oranı değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Elde edilen veriler sonucunda, %35 grafit katkılı PTFE kompozitin aşınma oranı 2.70 ile 3.67×10^{-14} m²/N aralığında elde edilirken %10 PTFE katkılı PA6 polimer karışımının aşınma oranını ise 5.07 ile 15.5×10^{-14} m²/N aralığında elde edilmiştir. %35 grafit katkılı PTFE kompozitinin aşınma oranı %10PTFE katkılı PA6 polimer karışımına göre ortalama %62 oranında daha az aşındığı tespit edilmiştir.

Comparison of Wear and Friction Performance of Graphite filled PTFE and PTFE Filled Polyamide Polymers for Bearing Applications

Keywords

Polymer,
Tribology,
Polyamide,
PTFE,
Graphite

Abstract: This study was carried out to compare the tribological performances of 35wt.% graphite-added polytetrafluoroethylene (35G/PTFE) composite and 10wt.%PTFE filled polyamide 6 (10PTFE/PA6) polymer blend at different speeds used in rolling bearing applications. Tribological tests were carried out on a pin-on-disc wear test rig at the sliding speeds of 1.0, 1.5 and 2.0m / and under the loads of 50N and 150N. Tests were conducted against AISI 316L stainless steel disc material under dry sliding conditions at room temperature. As a result of the wear and friction tests, it was observed that the coefficient of friction values of both materials used in the experiments was slightly affected by the increase in sliding speed, while the wear volume and wear rate values increased. As a result of the obtained data, the wear rate of 35wt.% graphite filled PTFE composite is between 2.70 and 3.67×10^{-14} m²/N, while the wear rate of 10wt.% PTFE filled PA6 polymer blend is 5.07 to 15.5×10^{-14} m²/N. 35% graphite filled PTFE composite was found to be average 62% wear resistant than that of 10wt.%PTFE filled PA6 polymer mixture.

1. Giriş

Polimer ve polimer esaslı kompozit malzemeler otomotiv, makine, kimya, elektrik/elektronik ve uzay endüstrisi gibi birçok endüstriyel uygulamada artan bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun nedeni ise bu

malzemelerin geleneksel malzemelere kıyasla yüksek mukavemet/ağırlık oranı sağlamasıdır. Bununla birlikte, polimer malzemelerin düşük mekanik, termal ve tribolojik özellik göstermelerinden dolayı endüstride kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Bu yüzden polimer malzemelerin mekanik ve termal

*İlgili yazar: shyetgin@gmail.com

özelliklerini geliştirmek için talk, kalsit, kaolin, cam bilya gibi katkı malzemeleri veya cam elyaf, karbon elyaf ve aramit elyaf gibi takviye edici katkı malzemeleri ilave edilir. Buna ilaveten tribolojik özellikleri geliştirmek için ise katı yağlayıcı adı verilen molibden disülfid (MoS_2), politetrafloretillen (PTFE), grafit ve vaks gibi katkılar kullanılmaktadır [1]. Bu katı yağlayıcılar arasında yer alan grafit, karbon atomunun bir formudur ve tabakalı bir yapıya sahiptir. Birbirine zayıf Van der Waals bağları ile bağlı olan bu tabakalar, kuvvet uygulandığında kolaylıkla birbiri üzerinden kayabilmektedir. Grafit gibi katı yağlayıcıların, temas eden iki yüzey arasında sürekli transfer film tabakası oluşturarak sürtünme katsayısını azalttığı belirtilmiştir.

Politetrafloretillen, kendinden yağlamalı özelliği, düşük sürtünme katsayısı, yüksek termal kararlılığı ve kimyasal dayanımı ile endüstrinin farklı alanlarında kullanım alanı bulan yüksek performanslı mühendislik plastiklerinden birisidir [2-5]. Ancak, PTFE düşük aşınma ve abrazyon direnç gösterirler ve makine parçalarında erken arıza ve sızıntı problemlerine yol açmaktadır [6]. Bu problemleri minimize etmek için farklı katkılar kullanılmaktadır. Literatürde, cam elyaf, karbon elyaf, grafit, karbon, bronz veya katı yağlayıcı gibi katkılarının PTFE polimerine ilave edildiği ve tribolojik özelliklerin incelendiği çalışmalar mevcuttur [1-10]. Reza ve Andreas [10] ağırlıkça %10 grafit katkılı politetrafloretillen ve ağırlıkça %15 grafit katkılı poliimid (PI) kompozitlerin 6.32MPa temas basıncında ve 1.91m/s kayma hızında disk üzerinde pim sistemi ile ISO46 yağlayıcı ve 4200ppm silika yağlayıcı ortamındaki tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. 4200ppm silika yağlayıcı ortamında daha yüksek sürtünme katsayısı elde edildiği belirtilmiştir. Prakash ve arkadaşları [2] ağırlıkça %10, 20 ve 30 grafit katkılı PTFE kompozitlerin pim-disk sistemi ile 50N yük ve 0.8m/s kayma hızı altındaki tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, PTFE polimerine ilave edilen grafit oranının artması ile polimer kompozitin sürtünme katsayısı ve aşınma oranının azaldığı belirtilmiştir. En yüksek aşınma direnci %30 grafit katkılı PTFE kompozit malzemede elde edilmiştir. Wladyslaw ve arkadaşları [1] %25 karbon katkılı PTFE, %25 bronz ve %15 grafit katkılı PTFE, %15 cam elyaf takviyeli PTFE ve %40 bronz katkılı PTFE kompozitlerin tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. Deneylerde kullanılan yük ve hız aralıklarında %40 bronz katkılı PTFE polimerinin %25 grafit katkılı PTFE polimerine göre daha uygun malzeme olduğu belirtilmiştir. Raaj ve arkadaşları [3] %2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 22.5 oranında MoS_2 molibden disülfid katkılı %2.5 Grafit ilaveli PTFE kompozitlerin aşınma ve sürtünme özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarında katkı oranının, uygulanan yükün (10, 20, 30N) ve kayma hızının (1.18, 1.19 ve 1.20m/s) tribolojik özelliklere etkileri incelenmiştir. Artan kayma hızı ile birlikte spesifik aşınma oranı azalırken

yükün artması ile sürtünme katsayısı azalmıştır. PTFE polimerine ilave edilen grafit ve MoS_2 katkılarının aşınma direncini önemli oranda artırmıştır. Prashant ve Deore [6] ağırlıkça %20 karbon katkılı PTFE, %20 bronz katkılı PTFE ve ağırlıkça %35 bronz katkılı PTFE kompozitlerin farklı yükler (1, 2, 3 kg), farklı kayma hızları (600, 800, 1000dev/dk.) ve farklı kayma mesafelerinde (2, 3, 4km) tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. Artan yük miktarı ile tüm numunelerde sürtünme katsayısı ve aşınma oranı artmıştır. Artan kayma hızı ile sürtünme katsayısı artarken aşınma oranı azalmıştır. Kayma mesafesinin tribolojik özellikleri etkileyen en önemli parametre olduğu belirlenmiştir. %20 karbon katkılı PTFE kompozitin aşınma direncinin %20 bronz katkılı PTFE kompozitinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir. En yüksek sürtünme katsayısı %35 bronz katkılı PTFE kompozitinde elde edilmiştir. Mohammad ve arkadaşları [4] ağırlıkça %25 cam elyaf katkılı PTFE kompozitlerin AISI 420 paslanmaz çelik diske karşı açık havada, saf suda ve deniz suyundaki tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. Cam elyaf takviyeli PTFE polimer kompozitin deniz suyu ortamında çok daha üstün tribolojik performans özellikleri gösterdiği belirtilmiştir. En düşük sürtünme katsayısı (0.028) ve en düşük aşınma oranı ($5.85 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ Nm}^{-1}$) deniz suyu ortamında elde edilmiştir. Bunun sebebinin ise disk yüzeyinde yağlayıcı film tabakasının oluşması olarak açıklanmıştır. Khan ve arkadaşları [7] yaptıkları bir başka çalışmada ise ağırlıkça %60 bronz katkılı PTFE kompozitlerin AISI 420 paslanmaz çelik diske karşı açık havada, saf suda ve deniz suyundaki tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. Bronz katkılı PTFE kompozitin deniz suyu ortamında çok daha üstün tribolojik performans özellikleri gösterdiği belirtilmiştir. En düşük sürtünme katsayısı (0.0045) ve en düşük spesifik aşınma oranı ($1.10 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) deniz suyu ortamında elde edildiği belirtilmiştir. Kumar ve arkadaşları [8] %21, 22, 23 ve 24 oranlarında grafit katkılı PTFE kompozitlerin farklı yük (10 ve 20N) ve kayma hızları (190 ve 210dev/dk.) altında tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. PTFE polimerine ilave edilen grafit aşınma oranını azaltmıştır. Bunun sebebi ise kompozitin yük taşıma kapasitesinin artmasına bağlanmıştır. Optimum aşınma oranı %22 grafit miktarında 10N yük ve 210dev/dk. kayma hızında elde edilmiştir. Sujuan ve Xingrong [5] bronz, cam elyaf, karbon elyaf, karbon, grafit ve polifenil ester (POB) katkılı PTFE kompozitlerin ortam sıcaklığındaki ve yüksek sıcaklıklardaki (100, 150 ve 180°C) aşınma ve sürtünme performanslarını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, aşınma direncinin ilave edilen katkılar ile arttığı belirtilmiştir. Katkısız PTFE polimerinin ortam sıcaklığında en düşük sürtünme katsayısına sahip olduğu ancak artan sıcaklık ile birlikte yüksek sürtünme katsayısı elde edildiği belirtilmiştir. Bronz katkılı PTFE polimer kompozit malzeme ortam sıcaklığında en iyi aşınma direnci gösterirken yüksek

sıcaklıklarda aşınma özellikleri kötüleşmiştir. Karbon, grafit ve POB katkı PTFE kompozitler hem ortam hem de yüksek sıcaklıklarda düşük sürtünme katsayısı ve orta seviye aşınma direnci göstermişlerdir. Şahin ve Mirzayev [9] ağırlıkça %60 bronz, %25 karbon katkı ve %15 cam elyaf takviyeli PTFE kompozitlerin kuru ortam şartlarındaki aşınma özelliklerini incelemişlerdir. Aşınma testleri pim-disk aşınma cihazında gerçekleştirilmiştir. Aşınma testleri sonucunda, cam elyaf takviyeli kompozitin bronz ve karbon elyaf takviyeli kompozite göre aşınma direncinin daha yüksek olduğu, artan kayma mesafesi ve uygulanan yük ile birlikte aşınma oranının arttığı belirtilmiştir.

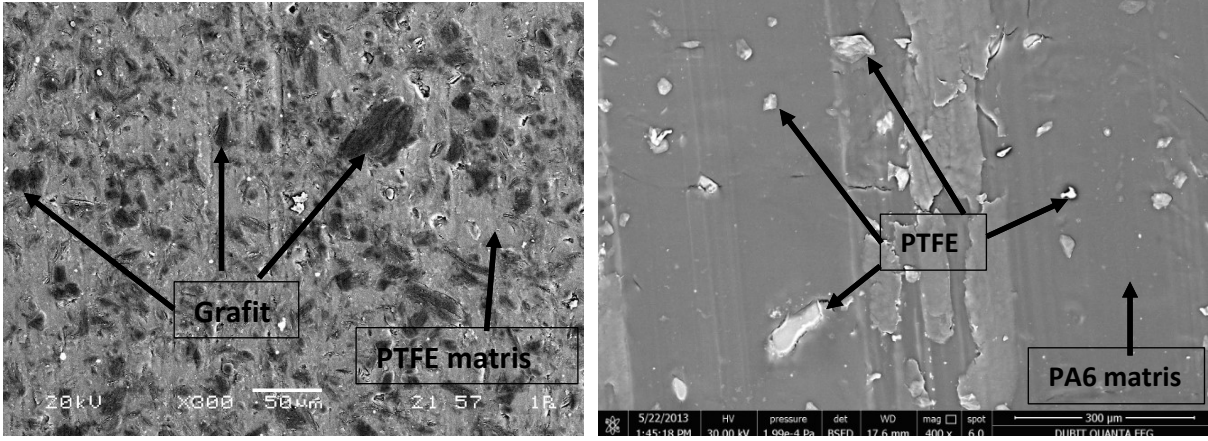
Poliamid 6 (PA6) polimeri, üstün mukavemet, sertlik, tokluk, darbe ve tribolojik özellikleri nedeniyle makine, elektrik/elektronik, otomotiv, kimya, ambalaj ve tekstil gibi sektörlerde mil yatak burçları, dişliler, contalar ve kasnak yapımında en çok tercih edilen mühendislik plastiklerinden birisi olmuştur. Zayıf olan özellikleri iyileştirmek için ise poliamit esaslı polimer malzemeye bazı katkı ve mukavemet artırıcı katkı ilave edilerek kullanım alanı geliştirilmektedir [11-13]. Umesh ve arkadaşları [14] ağırlıkça %10PTFE katkı PA6/PA66 karışımının tribolojik özellikleri üzerine uygulanan yük (25, 50, 75 ve 100N) ve kayma hızlarının (0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0m/s) etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, kayma hızının artması ile aşınma oranının arttığı belirtilmiştir. . Yükün artması ile aşınma hacmi artarken spesifik aşınma oranı azalmıştır. Ayrıca, PTFE'in tribolojik uygulamalar için en iyi malzeme olduğu ve çelik disk yüzeyinde oluşan transfer film tabakasının tribolojik özelliklerin belirlenmesinde önemli bir faktör olduğu belirtilmiştir. Li [15] tarafından yapılan PTFE ve PA6 kompozitlerinin yağlı ortamdaki tribolojik özelliklerinin incelendiği çalışma sonucunda da artan yüke bağlı olarak sürtünme katsayısının ve aşınma hacminin arttığı belirtilmiştir. Du-Xin ve arkadaşları da [16] PTFE ve çok yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (ÇYMAPE) katkı cam elyaf/PA6 (15/85%) kompozitlerinin tribolojik özelliklerini inceledikleri çalışma sonucunda 40N yük ve 200 dev/dk. hızda PTFE polimerinin matris malzemelerin tribolojik özellikleri geliştirmede ÇYMAPE polimerinden daha etkili olduğu belirtilmiştir. Optimum aşınma direnci %20 PTFE içeriğinde elde edilmiştir. Sürtünme katsayısında ve aşınma oranında sırasıyla %30 ve %29 oranında azalma elde edilmiştir. Kumar ve Kanagaraj [17] ağırlıkça %5-40 oranlarında grafit katkı PA6 polimerinin pim-disk sistemi kullanarak 5, 10, 20 ve 30N yük ve 1000, 1500 ve 2000dev/dk. kayma hızlarındaki tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda artan yük ile birlikte sürtünme katsayısı ve aşınma oranı azalmıştır. %20 grafit katkı PA6 kompoziti en iyi

tribolojik özellikleri göstermiştir. Satheeskumar ve Kanagaraj [18] ağırlıkça %5-30 oranlarında alüminyum oksit (Al_2O_3) ve grafit katkı PA6 kompozitlerinin pim-disk sistemi ile kuru ortamda tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada, 5, 10, 20 ve 30N yük ile 1000 ve 2000dev/dk. kayma hızı kullanılmıştır. PA6 polimerine ilave edilen Al_2O_3 ve grafit tribolojik özellikleri önemli oranda geliştirmiştir. %20 grafit ve %30 Al_2O_3 içeren PA6 kompozitleri kuvvetli arayüzey bağlanması nedeniyle en iyi tribolojik özellikleri göstermiştir. Kayma hızının artmasıyla sürtünme katsayısının ve aşınma oranının arttığı belirlenmiştir. Artan yük miktarı ise polimerin aşınma oranını azaltırken ısı üretimini artırmıştır. Yi-Lan ve arkadaşları [19] talk, cam elyaf, grafit ve yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWPE) katkı PA6 polimerinin tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. %15 cam elyaf miktarında sürtünme katsayısı ve aşınma oranı azalmıştır. %20 ve 25 cam elyaf katkı PA6 kompozitler hariç artan yük miktarı ile sürtünme katsayısı ve aşınma oranı artmıştır. Katı yağlayıcı olarak ilave edilen grafit ve UHMWPE sürtünme katsayısını ve aşınma oranını artırmıştır. Srinivas ve arkadaşları [20] ağırlıkça %10-15-20-25-30 grafit katkı PA6 polimerinin abrazif aşınma ve sürtünme özelliklerini incelemişlerdir. 5-10-15N yük altında pim-disk sistemi ile gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda artan yüke ve grafit oranına bağlı olarak spesifik aşınma oranının azaldığı belirlenmiştir. Çalışmalarında en düşük aşınma oranı %25 grafit katkı PA6 polimer kompozitinde elde edilmiştir. Endüstride yaygın kullanılan grafit katkı PTFE polimerlerine alternatif olacak PTFE katkı poliamit 6 polimeri kompozit makinasında üretilerek aşınma ve sürtünme performansları geliştirilmiştir. Yapılan literatür incelemeleri Tablo 1'de özetlenmiştir.

Bu deneysel çalışmada, ağırlıkça %35 grafit katkı PTFE polimer kompoziti ve ağırlıkça %10PTFE katkı poliamit 6 polimer karışımı malzemeler kullanılmıştır. Tribolojik testler için pim-disk aşınma test cihazı kullanılmıştır. Rulmanlı yataklarda mil dönme hızı kullanılan polimer yatağın aşınma ve sürtünme davranışlarını etkilemekte ve malzemenin ömrünü belirlemektedir. Bu amaçla tribolojik testler, 1.0, 1.5 ve 2.0m/s kayma hızlarında, 50N ve 150N yükler altında kuru kayma şartlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada elde edilen test sonuçlarına göre, kayma hızı arttığında deneylerde kullanılan her iki malzemenin hem sürtünme katsayısı hem de spesifik aşınma oranı değerleri hafif artış göstermiştir. 35G/PTFE kompoziti ve 10PTFE/PA6 polimerleri arasında en iyi aşınma direncini 35G/PTFE kompoziti göstermiştir. 35G/PTFE polimerinin aşınma direnci 10PTFE/PA6 polimer karışımına göre kıyaslandığında yaklaşık %62 oranında daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 1. Grafit ve PTFE polimerler için literatür taraması ve sonuçları

Referans	Test türü	Katkının türü	Karşı disk malzemesi	Yük	Kayma Hızı	Kayma mesafesi,m	Sürtünme katsayısı	Aşınma oranı
2	Pim-disk	%10-20-30 Grafit/PTFE	-	50N	0.8m/s	-	%32.22 azaldı	%3536 azaldı.
3	Pim-disk	%2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 22.5 MoS ₂ /%2.5 Grafit+PTFE	-	10, 20, 30 N	1.18, 1.19, 1.20m/s	2000		Artan kayma hızı ile birlikte spesifik aşınma oranı azalırken yükün artması ile sürtünme katsayısı azalmıştır. PTFE polimerine ilave edilen grafit ve MoS ₂ katkıların aşınma direncini önemli oranda artırmıştır.
4	Bilye-disk	%25 Cam elyaf/PTFE	AISI 420 paslanmaz çelik	10 N	25 Hz	-		En düşük sürtünme katsayısı (0.028) ve en düşük aşınma oranı (5.85 × 10 ⁻⁶ mm ³ Nm ⁻¹) deniz suyu ortamında elde edilmiştir.
6	Pim-disk	%20Karbon/PTFE %20Bronz/PTFE %35Bronz/PTFE	-	10, 20, 30 N	600, 800, 1000 dev/dak.	2000,3000, 4000		Artan yük miktarı ile sürtünme katsayısı ve aşınma oranı artmıştır. Artan kayma hızı ile sürtünme katsayısı artarken aşınma oranı azalmıştır.
7	Bilye-disk	%60Bronz/PTFE	AISI 420 paslanmaz çelik	10 N	25 Hz	-		En düşük sürtünme katsayısı (0.0045) ve en düşük spesifik aşınma oranı (1.10x10 ⁻⁵ mm ³ /Nm) deniz suyu ortamında elde edildiği belirtilmiştir.
8	Pim-disk	%21, 22, 23, 24 Grafit/PTFE	-	10, 20 N	190, 210 dev/dak.	2000		PTFE polimerine ilave edilen grafit aşınma oranını azaltmıştır. Optimum aşınma oranı %22 grafit miktarında 10N yük ve 210dev/dk. kayma hızında elde edilmiştir.
9	Pim-disk	%60Bronz/PTFE %25Karbon/PTFE %15Cam elyaf/PTFE	Çelik disk	20, 40, 80 N	1.0 m/s	600,1200, 1800		Artan kayma mesafesi ve uygulanan yük ile aşınma oranı artmıştır. Cam elyaf takviyeli kompozitin bronz ve karbon elyaf takviyeli kompozite göre aşınma direnci daha yüksek elde edilmiştir.
10	Pim-disk	%10Grafit/PTFE %15Grafit/PI	O1 takım çeliği	6.32MPa	1.91m/s	-		PI kompozit, PTFE kompozite göre daha yüksek aşınma ve sürtünme göstermiştir.
14	Pim-disk	%10PTFE/PA6-PA66	E-52100 çeliği	25, 50, 75, 100 N	0.5, 1.0, 1.5, 2.0m/s	-		Kayma hızının artması ile aşınma oranı artmıştır. Yükün artması ile aşınma hacmi artarken spesifik aşınma oranı azalmıştır.
16	Plaka-disk	%5-20PTFE/%15Cam elyaf-PA6 %5-20ÇYMAPE/%15Cam elyaf-PA6	Krom çeliği	40, 100 N	200, 1500 rpm	-		40N yük ve 200 dev/dk. hızda PTFE polimerinin matris malzemelerin tribolojik özellikleri geliştirmede ÇYMAPE polimerinden daha etkili olduğu belirtilmiştir. Optimum aşınma direnci %20 PTFE içeriğinde, sürtünme katsayısında %30 azalma ve aşınma oranında %29 azalma ile elde edilmiştir.
17	Pim-disk	%5-40Grafit/PA6	EN31 çeliği	5, 10, 20, 30 N	1000, 1500, 2000 dev/dak.	1000		Artan yük ile birlikte sürtünme katsayısı ve aşınma oranı azalmıştır. %20 grafit katkılı PA6 kompoziti en iyi tribolojik özellikleri göstermiştir.
18	Pim-disk	%5-30Al ₂ O ₃ /PA6 %5-30Grafit/PA6	EN31 çeliği	5, 10, 20, 30 N	1000, 2000 dev/dak.	1000		%20 grafit ve %30 Al ₂ O ₃ içeren PA6 kompozitleri kuvvetli arayüzey bağlanması nedeniyle en iyi tribolojik özellikleri göstermiştir. Kayma hızının artmasıyla sürtünme katsayısının ve aşınma oranının arttığı belirlenmiştir. Artan yük miktarı ise polimerin aşınma oranını azaltırken ısı üretimini artırmıştır.
19	Pim-plaka	%10-40Talk/PA6 %5-10-15-20-25Cam elyaf/PA6 Grafit/ÇYYPE/PA6	Krom çeliği	40, 160 N	1500 dev/dak.	-		%15 cam elyaf miktarında sürtünme katsayısı ve aşınma oranı azalmıştır. Katı yağlayıcı olarak ilave edilen grafit ve UHMWPE sürtünme katsayısını ve aşınma oranını artırmıştır.
20	Pim-disk	%10-15-20-25-30Grafit/PA6	EN31 çeliği	5, 10, 15 N	1.04 m/s	314.2		Artan yüke ve grafit oranına bağlı olarak spesifik aşınma oranının azaldığı belirlenmiştir. Çalışmalarında en düşük aşınma oranı %25 grafit katkılı PA6 polimer kompozitinde elde edilmiştir.



Şekil 1. Deneylerde kullanılan pim-malzemelerin aşınma yüzeyi taramalı elektron mikroskop görüntüleri a) 35Grafit katkılı PTFE polimer kompoziti b) 10PTFE/PA6 polimer karışımı

2. Materyal ve Metot

2.1. Deneylerde kullanılan malzemeler

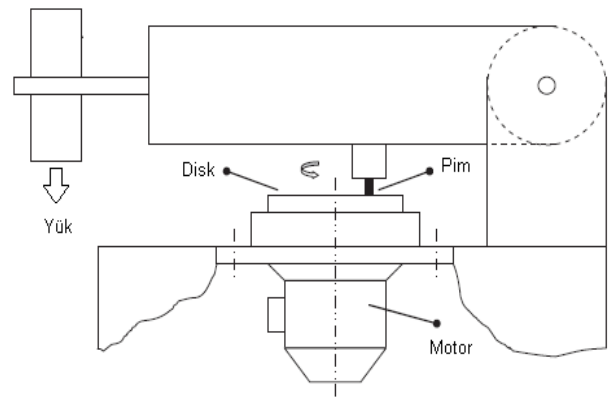
Deneylerde kullanılan malzemelerden ağırlıkça %10PTFE katkılı poliamit 6 polimerler karışımı endüstriyel bir compound makinasında üretilmiştir. Ana matris malzeme olan poliamit 6 polimeri Belçika'nın Domomid firmasından temin edilmiştir. PTFE katkı ise toz formunda olup DuPONT firmasından temin edilmiştir. PA6/PTFE polimer karışımı, NR11-75 tip çift vidalı compound makinasında üretilmiştir. Compound makinası ısıtıcı sıcaklıkları 220-255°C arasında ayarlanmıştır. Triboloji test numuneleri ise özel olarak dizayn edilmiş kalıplarda üretilmiştir. 6mm çapında ve 50mm uzunluğundaki test numuneleri kalıpta enjeksiyon makinasında basılarak üretilmiştir. Enjeksiyon ısıtıcı sıcaklıkları da 220-250°C arasında ayarlanmıştır. Ağırlıkça %35 grafit katkılı PTFE polimeri ise ticari bir ürün olarak temin edilmiştir. %35grafit katkılı PTFE polimeri endüstride genel ve standart yöntemler ile üretilmesine rağmen PTFE katkılı PA6 polimeri endüstriyel bir compound makinasında profesyonel olarak üretilerek alternatif bir malzeme oluşturmak ve mekanik/tribolojik performansları açısından endüstride alternatif bir ürün oluşturabilmek için bu çalışma yapılmıştır. Şekil 1'de, kullanılan grafit ve PTFE katkıların homojen olarak dağıldığını gösteren aşınma yüzeyi taramalı elektron mikroskop resimleri verilmiştir.

2.1. Sürtünme katsayısı ve spesifik aşınma hızı ölçümü

Tribolojik deneyler, bir kola sabitlenmiş bir polimer pimin bir elektrik motorundan aldığı hareketle dönen bir AISI 316L paslanmaz çelik diskin birbirine temas ettiği bir aşınma test cihazında gerçekleştirilmiştir. Disk üzerinde pim olacak şekilde özel olarak dizayn edilmiş bir aşınma test cihazının şematik diyagramı Şekil 1'de gösterilmiştir. Deneylerde kullanılan her iki malzemenin pim test numunelerin boyutları 6mm

çapında ve 50mm uzunluğundadır. Grafit katkılı PTFE polimer kompozit pim malzemeler, revolver tornada hassas bir şekilde işlenerek aşınma test numune ölçülerine getirilmiştir. Aşınma ve sürtünme deneylerinde karşı disk malzeme olarak AISI 316L paslanmaz çelik malzeme kullanılmıştır. Disk malzemeler, 5mm kalınlığında ve 90mm çapında olacak şekilde önce geleneksel bir tornada işlenmiş ardından ise düzlem yüzey taşlama işlemlerine maruz bırakılmıştır. Aşınma ve sürtünme deneylerinden önce, 35G/PTFE ve 10PTFE/PA6 polimer pim malzemeler ve karşı paslanmaz çelik disk yüzeyleri 1200 nolu zımpara ile zımparalanmıştır. Her test öncesi hem disk yüzeyleri hem de pim yüzeyleri asetonla temizlenip kurutulmuştur.

Tribolojik deneylerde Şekil 2'de şematik resmi verilen pim-disk aşınma test cihazı kullanılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi disk malzeme tek yönlü hızı ayarlanabilir bir elektrik motoru ile döndürülmektedir. Şekilde görülen diskin üzerine deneyde kullanılan 5mm et kalınlıklı ve 90mm çaplı AISI 316L paslanmaz çelik disk monte edilmektedir. Test edilecek pim malzemeler pim tutucu bir mekanizmaya bağlanarak hareketli yüklemeye koluna monte edilmektedir. Bu yüklemeye kolu, numuneye yanal yüklerin uygulanmasına izin verebilecek şekilde yataklanmıştır.



Şekil 2. Deneylerde kullanılan pim-disk aşınma test cihazı

Deneyler sırasında, sürtünme kuvveti yüklemeye koluna monte edilmiş bir yük hücresi ile ölçülmektedir. 66 dakikalık deney süresi boyunca her 60 saniyede yaklaşık 1500 veri okunmuş ve bilgisayarda bir Excell programında kaydedilmiştir. Sürtünme kuvveti olarak ifade edilen yanal yükler uygulanan normal yüke bölünerek malzeme çiftinin sürtünme katsayısı belirlenmiştir. Sürtünme katsayısı (μ) Eşitlik 1 [21] kullanılarak hesaplanmıştır. Burada; μ polimer malzemelerin sürtünme katsayısı, F_f deneylerde ölçülen yanal yük ve F_N ise normal yüküdür.

$$\mu = F_f/F_N \quad (1)$$

Yine deneylerde kullanılan pim malzemelerin aşınma miktarı deney öncesi ve deney sonrası ağırlık farkı alınarak tespit edilmiştir. Pim malzeme ağırlık ölçümleri 1×10^{-4} g hassasiyetli Precia marka 220 g kapasiteli bir hassas terazi ile gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin spesifik aşınma oranı (Ws) [m^2/N] Eşitlik 2 [22] kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Ws = \frac{(\Delta V)}{A \times L \times P} \text{ veya } Ws = \frac{(\Delta m)}{L \times \rho \times F_N} \quad (2)$$

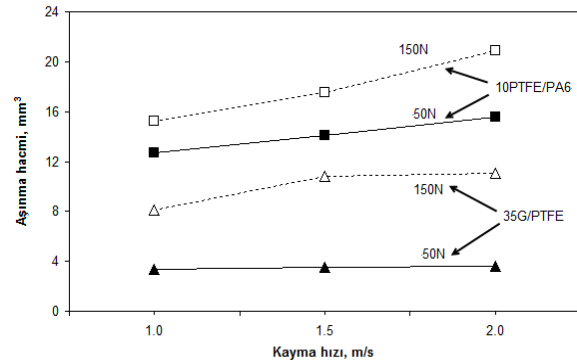
Yukarıdaki formülde; ΔV pim numunelerinin aşınma hacmi, Δm deney sonrası ve öncesi kütle kaybı, A temas alanı, ρ yoğunluk, P uygulanan basınç, F_N normal yük ve L ise kayma yoludur. Bu çalışma için seçilen aşınma test parametreleri Tablo 2'de verilmiştir. Tribolojik deneyler, 1.0, 1.5 ve 2.0 m/s kayma hızlarında ve 50N ve 150N yükler altında kuru kayma şartlarında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, 50N ve 150N yüklerin seçilmesinin sebebi daha önce PA6 polimeri ile elde edilen tecrübeler neticesindedir. Düşük yükler aşınma miktarının az olmasına sebep olmaktadır. Bu durum, nem alma özelliği olan polimerin aşınma sonuçlarını olumsuz etkilemektedir. Çok yüksek yüklerin seçilmesi ise pim numunelerin aşırı derecede aşınmasına sebep olmaktadır. Bu sebeple kullanılan yükler ile hızların optimize edilerek seçilmesi deney sonuçlarının daha iyi belirlenmesini sağlamaktadır. Tribolojik deneylerde kullanılan malzemelerin farklı hız ve yüklerdeki spesifik aşınma oranı değerleri (m^2/N) hesaplanmış ve sürtünme katsayısı (μ) değerleri de ölçülmüştür

Tablo 2. Aşınma ve sürtünme deney şartları

Test parametreleri	Birimi	Test şartları
Disk yüzey pürüzlülüğü (Ra)	(μm)	0.33-0.45
Kayma yolu	(m)	2000
Çalışma sıcaklığı	($^{\circ}C$)	22 \pm 2
Ortam nem oranı	(%)	56 \pm 2
Kayma hızı	(m/s)	1.0, 1.5, 2.0
Uygulanan yük	(N)	50, 150

3. Bulgular

Şekil 3'te 50N ve 150N yük altında 35G/PTFE kompoziti ve 10PTFE/PA6 polimer karışımının farklı hızlardaki aşınma hacminin kayma hızı ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi düşük yük altında (50N) ve artan kayma hızlarında 35G/PTFE polimer kompozitin aşınma hacmi pek değişmezken, 150N yükte aşınma hacmi %35 oranında artış göstermiştir. 50N ve 150N yük altında kayma hızının 1.0m/s'den 2.0m/s'ye çıkarılması ile 10PTFE/PA6 polimer kompozitin aşınma hacmi belirgin şekilde ve lineer olarak artmıştır. Bu artış, 50N yük altında %22 oranında elde edilirken 150N yük altında %37 oranında elde edilmiştir. Bilindiği gibi, aşınma mekanizması kırılma, tribo-kimyasal etkiler ve plastik akış süreçlerini kapsamaktadır. Bunların her birinin hakim olduğu bölgeler arasındaki geçişler, genellikle uygulanan yük ile aşınma oranında değişikliklere neden olmaktadır. Dolayısıyla elde edilen sonuç, yapı özellikleri ve sürtünme süreçlerinde meydana gelen kimyasal etkiler ve karşı disk üzerindeki transfer filmi oluşumu ile yakından ilgilidir [12].



Şekil 3. 35G/PTFE polimer kompoziti ile 10PTFE/PA6 polimer karışımının farklı yüklerdeki aşınma hacmi- kayma hızı ilişkisi

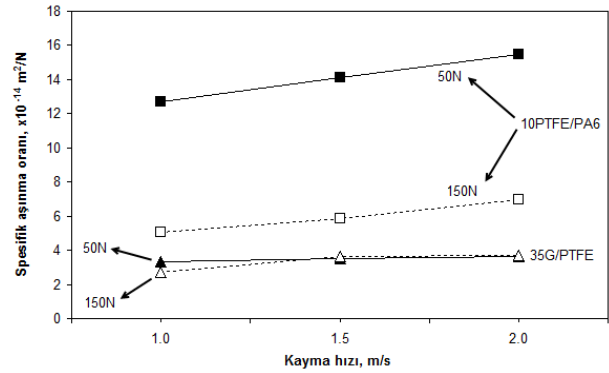
Tablo 3. Deneyde kullanılan malzemeler ve deneyler sonucunda elde edilen tribolojik özellikleri

Deneyde kullanılan malzemeler	Yük (N)	Kayma hızı (m/s)					
		1.0		1.5		2.0	
		Spesifik aşınma oranı ($\times 10^{-14} m^2/N$)	Sürtünme katsayısı, (μ)	Spesifik aşınma oranı ($\times 10^{-14} m^2/N$)	Sürtünme katsayısı, (μ)	Spesifik aşınma oranı (m^2/N)	Sürtünme katsayısı, (μ)
35G/PTFE	50	3.35	0.1156	3.53	0.1352	3.63	0.1278
	150	2.70	0.1456	3.61	0.1253	3.67	0.1360
10PTFE/PA6	50	12.7	0.2206	14.1	0.2280	15.5	0.2226
	150	5.07	0.2030	5.85	0.2080	6.97	0.1985

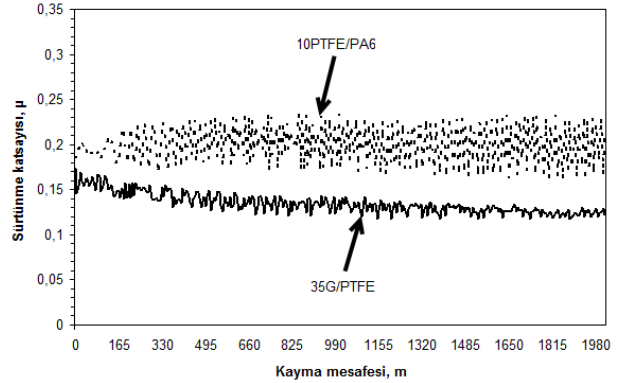
Tablo 3'te %35 grafit katkılı PTFE polimer kompoziti ile %10 grafit katkılı PA6 polimer karışımının 1.0, 1.5 ve 2.0m/s kayma hızları ile 50 ve 150N yükler altındaki tribolojik testler sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı ile spesifik aşınma oranları sonuçları verilmiştir. Şekil 4'te ise 35G/PTFE polimer kompoziti ve 10PTFE/PA6 polimer karışımının 50N ve 150N yükler altında spesifik aşınma oranının uygulanan kayma hızına göre değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi deneyde kullanılan 35G/PTFE polimer kompoziti ve 10PTFE/PA6 polimer karışımının spesifik aşınma oranı değerleri yaklaşık olarak 10^{-14} m²/N civarında bulunmuştur. Kayma hızının artması ile spesifik aşınma oranı artmıştır. Benzer sonuçlar, Raaj ve arkadaşları [3] tarafından yapılan çalışmada da elde edilmiştir. 35G/PTFE polimer kompozitin 50N ve 150N yük altındaki aşınma oranları, kayma hızının artması ile birlikte sırasıyla %8 ve %36 oranlarında artarken, 10PTFE/PA6 polimer karışımının aşınma oranları %22 ve %37 oranlarında artmıştır. 1.5m/s kayma hızında ve 150N yük altındaki 35G/PTFE kompozitin ve 10PTFE/PA6 polimer karışımının spesifik aşınma oranları karşılaştırıldığında, 35G/PTFE polimer kompozitin 10PTFE/PA6 polimer karışımına göre %62 oranında daha dirençli olduğu belirlenmiştir. Uygulanan kayma hızı ve yük aralıklarında, en düşük spesifik aşınma oranı 1.0 m/s kayma hızı ve 150 N yük altında 2.70×10^{-14} m²/N değeri ile 35G/PTFE polimer kompozitinde elde edilirken en yüksek spesifik aşınma oranı 2.0m/s kayma hızı ve 50N yük altında 15.5×10^{-14} m²/N değeri ile 10PTFE/PA6 polimer karışımında elde edilmiştir. Yüksek kayma hızı ve yük değerlerinde kullanılan katkılar ile birlikte karşı disk yüzeyinde gözle görülebilen ve mikron-boyutlu olduğu düşünülen transfer film tabakasının oluşması ve artan kayma hızı ile birlikte daha kolay transfer film tabakasının oluşması aşınmaya dirençli malzemelerin elde edilmesini sağlamıştır.

Şekil 5'te 35G/PTFE polimer kompoziti ve 10PTFE/PA6 polimer karışımının 1.5m/s kayma hızı ve 150N yük altındaki sürtünme katsayısı-kayma mesafesi grafiği verilmiştir. 35G/PTFE polimer kompoziti ve 10PTFE/PA6 polimer karışımının sürtünme katsayısı iki aşamada elde edilmiştir. Birinci aşama olan başlangıç aşaması yaklaşık olarak 300m kayma mesafesi sonrasında sona ermiş ve polimer malzemeler ikinci aşama olan kararlı hal aşamasına geçmiştir. Başlangıç aşamasında, polimer pim malzemelerin yüzeylerinde ve disk yüzeylerinde pürüzlü yüzeyler bulunmaktadır. Bu aşamada pim ve disk yüzeyleri temas etmekte iken kararlı hal aşamasına ulaşıldığında bu pürüzlü yüzeyler oluşan polimer aşınması neticesinde ortadan kaybolmakta ve karşı disk yüzeyi aşınma partikülleri ile kaplanarak transfer film tabakası oluşur. Benzer sonuçlar, Wladyslaw ve arkadaşları [1] tarafından yapılan çalışmada da elde edilmiştir. Bilindiği gibi grafit, birbirine zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmış ince paralel düzlemler (grafen) oluşturan

altıgen halkalardan oluşan tabakalı yapıya sahip katı bir yağlayıcıdır. Kayma süresince, sürtünme kuvvetleri grafit partiküllerinin kayma yönünde hizalanmasına sebep olmaktadır. Grafen plakaları arasındaki zayıf bağ kayma yönünde düşük kayma gerilmelerine neden olurken kayma yönüne dik yönde yüksek basma dayanımı sağlamaktadır [23]. Prakash [2] ve Kumar [8] tarafından yapılan çalışmalarda da grafit partiküllerinin disk yüzeyinde transfer film tabakası oluşturarak tribolojik özellikleri geliştirdiği belirtilmiştir. PTFE polimerinin ise transfer film tabakası ömrünün çok kısa olduğu dolayısıyla çelik disk yüzeyinde kararlı bir transfer film tabakasının oluşamayacağı belirtilmiştir. PTFE polimerinin kuru sürtünme şartları altında büyük tabakalar/pullar oluşturacağı ve sürtünme prosesi süresince temas bölgesini terk edeceği belirtilmiştir [24].



Şekil 4. 35G/PTFE polimer kompoziti ile 10PTFE/PA6 polimer karışımının farklı yüklerdeki spesifik aşınma oranı-kayma hızı ilişkisi



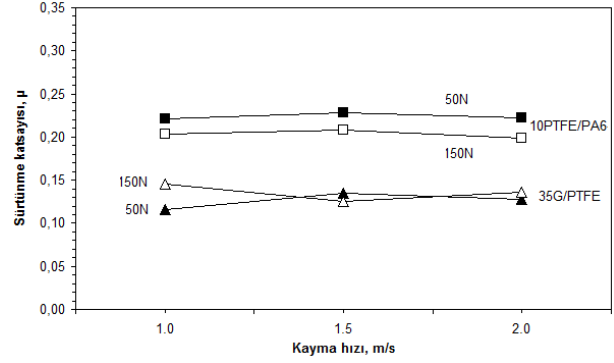
Şekil 5. 35G/PTFE polimer kompoziti ve 10PTFE/PA6 polimer karışımının sürtünme katsayısı-kayma mesafesi ilişkisi (Hız:1.5m/s, Yük:150N)

Şekil 6'da 35G/PTFE polimer kompoziti ile 10PTFE/PA6 polimer karışımının 50N ve 150N yükler altındaki sürtünme katsayısının uygulanan hıza göre değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi her iki malzeme içinde sürtünme katsayısı değerleri uygulanan kayma hızının artması ile artış göstermiştir. 50N yük altında, uygulanan kayma hızının 1.0m/s'den 2.0m/s'ye artırılması ile 35G/PTFE polimer kompozitinin ve 10PTFE/PA6 polimer karışımının sürtünme katsayıları sırasıyla

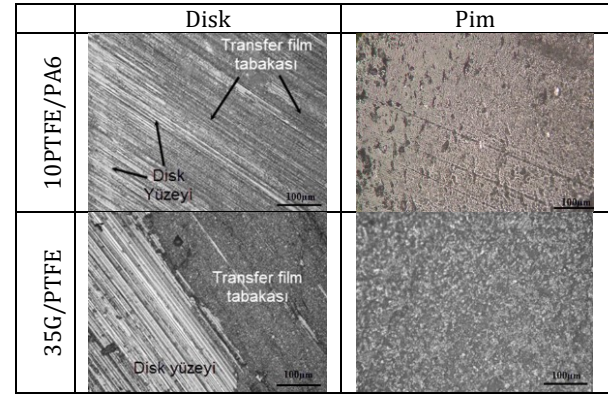
%17.3 ve %6.1 oranlarında artmıştır. Uygulanan kayma hızı aralıklarında 35G/PTFE polimer kompozitinin sürtünme katsayısı 0.11 ile 0.13 arasında değişirken 10PTFE/PA6 polimer karışımının sürtünme katsayısı 0.21 ile 0.22 arasında değişim göstermiştir. 150N yük altında ise uygulanan kayma hızının 1.0m/s'den 2.0m/s'ye artırılması ile 35G/PTFE polimer kompoziti ile 10PTFE/PA6 polimer karışımının sürtünme katsayıları sırasıyla %9.6 ve %7.0 oranlarında artmıştır. Bunun sebebi ise kayma hızının artması ile polimer ve disk arasındaki temasından dolayı temas noktasındaki malzeme sıcaklığının artması ile açıklanabilir. Bu sıcaklık artışı ile muhtemelen polimer malzemelerin camı geçiş sıcaklıklarına yakın sıcaklıklara ulaşıldığı düşünülmektedir. Bu ise muhtemelen polimerin yumuşamasına sebep olmuş ve bunun sonucunda ise sürtünme katsayısının artmasına sebep olmuştur. Benzer bir açıklama Reza ve Andreas [10] tarafından yapılan bir çalışmada da ifade edilmiştir. Malzemelerde sıcaklığın artması polimerlerin sertlik ve rijitliği temsil eden elastiklik modülü gibi özelliklerini etkilediğini belirtmişlerdir. Uygulanan yükün sürtünme katsayısı üzerine etkisi incelendiğinde ise yükün artması ile birlikte 35G/PTFE polimer kompozitinin sürtünme katsayısının pek değişmediği ancak 10PTFE/PA6 polimer karışımının sürtünme katsayısının hafif bir şekilde azaldığı belirlenmiştir. Temas noktalarında sürtünme nedeniyle oluşan ısı bu durumu açıklayabilir. Aynı zamanda, polimer malzemeler visko-elastik davranış gösteren malzemelerdir ve yük altında deformasyonları da visko-elastiktir. Bu nedenle, arayüz sıcaklığı, viskoelastik özellikleri etkileyen gerilim, adhezyon ve transfer film tabakasının değişmesine sebep olabilmektedir. Deneysel olarak kullanılan yük ve kayma hızı aralıklarında en düşük sürtünme katsayısı 1.0m/s kayma hızı ve 50N yük altında 35G/PTFE polimer kompozitinde elde edilirken, en yüksek sürtünme katsayısı ise 1.5m/s kayma hızı ve 50N yük altında 10PTFE/PA6 polimer karışımında elde edilmiştir.

Şekil 7'de 35G/PTFE polimer kompoziti ile 10PTFE/PA6 polimer karışımının 1.0 m/s kayma hızı ve 50N yük altındaki aşınan pim ve disk yüzeylerinin optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Disk resimleri incelendiğinde deneyde kullanılan her iki polimer türü içinde disk yüzeyinde transfer film tabakasının oluştuğu gözlenmiştir. 10PTFE/PA6 polimer karışımında oluşan transfer film tabakasının düzensiz ve bölgesel olarak oluştuğu ancak 35G/PTFE polimer kompozitinde oluşan transfer film tabakasının daha düzenli ve tüm disk yüzeyini kapsayacak şekilde şekillendiği belirlenmiştir. Oluşan bu transfer film tabakası polimer numune ile disk yüzeyi arasındaki teması keserek sürtünme katsayısının azalmasına ve aşınma direncinin artmasında etkili olmuştur. Pim mikroyapı görüntüleri incelendiğinde ise 1.0 m/s kayma hızı ve 50N yük altında 10PTFE/PA6 polimer karışımında

kayma yönü boyunca oyukların oluştuğu gözlenmiştir. 35G/PTFE polimer kompozitinde ise disk resimlerinde de belirtildiği gibi düzenli bir şekilde oluşan transfer film tabakası nedeniyle daha yumuşak ve düz bir yüzey görüntüsünün oluştuğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, grafit katkısının PTFE polimerinin sürtünme katsayısının azaltılmasına ve aşınma direncinin artırılmasına katkı sağlayacak katkıya katkılardan birisi olduğu görülmektedir.



Şekil 6. 35G/PTFE polimer kompoziti ve 10PTFE/PA6 polimer karışımının farklı yüklerdeki sürtünme katsayısı-kayma hızı ilişkisi



Şekil 7. Aşınan polimer pim ve çelik disk yüzeylerinin optik mikroskop mikroyapı görüntüleri (x100) (Hız:1.0m/s, Yük:50N)

4. Tartışma ve Sonuç

Bu triboloji çalışmasında, 35G/PTFE polimer kompoziti ve 10PTFE/PA6 polimer karışımının paslanmaz çelik disk malzemesine karşı çalışmalarını durumunda aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

1. Tribolojik testlerde kullanılan 35G/PTFE polimer kompoziti ve 10PTFE/PA6 polimer karışımının sürtünme katsayıları uygulanan hızın artması ile hafif artmıştır.
2. Uygulanan kayma hızının artırılması ile 35G/PTFE polimer kompoziti ve 10PTFE/PA6 polimerler karışımının sürtünme katsayıları sırasıyla ortalama %17.3 ve %6.1 oranlarında artmıştır.
3. En yüksek aşınma oranı $15.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{N}$ değeri ile 2.0 m/s kayma hızı ve 50N yük altında elde edilen %10 PTFE katkı poliamit 6 polimer

karışımında edilirken, en düşük aşınma oranı ise 1.0m/s kayma hızı ve 150N yük altında 2.70×10^{-14} m²/N değeri ile 35G/PTFE polimer karışımında elde edilmiştir.

4. Elde edilen deney sonuçlarından, %35 grafit katkılı PTFE polimer kompoziti, %10 PTFE katkılı poliamit 6 polimer karışımına göre %62 oranında daha aşınma dirençli olduğu ve ortalama %38 oranında ise daha düşük sürtünme katsayısına sahip olduğu tespit edilmiştir.
5. Bu sebeple, aşınma ve sürtünme deney sonuçlarına göre triboloji deneylerinde kullanılan yük ve hız aralıklarında %35 grafit katkılı PTFE polimer kompoziti rulmanlı yatak uygulamalarında kullanım için daha uygun malzeme olduğu tespit edilmiştir.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Wladyslaw, S., Slawomir, K., Adrian, B., Tomasz, K. 2018. Analysis of tribological properties of selected PTFE-based polymer composites in a sliding interaction with aluminium oxide (Al₂O₃). Tribologia, 4, 107-112.
- [2] Prakash, S. T., Avinash, H. S., Amit Kumar, H., Ramswamy, M. P. 2017. Effect of Graphite on Tribological Behaviour of PTFE Composites. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 6(12), 22700-22705.
- [3] Raaj, K.R. A., Sriram, S., Harikiran, R. R., Yenugadhathi, P. D. 2018. Experimental investigation on influence of molybdenum content on tribological properties of hybrid PTFE composite. Emerging Trends in Mechanical Engineering, AIP Conf. Proc. 2080, 020017-1-020017-7.
- [4] Mohammad, J. K., Wani, M. F. Rajat, G. 2018. Tribological properties of glass fiber filled polytetrafluoroethylene sliding against stainless steel under dry and aqueous environments: enhanced tribological performance in sea water. Mater. Res. Express, 5, 055309.
- [5] Sujuan, Y., Zeng, X. 2014. Tribological Properties of PTFE and PTFE Composites at Different Temperatures. Tribology Transactions, 57(3), 382-386.
- [6] Prashant, B. P., Deore, E. R. 2015. Friction and Wear Behaviour of PTFE & its Composite in Dry Conditions. International Journal of Engineering Research & Technology, 4(12), 306-314.
- [7] Khan, M. J., Wani, M. F., Gupta, R. 2018. Tribological properties of bronze filled PTFE under dry sliding conditions and aqueous environments (distilled water and sea water). International Journal of Surface Science and Engineering, 12(5/6). 348 - 364
- [8] Kumar, P. S., Madhu, S. V., Vaishak, V. N., Deepthi, Y. P. 2019. Experimental investigation on tribological properties of PTFE based composite. AIP Conf. Proc. 2148, 030023-1-030023-6.
- [9] Şahin, Y., Mirzayev, H. 2015. Wear characteristics of polymer-based composites. Mechanics of Composite Materials, 51(5), 543-554.
- [10] Reza, G., Andreas A. P. 2019. Tribological performance of graphite-filled polyimide and PTFE composites in oil-lubricated three-body abrasive conditions. Wear, 436-437, 203044.
- [11] Neis, P. D., Ferreira, N. F., Poletto, J.C., Sukumaran, J., Ando, M., Zhang, Y. 2017. Tribological behavior of polyamide-6 plastics and their potential use in industrial applications. Wear, 376-377, 1391-1398.
- [12] Unal, H., Mimaroglu, A. 2012. Friction and wear performance of polyamide 6 and graphite and wax polyamide 6 composites under dry sliding conditions. Wear, 289, 132-137.
- [13] Unal, H., Esmer, K., Abdullah, M. 2013. Mechanical, electrical and tribological properties of graphite filled polyamide-6 composite materials. Journal of Polymer Engineering, 33(4), 351-355.
- [14] Umesh, G. L., Krishna Prasad, N. J., Rudresh, B. M., Lingesh, B. V. 2020. Impact of sliding load and velocity on tribological response of PTFE filled polyamide 66 and polyamide 6(PA66/PA6) blend thermoplastic composites. AIP Conference Proceedings, 2274, 030005.
- [15] Li, J. 2009. Friction and wear properties of PA6 filled PTFE composites under oil lubrication. Current Applied Physics, 9, 1445-1449.
- [16] Du-Xin, L., Yi-Lan, Y., Xin, D., Wen-Juan, L., Ying, X. 2013. Tribological properties of solid lubricants filled glass fiber reinforced polyamide 6 composites. Materials & Design, 46, 809-815.
- [17] Kumar, S. S., Kanagaraj, G. 2016. Investigation on Mechanical and Tribological Behaviors of PA6 and Graphite-Reinforced PA6 Polymer Composites. Arabian Journal for Science and Engineering, 1-11.

- [18] Satheeskumar, S., Kanagaraj, G. 2016. Experimental investigation on tribological behaviours of PA6, PA6-reinforced Al₂O₃ and PA6-reinforced graphite polymer composites. *Bulletin of Materials Science*, 39(6), 1467-1481.
- [19] Yi-Lan, Y., Du-Xin, L., Gao-Jie, S., Ruo-Yun, L., Xin, D. 2016. Improvement in the tribological properties of polyamide 6: Talc, glass fiber, graphite, and ultrahigh-molecular-weight polyethylene. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 29(4), 494–507.
- [20] Srinivas, C. L., Sarcar, M. M. M., Suman, K. N. S. 2012. Abrasive wear properties of graphite filled PA6 polymer composites. *International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research*, 1(3), 157-162.
- [21] Jianping, G., Luedtke, W.D., Gourdon, D., Ruths, M., Israelachvili, J. N., Landman, U. 2004. Frictional Forces and Amontons' Law: From the Molecular to the Macroscopic Scale. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 3410-3425.
- [22] Gaurav, A., Amar, P., Rajesh, K.S. 2013. Parametric Optimization and Three-Body Abrasive Wear Behavior of Sic Filled Chopped Glass Fiber Reinforced Epoxy Composites . *International Journal of Composite Material*, 3(2), 32-38.
- [23] Suresha, B., Chandramohan, G., Renukappa, N.M., Siddaramaiah, H. 2007. Mechanical and Tribological Properties of Glass-Epoxy Composites with and Without Graphite Particulate Filler. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 2472-2480.
- [24] Yunxia, W., Fengyuan, Y. 2006. Wear Tribological properties of transfer films of PTFE-based composites. *Wear*, 261(11-12), 1359-1366.

Şanlıurfa İli Çevresinde Yetişen Papatya (*Matricaria chamomilla* (L.)) Türlerinde Enzim Miktar Tayini

Mahmut DOĞAN*¹, Yağmur SEDETALTUN², Ceren ODABAŞIOĞLU³, M. İlhan ODABAŞIOĞLU⁴

¹Harran Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 63000, Şanlıurfa, Türkiye

³Harran Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, 63000, Şanlıurfa, Türkiye

⁴Harran Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, 63000, Şanlıurfa, Türkiye

(Alınış / Received: 24.12.2020, Kabul / Accepted: 18.05.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Şanlıurfa,
Papatya,
Enzim

Özet: Ülkemiz, iklim koşulları açısından papatya bitkisinin doğal olarak yetiştirilmesi için elverişli bir coğrafik konuma sahiptir. Papatya, gerek tıbbi olarak gerek aromatik olarak güncel tedavilerde yoğun olarak kullanılan ve modern tıp tarafından da yoğun olarak ilgi gösterilen bir bitkidir. Halk tıbbında da geniş ve kadim bir kullanımı ve karşılığı olan bu bitki, ülkemizde geniş bir alanda yayılım göstermektedir. Bu çalışmamızda tıbbi papatya olarak kullanılan *Matricaria chamomilla* (L.) bitkisi, 6 farklı bölgeden (Merkez, Siverek, Bozova, Birecik, Halfeti ve Viranşehir) toplanmış ve klorofil, malondialdehit (MDA), prolin, antisiyonin miktarları ile enzim (katalaz, glutatyon redüktaz, askorbat peroksidaz ve süperoksit dismutaz) analizleri yapılmıştır. Analizler toplu olarak değerlendirildiğinde Birecik yöresi örneklerinde katalaz, glutatyon redüktaz ve askorbat peroksidaz enzim aktivite miktarı ile klorofil, prolin ve antosiyaninin en yüksek; süperoksit dismutaz aktivitesinin en az olduğu tespit edilmiştir.

Determination of Enzyme Activity in Chamomile (*Matricaria chamomilla* (L.)) Species Growing in Sanliurfa Province

Keywords

Sanliurfa,
Chamomile,
Enzyme

Abstract: Our country has a favorable geographical location for naturally growing chamomile plants in terms of climatic conditions. Chamomile is a plant that is used extensively in current treatments, both medicinally and aromatically, and has shown great interest in modern medicine. This plant, which has a wide and ancient uses and equivalent in folk medicine, is grown in a wide area in our country. In this study, *Matricaria chamomilla* (L.) plant, used as a medicinal chamomile, was collected from 6 different regions (Merkez, Siverek, Bozova, Birecik, Halfeti and Viranşehir), and the amount of chlorophyll, malondialdehyde (MDA), proline, antisionine and enzyme (catalase, glutathione reductase, ascorbate peroxidase and superoxide dismutase) analyzes were performed. When the analyzes were evaluated collectively, in the samples of Birecik region it was determined that the amount of catalase, glutathione reductase and ascorbate peroxidase enzyme activity and chlorophyll, proline and anthocyanin were the highest; superoxide dismutase activity was least.

1. Giriş

Bitkinin bilimsel adı *Matricaria chamomilla* (L.) olup, bitkinin Türkçe ve yöresel ismi; papatya, çiçek mastık ve yoğurt çiçeğidir. Bitkinin kullanım amacı; teskin edici özelliği nedeniyle başta bel ve baş ağrısı olmak üzere bölgesel ağrıları dindirmesidir. Bununla birlikte; dişeti ve boğaz iltihaplarının tedavisinde gargara olarak kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca yakacak, boya ve süs amaçlı da kullanımı söz konusudur.

Papatya bitkisinin anavatanı Doğu Avrupa ve Asya'dır. Ancak geçtiğimiz birkaç yüzyıldan bu yana

Orta Avrupa'ya da yayılmıştır. Amerika ve Avustralya'ya ise tahıllarla beraber götürülmüştür. Chamaemelon adı altında Plinius ve Dioskorides (M.S. 77-79) tarafından, aynı zamanda Arap tabipler tarafından da kullanılmıştır. Erken dönemlerde, papatya çiçeklerinden elde edilen yağdan hazırlanan preparatların kullanıldığı belirtilmektedir. Günümüzde bile mavi yağ olarak bilinen papatya yağından, ilk defa 1588'de bahsedilmiştir. Mayıs papatyası bugün dünyanın birçok yöresine yayılmış bulunmakta ve pek çok ülkede kültürü yapılmaktadır. En fazla üretimi yapılan ülkeler Almanya, Macaristan, Rusya, Belçika, Fransa, İspanya, Yunanistan ve Türkiye'dir [1-3].

*İlgili yazar: dogan@harran.edu.tr

Papatya bitkisi, Papatyagiller (*Asteraceae*) ailesindedir. Yaklaşık 25 santim boyunda, bir yıllık ve otsu yapıda bir bitkidir. Yaprakları ince parçalı olup, yaprak sapı yoktur. Çiçeğinin orta kısmı sarı veya sarının farklı tonlarındadır. Meyvesinden sarımsı-esmer renkli uçucu yağ elde edilir. Mevcut uçucu yağlar içinde en yumuşak olanlardan biridir. Öksürük ve bronşitte, boğmacada, cilt iltihaplarında, kaşıntıda, sivilcede, zona hastalığında, yarık ve çatlak deride, sinirsel kaynaklı kas kasılmalarında, çocuklarda uyku bozukluklarında, çocuklarda sinirsel karın ağrılarında, korkularda sakinleştirici, rahatlatıcı, stres giderici, iltihap ve kramp önleyici, anti bakteriyel, mantar önleyici, antiviral, yaraları iyileştirmeye hızlandırıcı, ağrı hafifletici ve cilt bakımına yardımcı olarak kullanılmaktadır [4, 5]. Mayıs-Ağustos aylarında yetişen, hoş kokulu, tek yıllık bir bitki olan papatya; otoyol kenarları, rekreasyon alanları, tarlalar, bahçeler vb. kısacası boş bulunduğu her alanda yetişebilmektedir [2, 3].

Ülkemiz zengin bir biyoçeşitliliğe sahiptir. Bu zenginlik ülkemize özgü endemik bitkilerin çeşitliliğini de beraberinde getirmektedir. Avrupa'nın tamamında 13000 adet farklı bitki türü varken yalnızca ülkemizde bu değer 12000 civarındadır. Ülkemizde 346 adet bitkinin ticareti yapılmaktadır. Bu bitkilerden 112 adet tür ihraç edilerek ülkemiz ekonomisine katkı sağlamaktadır. İhraç edilen bu bitkilerin 24 adetinin endemik bitki olduğu bildirilmektedir [6-8].

İnsanların bitkilere olan ilgisi ve onlarla ilişkisi insanlık tarihi kadar eskidir. Nitekim beslenme ihtiyacının karşılanması dışında da insanlar bitkilerle ilgilenmiş ve onları çeşitli hastalıkların tedavisinde de kullanmışlardır. Bu sayede; insanlık tarihi boyunca nesilden nesle aktarılan deneyim ve tedavi yöntemleri, belirli bir birikim oluşturmuştur. Günümüzde, Dünya Sağlık Örgütü (WHO); bitkisel drogların sayısını 1900 olarak belirlemiştir. Bununla birlikte; dünyada, tedavi sürecinde yararlanılan yaklaşık 20.000 bitkinin 600 kadarı Türkiye'de yetişmektedir [9]. Hem bitkilerin sayısının çokluğu hem de çeşitliliği; bunlara ait bilgilerin düzenli bir şekilde yazılı hale getirilmesini zorunlu kılmaktadır. Son yıllarda, bu alanda; Hindistan, Çin, Nijerya, Kenya ve Latin Amerika ülkelerinin atılım yaptıkları görülmektedir. Söz konusu ülkelerde, etnobotanik üzerine enstitüler ve laboratuvarlar da kurulmuştur. Türk toplumunda çoğunluğun kırsal bölgelerde yaşamasından dolayı halk, yabancı bitkilerle yakından ilgilenmektedir. Halk yabancı bitkilerin bir bölümünden gıda, baharat, boyar madde veya hastalıkların tedavisinde yararlanmaktadır. Tıbbî bitkilerden en üst düzeyde istifade edebilmek, amaca uygun üretimini ve kullanımını sağlamak, tedavi sürecindeki etkinliklerini arttırmak için; kimyasal içeriğinin ve etken maddelerinin miktarları, özellikleri ve etki mekanizmalarının tespit edilmesi gerekmektedir [10-13].

Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nin tıbbî folkloru; özellikle bu bölgedeki pek çok yerleşim yerinin geniş bir coğrafyaya dağınık halde ve büyük ölçüde korunmuş olması sebebiyle önem arz etmektedir. Bölgede kültürü yapılan birçok bitki türü ve bazı yabancı türler, tedavi edici özelliğiyle bilinmektedir. Gerek sanayi yatırımlarının gecikmesi gerekse ulaşım olanaklarının uzun yıllar boyunca sınırlı kalması nedeniyle, bu bölgede yüzlerce yıldan bu yana sürdürülen geleneklerin çoğu değişmeden günümüze dek gelebilmiştir. Bu geleneklerden biri olan, tedavi edici özellikleriyle bilinen bitkilerin kullanımı; kırsal kesimde olduğu kadar, kent yaşamı içinde de yerini almıştır [14-17].

Bu çalışmada tıbbî papatya olarak kullanılan *Matricaria chamomilla* (L.) bitkisinin, 6 farklı bölgeden (Merkez, Siverek, Bozova, Birecik, Halfeti ve Viranşehir) toplanan bitki örneklerinde enzim miktarı bakımından analizini yapmak, literatürde papatya ile ilgili eksiklerin giderilmesine katkı sunmak, sıkça kullanılan bu bitki hakkında genel bilgiler ve sonuçlar elde etmek amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Çalışmamızda 6 farklı yöreden (Merkez, Siverek, Bozova, Birecik, Halfeti ve Viranşehir) toplanan papatya örneklerinin yaprakları ve dalları (homojenize edilerek) kullanılmıştır. Toplanan bitki örnekleri laboratuvar ortamında analize hazır hale getirilerek, klorofil, malondialdehit (MDA), prolin, antisyoinin miktarları ve enzim (Katalaz (CAT), Gulutasyon redüktaz (GR), Askorbat peroksidaz (APX), Süperoksit dismutaz (SOD) aktiviteleri belirlenmiştir.

Klorofil miktarı; Luna ve ark. [18], yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Papatya örnekleri %80 oranında 10mL etanol içerisine koyulmuştur. 80°C sıcaklıkta 20 dakika inkübasyona bırakılmıştır. Daha sonra örnekler 5000 rpm devirle 10 dakika santrifüj edilmiştir. Ardından; 654 nm absorpsiyon değeri ile spektrofotometrede (Shimadzu UV-1208) okunmuştur. Sonuçlar µg/mg taze ağırlık (T.A.) olarak hesaplanmıştır.

MDA miktarı; Lutts ve ark. [19], yöntemine göre çalışılmıştır. Papatya örneklerinden 200 mg yaprak tartılıp alınarak %0.1 'lik 5 mL trichloro acetic acid (TCA) eklenmiştir. Hazırlanan bu karışım 20 dakika 12500 rpm devirle santrifüj edilmiştir. Bu ekstraktan 3mL süpernatant alınıp içerisine %20 thiobarbituric acid (TBA) bulunan %0.1 'lik 3mL TCA eklenmiştir. Karışım, 95 °C sıcaklıktaki su banyosunda 30 dakika bekletildikten sonra spektrofotometrede (Shimadzu UV-1208) 532 ile 600 nm absorpsiyon değerlerinde okuma yapılmıştır. Kör olarak %0.1'lik %20 TBA barındıran TCA kullanılmıştır.

Prolin miktarı; Bates ve ark. [20]' nın geliştirdiği yöntemle yapılmıştır. Yönteme göre; 0.5 g yaş yaprak örneği %3'lük Sulfosalisik asit (10 mL) ile homojenize edilmiştir. Filtre edilen örnekler 60 dakika boyunca 90 °C'de su banyosu içerisinde ninhidrin ile reaksiyona sokulmuştur. Ardından örnekler buz banyosuna alınmış ve reaksiyon tamamlanmıştır. Soğutulmadan sonra ortam toulen ile ekstrakte edilmiş ve pembemsi-kırmızı renkte, standart olarak L prolin kullanılarak 520 nm' de spektrofotometrede okuma yapılmıştır. Sonuçlar (µmol/g T.A.) olarak hesaplanmıştır.

Antosiyenin miktarı; Fuleki ve Francis [21] tarafından geliştirilmiş bulunan pH-diferansiyel tayin metoduna göre saptanmıştır. Antosiyenin maksimum absorbansı 520-700 nm arası olduğundan 610 nm dalga boyunda spektrofotometrede okunmuştur. Tüm stok süresince, konsantrasyon örnekleri aynı seyreltme oranlarına uyularak seyreltilmiş ve böylece analizler spektrofotometrenin linear sınırı olan 1.2 absorbans değerinin altında yürütülmüştür [22]. Potasyum klorür çözeltisi (pH:1) ile belirlenen bu seyreltme oranı hem potasyum klorür ve hem de sodyum asetat tampon çözeltisi (pH:4.5) ile uygulanmış ve elde edilen seyreltikler, 15 dakika süre ile denge oluşması için bekletilmişlerdir. Daha sonra, süpernatant whatman no:1 filtre kağıdından filtre edilmiş ve örnek ile körün (%0.01'lik HCl) aynı anda koyulabildiği çift hazneli spektrofotometre kullanılarak saptanmıştır. Antosiyenin miktarı bütün örneklerde, siyanidin 3-glikozit cinsinden 34 (MW=445,2 mol absorbans, ε=29.600) hesaplanmıştır [23, 24].

Enzim aktivitelerinin belirlenmesi ve ekstraktların hazırlanmasında ise; Papatya bitkisinden alınan 0.5 g yaş yaprak örneğine sıvı azot eklenerek, porselen havan içerisinde ezilmiştir. Ezilen yaprak örnekleri, içerisinde 0.1mM Na-EDTA bulunan 50 mM' lık (pH7.6) fosfat (P) tampon çözeltisi ile (10 mL) homojenize edilmiştir. Homojenize edilen örnekler 15 dakika boyunca 15000 rpm ve +4 °C'de santrifüjlendikten sonra, elde edilen süpernatantta enzim aktiviteleri; Çakmak, ve Marschner [25] ile Çakmak [26]'ın bildirdikleri yöntemlere göre belirlenmiştir.

Çalışma 3 yinelemeli olarak yürütülmüş ve her bir yinelemede 3 adet örnek (toplam 144 örnek) kullanılmıştır. Tesadüf parselleri deneme deseninde 3 yinelemeli varyans analizi bakımından faktörler incelenmiştir. Papatya örnekleri arasındaki farklar anlamlı önemli fark (A.Ö.F.) çoklu karşılaştırma yöntemiyle incelenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Farklı bölgelerden toplanan papatya örneklerinde yapılan analizlere ilişkin sonuçlar, Tablo 1 ve Tablo 2'de sunulmuştur. Varyans analizi bakımından klorofil, MDA, prolin ve antosiyenin enzim miktarları ile pozitif yönde anlamlı ve birbirleriyle ilişkili bulunmuştur (P<0.5). Özellikle klorofil, MDA, prolin ve antosiyenin bütün enzimlerle anlamlı olması önemli bir gösterge olarak kabul edilmektedir [27, 28].

Parametrelerin tek başına yüksek olması kayda değer önemli bir parametre olarak kabul görmemektedir [29]. Ancak parametrelerin birbirlerini destekler nitelikte yüksek olması önemli bir anlam ifade etmektedir [30, 31]. Enzim parametreleri bakımından bakıldığında klorofil ile pozitif yönde ilişkili olması, klorofil parametrelerinin bu enzimleri desteklemesi olumlu bir gösterge olarak değerlendirilmektedir [30, 31]. Enzim ve klorofil miktarlarının yüksek olması arasındaki ilişkiye göre anlam ifade etmektedir Torun ve Ayaz [32] ile Kendall, ve Mckersie [33] 'nin bildirdiğine göre; bitkilerin stres koşullarında ürettikleri aktif O² radikalleri membranlarda lipid peroksidasyonuna neden olmakta ve buna bağlı olarak membranların hasarlanmasıyla sonuçlanmaktadır. MDA değerlerinin yüksek olması; papatyanın, diğer bitki türlerinde de olduğu gibi çevresel stres etkenlerinden etkilenebileceğini ve serbest radikal oluşumunun stres koşullarında önemli düzeyde artabileceğini ortaya koymaktadır.

Elde edilen veriler toplu olarak değerlendirildiğinde Birecik yöresine ait örneklerde klorofil 0.188±2, prolin 1,880±3, antosiyenin 2,87±1 µg/mg T.A. miktarıyla en yüksek bulunurken MDA 0,328±3 µg/mg T.A. miktarıyla en düşük bulunmuştur.

Tablo 1. Farklı 6 bölgeden toplanan papatya örneklerinde klorofil, MDA, prolin ve antosiyenin analiz sonuçları. (Değerler üç yinelemenin ortalaması ± standart hata olarak verilmiştir)

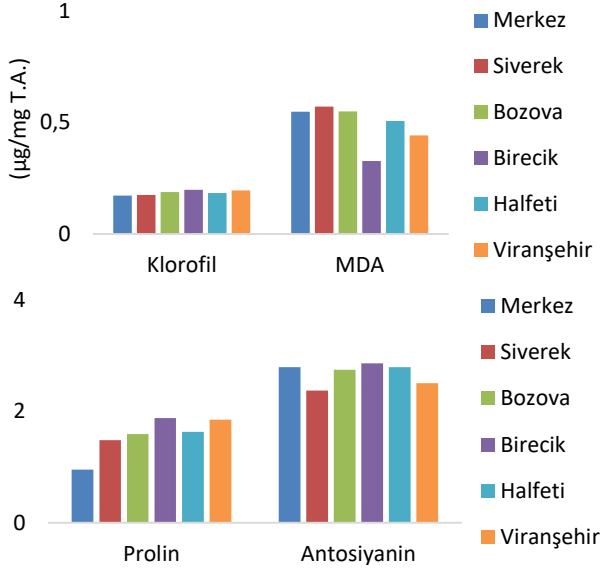
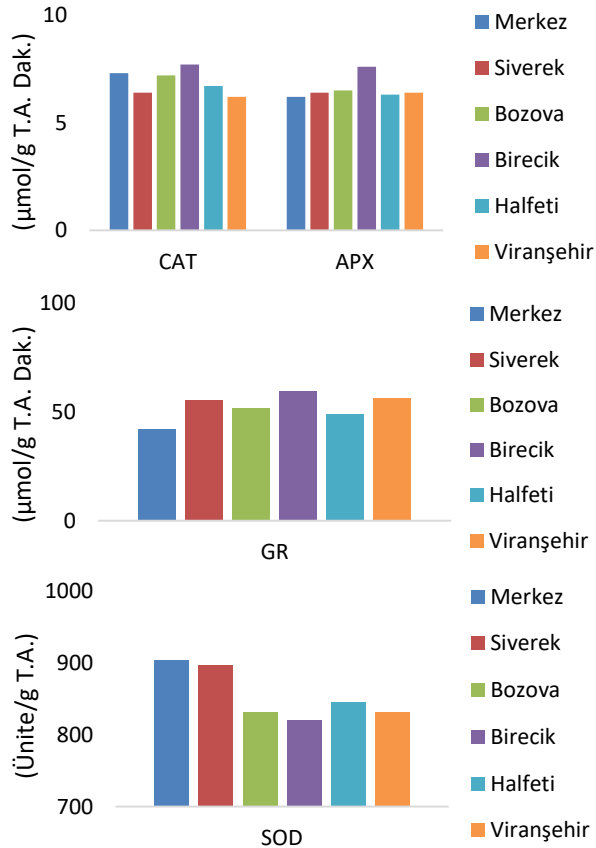
İstasyon	Klorofil (µg/mg T.A.)	MDA (µg/mg T.A.)	Prolin (µmol/g T.A.)	Antosiyenin (µg/mg T.A.)
Merkez	0.173±1a	0,549±3bc	0,954±4a	2,80±2b
Siverek	0.176±1a	0,572±1bc	1,484±2b	2,38±2a
Bozova	0.188±2b	0,551±2b	1,595±3b	2,75±3a
Birecik	0.198±3bc	0,328±3a	1,880±3bc	2,87±1b
Halfeti	0.184±2b	0,508±3b	1,632±3c	2,80±2b
Viranşehir	0.196±1bc	0,443±3a	1,856±3bc	2,51±3a

Klorofil p= 0.025, MDA p= 0.044, Prolin= 0.062, Antosiyenin P=0.078

Tablo 2. Farklı 6 bölgeden toplanan papatya örneklerinde CAT, GR, APX ve SOD analiz sonuçları. (Değerler üç yinelemenin ortalaması \pm standart hata olarak verilmiştir).

İstasyon	CAT ($\mu\text{mol/g T.A Dak.}$)	GR ($\mu\text{mol/g T.A Dak.}$)	APX ($\mu\text{mol/g T.A Dak.}$)	SOD (Ünite/g T.A)
Merkez	7.3 \pm 2b	42.2 \pm 2a	6.2 \pm 1a	904 \pm 1c
Siverek	6.4 \pm 3a	55.4 \pm 3b	6.4 \pm 3a	897 \pm 2b
Bozova	7.2 \pm 1b	51.6 \pm 3b	6.5 \pm 3a	831 \pm 3a
Birecik	7.7 \pm 2b	59.4 \pm 2b	7.6 \pm 3b	821 \pm 2a
Halfeti	6.7 \pm 2a	48.9 \pm 3a	6.3 \pm 2a	846 \pm 3b
Viranşehir	6.2 \pm 3a	56.2 \pm 3b	6.4 \pm 1a	832 \pm 3a

Cat p=0.012, Gr p=0.022, Apx p= 0.011, Sod p= 0.044

**Şekil 1.** Farklı 6 bölgeden toplanan papatya örneklerinde klorofil, MDA, prolin ve antosiyanin analiz sonuçları**Şekil 2.** Farklı 6 bölgeden toplanan papatya örneklerinde CAT, APX, GR ve SOD analiz sonuçları

Hücre hasarının bir göstergesi olan malondialdehidin (MDA), Birecik'ten alınan örneklerde düşük bulunması olumlu ve önemli bir gösterge olarak kabul edilmiştir. Enzim miktarları bakımından sonuçlar değerlendirildiğinde; Katalaz (CAT) 7.7 \pm 2, Glutasyon redüktaz (GR) 59.4 \pm 2, Askorbat peroksidaz (APX) 7.6 \pm 3 $\mu\text{mol/g T.A dk.}$ miktarı, Birecik yöresinde en yüksek bulunurken, Süperoksit dismutaz (SOD) 821 \pm 2 Ünite/g T.A ise en düşük bulunmuştur. CAT, GR ve APX in yüksek bulunması, SOD' un düşük bulunması önemli bir parametre ve olumlu olarak değerlendirilmiştir.

Birecik yöresinde klorofil, prolin ve antosiyanin'in yüksek olması, CAT, GR ve APX tarafından yüksek miktarda desteklenmesi, bu yörede bulunan papatya için olumlu bir göstergedir.

4. Sonuç

Ülkemiz, farklı ekolojik özellikler gösteren birçok bölgeye sahip olması sayesinde; papatya bitkisinin hem doğal yetişmesi hem de kültürünün yapılabilmesi için oldukça elverişli bir konuma sahiptir. Enzim ve diğer parametreler birlikte değerlendirildiğinde, daha önce papatya bitkisi üzerinde bu denli kapsamlı bir çalışma yapılmamış olup, bundan sonra yapılacak çalışmalara kaynak oluşturması bakımından literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Bütün parametreler birlikte değerlendirildiğinde pozitif yönde anlamlı ilişkiler tespit edilmiştir. 6 farklı yöreden toplanan papatya örneklerinde enzim ve diğer parametrelerin miktarı Birecik yöresinde en yüksek olduğu anlaşılmıştır.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Çalikoğlu, E., Kırılan, M., Bayrak, A. 2006. Uçucu yağ nedir, nasıl üretilir ve Türkiye'deki durumuna genel bir bakış. Türkiye 9. Gıda

- Kongresi Bildiriler Kitabı, 24-26 Mayıs, Bolu, 569-570.
- [2] Arslan, D. 2012. Yalova ekolojik koşullarında mayıs papatyası (*Matricaria recutita* L.) çeşitlerinde farklı ekim zamanları ve ekim mesafelerinin verim ve kalite özelliklerine etkisi, Ege üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 175s, İzmir.
- [3] Amıragal, M. E., Koç, A. 2016. Ekim Zamanı ve Azot Uygulamalarının Mayıs Papatyasının (*Matricaria hamomilla* L.) Verim ve Uçucu Yağ Üretimine Etkileri. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 47 (1): 31-34.
- [4] Haşimi, N., Kızıl, S., Tolun, V. 2015. Rezene ve Adaçayı Uçucu Yağlarının Anti mikrobiyal aktivitesi üzerine bir araştırma. Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi, 5(2), 227-35.
- [5] İlkimen, H., Gülbandır, A. 2018. Lavanta, ada çayı, kekik ve papatya ekstraktlarının anti mikrobiyal etkilerinin araştırılması. Türk Mikrobiyol Cemiyeti Dergisi, 48(4), 241-246.
- [6] Ren, W., Qiao, Z., Wang, H., Zhu, L., Zhang, L. 2003. Flavonoids: promising anticancer agents. Medicinal Research Reviews, 23, 519-34.
- [7] Yiğit, N., Benli, M. 2005. Ülkemizde yaygın kullanımı olan kekik (*Thymus vulgaris*) bitkisinin anti mikrobiyal aktivitesi. Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi, 3(8), 1-8.
- [8] Hussain, T., Arshad, M., Khan, S., Satar, H., Qureshi, M. S. 2011. In vitros creening of methanol plant extracts for their antibacterial activity. Pakistan Journal of Botany, 43, 531-538.
- [9] Kaya, D., Ergönül, P. G. 2015. Obtaining methods of volatile oils. GIDA-Journal of Food, 40(5), 303-310.
- [10] Jackson, F. 1993. Anthelmintic resistance-the state of play. British Veterinary Journal, 149(2), 123-138.
- [11] Kırbağ, S., Bağcı, E. 2000. *Picea abies* (L.) Karst. ve *Picea orientalis* (L.) link uçucu yağlarının antimikrobiyal aktivitesi üzerine bir araştırma, Journal of Qafqaz University, 3(1), 183-190.
- [12] Dash, B. K., Sultana, S., Sultana, N. 2011. Antibacterial activities of methanol and acetone extracts of fenugreek (*Trigonella foenum*) and coriander (*Coriandrum sativum*). International Journal of Life Science and Medical Research, 27, 1-8.
- [13] Shanthi, Sree, K. S., Yasodamma, N., Parama Geetham, C. H. 2010. Phytoc hemical screening and *in vitro* antibacterial activity of the methanolic leaf extract: sebastianiac hamaelea müell arg. The Bioscan, 5, 173-175.
- [14] İlhan, A., Gürel, A., Armutçu, F., Kamışlı, S., İraz, M. 2005. Antiepileptogenic and antioxidant effects of nigellasativa oil against pentylene tetrazol-induced kindling in mice. Neuro pharmacology, 49(4), 456-464.
- [15] Kırbağ S., Zengin, F. 2006. Elazığ yöresindeki bazı tıbbi bitkilerin antimikrobiyal aktiviteleri. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi, 16(2), 77-80.
- [16] Erecevit, P. 2007. Tıbbi amaçlar için kullanılan bazı bitki türlerinin antimikrobiyal aktivitelerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 30s. Elazığ.
- [17] Kırca, A., Bilişli, A., Demirel, N. N., Turhan, H., Arslan, E. 2007. Çanakkale florasındaki bazı tıbbi ve aromatik bitkilerin antioksidan ve antimikrobiyal aktiviteleri. TÜBİTAK Proje No: 1040292.
- [18] Luna, C., Seffino, L. G., Arias, C., Taleisnik, E. 2000. Oxidative stress indicators as selection tools for salt tolerance in chlorisgayana. Plant Breeding, 119, 341-345.
- [19] Lutts, S., Kinet, J. M., Bouharmont, J. 1996. NaCl-induced senescence in leaves of rice (*Oryza sativa* L.) cultivars differing in salinity resistance. Annals of Botany, 78, 389-398.
- [20] Bates, L. S., Waldren, R. P., Teare, I. D. 1973. Rapid determination of free proline for water-stress studies. Plant and Soil, 39, 205-207.
- [21] Fuleki, T., Francis, F. J. 1968. Quantitative methods for anthocyanins. II. determination of total anthocyanin and degradation index for cranberry juice. Journal of Food Science, 33, 78-83.
- [22] Cemeroğlu B. 2007. Gıda analizleri. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, No:34, 535s, Ankara.
- [23] Alasalvar, C., Bolling, B. W. 2015. Review of nut phytochemicals, fat-soluble bioactives, antioxidant components and health effects. British Journal of Nutrition, 113(S2), 68-78.
- [24] Wrolstad R. E. 1976. Color and pigment analysis in fruit products. Oregon Agricultural Experiment Station Bulletin, No:264, 17 s.
- [25] Çakmak, I., Marschner, H. 1992. Magnesium Deficiency and Highlight Intensity Enhance Activities of Superoxide Dismutase, Ascorbate Peroxidase and Glutathione Reductase in Bean Leaves, Plant Physiol., 98, 1222-1226.
- [26] Çakmak, I. 1994. Activity of ascorbate-dependent H₂O₂-scavenging enzymes and leaf chlorophyll content enhanced in magnesium and potassium-deficient leaves but not in

- phosphorus-deficient leaves. Journal of Experimental Botany, 45, 1259-1266.
- [27] Mittova, V., Tal, M., Volokitta, M., Guy, M. 2002. Salt stress induces up-regulation of an efficient chloroplast antioxidant system in the salt-tolerant wild tomato species *Lycopersicon pennellii* but not in the cultivated species. Physiologia Plantarum, 115, 393-400.
- [28] Mittova, V., Guy, M., Tal, M., Volokita, M. 2004. Salinity up-regulates the antioxidative system in root mitochondria and Peroxisomes of the wild salt-tolerant tomato species *Lycopersicon pennellii*. Journal of Experimental Botany, 55, 1105- 1113.
- [29] Mittova, V., Volokita, M., Guy, M., Tal, M. 2000. Activities of SOD and the ascorbate-glutathione cycle enzymes in subcellular compartments in leaves and roots of the cultivated tomato and its wild salt-tolerant relative *Lycopersicon pennellii*. Physiologia Plantarum, 110, 42-51.
- [30] Jaleel, C. A., Gopi R., Manivannah, P., Panneerselvam, R. 2007. Antioxidative potentials as a protective mechanism in *Catharanthus roseus* (L.) G. Don. plants under salinity stress. Turkish Journal of Botany, 31, 248-251.
- [31] Doğan, M. 2011. Antioxidative and proline potentials as a protective mechanism in soybean plants under salinity stress. Journal of Biotechnology, 10(32), 5972-5978.
- [32] Torun, H., Ayaz, F. A. 2019. Tuz stresi koşullarında salisilik asidin zamana bağlı uygulamasının arpa (*Hordeum vulgare* L.) köklerinin antioksidan savunma sistemleri üzerine etkileri. Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi Yaşam Bilimleri ve Biyoteknoloji, 8(1), 69 – 84.
- [33] Kendall, E. J., Mckersie, B. D. 1989. Free radical and freezing injury to cell membranes of winter wheat. Plant Physiology, 76, 86-94.

Riske Maruz Değer ve Borsa İstanbul'da İşlem Gören Bazı Enerji Sektörü Hisse Senetleri Üzerine Bir Uygulama

Fatih ÇEMREK^{*1}, Tuğba BİTİRGEN²

¹Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, İstatistik Bölümü, 26040, Eskişehir, Türkiye

²Kütahya Valiliği Altıntaş Kaymakamlığı, 43800, Kütahya, Türkiye

(Alınış / Received: 01.01.2021, Kabul / Accepted: 14.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Riske Maruz Değer, Volatilité Tahmin Yöntemleri, BIST 50, BIST 100

Özet: Riske Maruz Değer (RMD), yatırım yapılan portföylerin elde tutma süresi adı verilen süre sonunda beklenen olası kaybını belirlemek amacıyla yapılan hesaplamalardır. RMD ayrıca, olası portföy kayıplarının basit istatistiksel bir ölçüsü olarak tanımlanmaktadır. Volatilité, belirli bir zaman aralığı içerisinde finansal getirilerde yaşanan oynaklığı ifade etmektedir ve Riske Maruz Değer hesaplamalarında büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada, BIST 50 ve BIST 100 şirketleri içerisinde bulunan ve enerji sektöründe yer alan üç şirket için 2008-2018/05 dönemi için aylık kapanış fiyatları incelenmiş ve volatilité tahmin yöntemlerinden en uygun model bulunması amaçlanmıştır. Analizde karşılaştırılan dört farklı model içinden en uygun volatilité modeli GARCH(1,1) olarak elde edilmiştir. Sonrasında ise Riske Maruz Değer yaklaşımlarından Tarihi Simülasyon yöntemi ile Riske Maruz Değer elde edilmiştir.

An Application on Value at Risk and Some Energy Sector Stocks Traded on Borsa Istanbul

Keywords

Value at Risk, Volatility Estimation Methods, ISE 50, ISE 100

Abstract: Value at Risk (VAR) is calculations on the purpose of determining the expected loss of the invested portfolios at the end of the period called retention period. VaR is also defined as a simple statistical measure of possible portfolio losses. Volatility refers to the changefulness experienced in financial income within a certain time interval, and it has great significance in the calculation of the Value at Risk (VaR). In this study, monthly closing prices for the period of 2008-2018 / 05 were examined for three companies in the energy sector within BIST 50 and BIST 100 companies, and it was aimed to find the most suitable model among the volatility estimation methods. In the analysis, the most suitable volatility model is obtained as GARCH (1,1) among the four different models compared. Subsequently, Value at Risk is obtained by using Historical Simulation method.

1. Giriş

Günümüzde, teknolojinin gelişmesi günlük yaşantımız üzerinde etkili olan en önemli faktörlerden birisidir. Dünyada ekonomilerin liberal olmaları nedeniyle ulusal ve/ya çok uluslu şirketlerin günün her anında işlem yapabildiği piyasaların varlığı ve işlem gören menkul kıymetlerin çeşitlilik göstermesi gibi etmenler nedeniyle dünya ekonomisi tek pazar olarak görülmesini sağlamaktadır. Bu hızlı değişime uyum sağlamak, ülkeler ve küçük ya da büyük olmasına bakılmadan tüm yatırımcılar açısından önemli bir gerekliliktir [1]. Günümüzde enerji, üzerinde durulan ve araştırılan en önemli konulardan birisidir.

Türkiye, OECD ülkeleri arasında, son 10 yıl içerisinde enerji talebinde en hızlı büyüme sağlayan ülkelerden birisidir. Türkiye'de enerji kaynaklarının yetersiz olması nedeniyle, petrol ve doğal gazı dışarıdan temin etmekte ve bu enerjiler için için ithalat bağımlılığı yüksektir.

2023 yılına kadar Türkiye'nin enerji sektörüne yatırım ihtiyacının 120 ile 130 milyar ABD Doları'nı aşacağı beklenmektedir [2]. Bu durumlar dikkatle incelenirse, enerji sektörü Türkiye açısından önemli olduğu anlaşılmaktadır.

2023 yılına kadar Türkiye'nin enerji sektörüne yatırım ihtiyacının 120 ile 130 milyar ABD Doları'nı

*İlgili yazar: fcemrek@ogu.edu.tr

aşacağı beklenmektedir [2]. Bu durumlar dikkatle incelenirse, enerji sektörü Türkiye açısından önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Ölçüm riski kavramı, yatırımcılar ve portföy yöneticileri için önemlidir. Finans alan yazını son yıllarda bu kavram üzerine yoğunlaşmıştır. Bundan dolayı, Riske Maruz Değer (RMD) analizi, finansal risk yönetimi için önemli hale gelmiştir. RMD analizi, elde tutulan bir varlık veya portföyün belirli bir süre içerisinde, oluşabilecek en büyük zararın değerinin ölçülmesinde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [3].

Son yıllarda, büyük ticari bankalarda alım-satım işlemleri ve bunlara yapılan ödemeler hızla artış göstermiş olup, daha çeşitli ve karmaşık hal almıştır. Berkowitz ve O'Brien [4], büyük bir banka holding şirketlerine ilişkin olarak, RMD yöntemiyle bankaların alım-satım risk modellerinin performansını belirlemiştir.

Gürsakal [5], yatırım araçlarından döviz kuru ve borsada ortaya çıkacak riskleri RMD yöntemi kullanarak tahmin etmiş ve tahmin değerleri ile hangi yatırım aracının daha riskli olduğu belirlenmiştir. Çalışmada, Riske Maruz Değer hesaplamak üzere elde tutma süresi altı ay olarak belirlenmiş ve üç farklı güven düzeyi kullanılmıştır. Analizde, Euro satış kuru ve İMKB Ulusal 30 endeksi için günlük getiri verileri kullanılmıştır. Yapılan analiz sonucunda, borsa, döviz kuruna göre daha riskli bulunmuştur. Bir başka sonuç ise, Riske Maruz Değeri açısından incelendiğinde ise, döviz kurunun borsaya göre daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Aktaş [6], Basel II uygulamaları doğrultusunda Türkiye'de kullanılması planlanan RMD Modeli ile bankaların piyasada oluşabilecek riske karşılık ayırabileceği sermaye tutarının hedeflenen değere yaklaşıp yaklaşamayacağını araştırmıştır. Ayrıca, RMD modelinin Türkiye'deki piyasalarında kullanılmasının riskli olup olmadığını incelenmiştir. Bunu gerçekleştirmek üzere, varsayımsal bir portföy oluşturmuştur. Bu portföy içinde Devlet İç Borçlanma Senetleri (DİBS), döviz ve hisse senetlerine yer vermiştir. Daha sonra bu portföye ilişkin RMD'leri hesaplamak için parametrik RMD (Varyans-Kovaryans) yöntemini kullanmıştır. Elde edilen sonuçlar bir sonraki dönemde test edilmiştir. Çalışmada, 2004-2005 dönemi için günlük veriler incelenmiştir. Araştırma sonuçlarına göre, yıllar arasında ortaya çıkan değişkenlik nedeniyle, Parametrik Riske Maruz Değer (PRMD) modelinin varsayımından büyük sapmalar olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, Türkiye piyasaları açısından piyasa riskine yönelik sermaye ayrılmasında PRMD modelini kullanmanın risk taşıyacağı sonucu elde edilmiştir.

Uçkun ve Kandemir [7], İstanbul Menkul Kıymet Borsası'nda kullanılan iki endeksten seçilen hisse senetleri yardımıyla iki portföy oluşturarak, bu iki

portföy üzerinde RMD uygulamış ve incelenen portföylere ilişkin risk özelliklerini risk ölçüleri dikkate alınarak karşılaştırmışlardır. Çalışma sonucunda, ele alınan portföylerin risk karakterlerinin aynı dönemlerde farklı özellikler gösterdiğini belirlenmiştir.

Demireli ve Taner [8], Euro, Altın ve ABD Doları yatırım araçlarından eşit oranda alınmış ve varsayımsal bir portföy oluşturmuşlardır. Bu portföy için de RMD ölçümlerini gerçekleştirmiştir. Parametrik olmayan Riske Maruz Değer yöntemleri arasında yer alan Monte Carlo simülasyon yöntemini kullanmışlardır. Bu yöntemin, Türkiye piyasalarında en geçerli yöntem olduğu sonucu elde edilmiştir. Ayrıca, normal dağılım varsayımını sağlaması gereken parametrik yöntemlerin tutarlı sonuçlar vermediği ve bu nedenle normal dağılım gösterme varsayımının RMD yöntemlerinde önemli bir faktör olduğu belirtilmiştir.

Eser [9], Riske Maruz Değer ve hisse senedi portföyleri için bir uygulama yapmıştır. Çalışmada, hisse senedi portföylerinin piyasa riski ölçüsü olan RMD'nin etkinliği analiz edilmiştir. RMD birçok varsayım içermesi nedeniyle farklı istatistiksel teknikleri dikkate alan yöntemlerden de yararlanmaktadır. Bundan dolayı, RMD yöntemlerinden elde edilen sonuçlar farklı olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı Eser, iki farklı RMD yöntemini incelemiş ve yöntemlerin doğruluğu olup olmadığını geriye dönük testler ile belirlemiştir.

Korkmaz ve Bostancı [10], RMD'nin belirlenmesinde farklı volatilité hesaplama yöntemlerini incelemiş ve bu yöntemler arasındaki farklılıkları ortaya koymuştur. Çalışmada, İMKB 100 Endeksinin 14,5 yıl boyunca günlük kapanış değerleri analiz edilmiştir. Bu veriler ile farklı volatilité modelleri hesaplanmıştır. RMD hesaplamasında bu volatilité değerleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçları Basel II bakımından geriye yönelik test (backtesting) yöntemini kullanılarak test edilmiştir. Çalışmadan elde edilen bulgulara göre, finansal fiyat serilerinde ortaya çıkan volatilité kümelenmesi, değişen varyans, kaldıraç (leverage) etkisi, sivrilik (peakedness), EWMA ve GARCH benzeri daha gelişmiş modeller yardımıyla daha iyi modellenbildiği sonucu elde edilmiştir.

Yılmaz [11], Türk enerji piyasasının yapısını incelediği çalışmasında, elektrik iletim ve dağıtım stoklarının hesaplanmasını içeren bir portföye ilişkin olarak RMD belirlemek üzere Varyans-Kovaryans yönteminin etkinliğini analiz etmiştir. Çalışmada, portföyün volatilitésinin belirlenmesinde Varyans-Kovaryans yöntemi ve Üstel Ağırlıklı Hareketli Ortalama (EWMA) yöntemi kullanılmıştır.

Sahi ve Pahuja [12], geleneksel yöntemleri kullanarak, RMD yöntemlerini karşılaştırdıkları çalışmalarında, performans ölçütleri olarak Sharpe

oranı, Treynor oranı, Jensen alfa kullanılmıştır. RMD yöntemleri olarak, tarihi simülasyon yöntemi ile risk ölçümünde normal değerden yararlanılmıştır. Çalışmada, Treynor oranı ve Jensen alfa kullanılan sonuçların farklılık gösterdiği ve Sharpe oranı ile Normal RMD için belirlenen değer aynı olduğu belirlenmiştir.

Huang [13], ARMA süreci, asimetrik oynaklık modeli (GJR-GARCH) ve Çarpık Genel Hata Dağılımını (SGED) birleştirmeye yönelik yeni bir parametrik model önermiştir. Önerilen yeni model, ARMA (1,1) -GJRGARCH (1,1) -SGED modelidir. Çalışmada incelenen dört piyasaya ilişkin olarak, daha doğru risk ölçümünün sağlandığı ve daha gelişmiş bir yaklaşım olduğu ifade edilmiştir. Önerilen yeni model aşağıda belirtilen yönleri nedeniyle yeni bir yöntemdir:

- i. Bir ARMA (1,1) modeli kullanılarak otokorelasyon belirlenmektedir.
- ii. Bir gün vadeli volatilitiyi tahmin etmede GJR-GARCH (1,1) kullanılmaktadır ve getirilerde kaldıraç etkisi belirlenebilmektedir.
- iii. Seçilen piyasaların günlük getirilerine ilişkin ağır kuyruklar (heavy tails) modellenmek üzere eğri bir ağır kuyruk dağılımı, Çarpık Genel Hata Dağılımı kullanılmaktadır.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar incelendiğinde, Normal Dağılıma dayanan yöntemlerinin ve Tarihsel Simülasyon yönteminin, genellikle RMD ve Beklenen Tahmini yeterince dikkate almadığı söylenebilir. Ayrıca, ağır kuyruklu dağılımlar ve asimetrik volatilité modellerinin kullanıldığı parametrik modeller, RMD ve Beklenen Kestirim değerini tahmin etmede daha doğru sonuç verdiği vurgulanmıştır. Genel olarak, çalışmada önerilen (ARMA (1,1) -GJR-GARCH (1,1) -SGED) modeli, RMD'yi aşan tek model olması nedeniyle, dört piyasanın tamamına ilişkin olarak, istenen güven aralığında, en riskli değer risk değerleri olduğu sonucu elde edilmiştir.

Avşarlıgil vd. [14], Varyans-Kovaryans, Tarihsel Simülasyon ve EWMA gibi Riske Maruz Değer hesaplama yöntemlerini kullanmışlardır. Uygulamada, Borsa İstanbul'da işlem gören spor kulüplerine ait pay senetlerinden oluşturulan sanal iki portföy incelenmiştir. Çalışmada, Tarihi Simülasyon yönteminin en düşük tahmini verdiği belirlenmiştir. Ancak, bu yöntemin geriye dönük testler sonucunda etkinliğinin düşük olduğu sonucu elde edilmiştir. Geriye dönük test sonuçları incelendiğinde ise, en yüksek verimlilik Varyans-Kovaryans yöntemiyle elde edildiği ifade edilmiştir. Çalışmadan sabit varyanslılık ve normal dağılımlı olma varsayımı altında en etkili tahminin Varyans-Kovaryans yöntemi ile elde edildiği sonucu da elde edilmiştir.

Abdrashev [15], RMD ile İslami ve geleneksel bankaların hisse senetlerinin oynaklığını

hesaplamıştır. Yapılan analizde, çeşitlilik açısından hem İslami hem de geleneksel bankalardaki yatırımcıların portföylerinin önemli ölçüde farklılık içermemekte ve farklı finansal modeller için hisse senedini etkileyen faktörlerin birbirilerine oldukça benzediğini belirtmiştir.

Handika ve Triandaru [16], en iyi RMD tahminin belirlemek üzere istatistiksel kriterleri kullanmışlar ve en iyi deneysel performansı gerçekleştirmeye çalışmışlardır. Yapılan çalışmada, RMD, GARCH (p, q) tahminini elde etmede p ve q değişkenleri kullanılmış ve hem satıcı hem de alıcı getirisine ilişkin testle belirlenmiştir. Ayrıca, Avustralya için, güven düzeyleri farklı olarak alınmış ve farklı örnekleme dönemi ele alınmış ve birbiriyle bağlantılı enerji piyasalarının oluşturduğu dört bölge kullanılmıştır. RMD yaklaşımının kullanılmasıyla, GARCH (p, q) modelinin en iyi model olduğu sonucu elde edilmiştir. Ayrıca, günlük verilerden oluşan seriler için GARCH (p, q) modelinin uygun olduğu sonucu da doğrulanmıştır.

Rankovic vd. [17], gerçek portföy oluşturarak RMD portföyünün en iyi değerini belirlemek üzere, GARCH oynaklık modelini önermişlerdir. Optimizasyon, (NSGA-II) Baskın Sıralama Genetik Algoritma kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ABD hisse senetlerinden seçilen 40 hisse senedi incelenmiş ve ortalama-çok değişkenli GARCH ve tarihi RMD modelleri karşılaştırılmış ve ortalama RMD'nin üstün olduğu belirlenmiştir. Düşük ve yüksek her iki oynaklığa sahip örneklemler için de geçerli olduğuna ulaşılmıştır.

Bu çalışmada, Türkiye'de Borsa İstanbul'da işlem gören bazı şirketlerin verilerine volatilité tahmin modellerini uygulanması ve söz konusu şirketlere ilişkin en uygun modelin oluşturulmaya çalışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Riske Maruz Değer

Risk, beklenen ile gerçekleşen değer arasındaki olumsuz (aleyhte) sapmalar olarak anlaşılmaktadır [18].

Risk, finansal veya ekonomik açıdan değerlendirilirse, bir belirsizlik durumu ya da belirsizliğin ortaya çıkardığı sonuçlar olarak ifade edilebilir.

Bir başka tanıma göre risk, karar/planlama ortamında sonuçların kestirilememesini ifade eder ve olasılık olarak tanımlanmaktadır [19].

Risk altındaki bir değeri belirtmek için;

i. Olasın bir kaybın hesaplanması gereken süre (bir gün, iki hafta, üç ay gibi) tanımlanmalıdır (Buna Riske Maruz Değer Ufku denir),

ii. Meydana gelen olayın olası kaybının miktarı tanımlanmalı,

iii. Muhtemel kaybın yapıldığı para birimi belirtilmelidir [20].

Literatürde çeşitli risk türleri vardır. Bunlardan bazıları finansal risk ve finansal olmayan risk; sistematik risk ve sistematik olmayan risk; kontrol edilebilir risk ve kontrol edilemeyen risk ve son olarak statik ve dinamik risk olarak ifade edilmektedir[1].

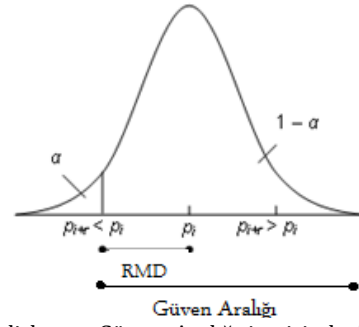
Sistematik risk kontrol altında tutulamayan olayları belirlemek üzere kullanılmaktadır. Bu tür riskler önceden bilinemez, çeşitlendirilemez ve tamamıyla önlenemezler. Sistematik olmayan risk, finansal sistemin bütününe etkileyip, belirli bir sektöre ve/ya şirkete etkilemektedir. Bu risklere müdahale etme imkanı vardır. Sistematik olmayan riski azaltmanın bir yolu portföyü çeşitlendirilmesidir. Sistematik risk ile sistematik olmayan risk, toplam riski oluşturmaktadır [21].

Dünyada bankalar diğer finansal kurumlar döviz kuru riskini ölçmek için RMD i 1990'ların ortasından itibaren kullanmaya başlamışlardır [22].

Bilgi teknolojilerinin hızlı gelişmesi, finansal araçların çeşitlilik kazanması ve işlem boyutlarının artmasıyla piyasalarda karşılaşılan risklerin türü ve boyutları da değişmiştir. Finansal kurumların oldukça kırılgan şartlarda faaliyetlerini sürdürmeleri için, ortaya çıkabilecek risklerin doğru ve kapsamlı bir şekilde ölçebilecek yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır [23].

Finansal piyasalar, yapısının sürekli gelişmesi nedeniyle, ortaya çıkabilecek riskin algılanması ve yönetilmesi karmaşıklaşmıştır. Bretton Woods sisteminin çöküşü ve son 20 yılda meydana gelen büyük finansal iflaslar riskin ölçülmesinin ne kadar önemli olduğunu göstermiştir. Bundan dolayı, riski ölçmek ve bunu sayısal olarak belirtmek de önem kazanmıştır. RMD bu arayışlara yönelik önemli bir araç haline gelmiştir. Bu yöntem, katlanılabilecek riski tek bir sayı ile ifade etmektedir ve finansal piyasalarında faaliyet gösteren finansal şirketler ile denetim-gözetim kurumları tarafından oldukça benimsenmiştir. İstatistiksel temel olan bu yöntemde, belirlenen bir zaman aralığı ve bir olasılıkla oluşabilecek kayıp, hesaplanan değeri aşmayacaktır [10].

RMD, koşullu ortalama için belirlenen güven aralığının alt sınırı olarak tanımlanmaktadır. "Bir günde yaşanabilecek en kötü senaryo" olarak da ifade edilmektedir [24]. Riske Maruz Değer, ortaya çıkabilecek portföy kayıplarına ilişkin basit bir istatistiksel bir ölçü olarak da tanımlanmaktadır. RMD, "normal" piyasa hareketleriyle oluşan kayıpların bir ölçüsüdür [25]. RMD, istenen bir güven aralığı ve belirli bir elde tutma süresinde bir portföyün kaybedebileceği en büyük değer olarak tanımlanabilir [5].



Şekil 1. Belirlenen Güven Aralığı içerisinde RMD 'in yeri [18].

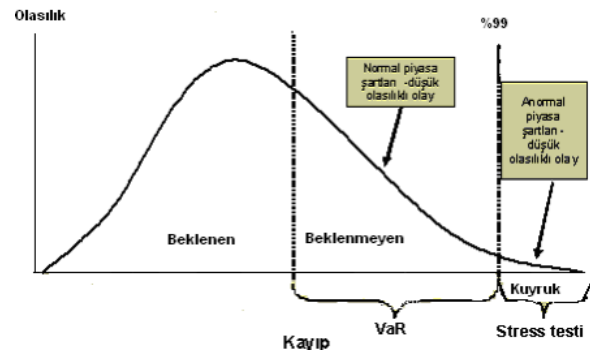
Önemli bir diğer nokta, "Korelasyon (ilişki) katsayısı" dır. Korelasyon, incelenen iki değişken arasındaki aynı yönlü ya da zıt yönlü ilişki olarak tanımlanır. RMD hesaplanırken, muhtemel risk faktörleri arasındaki ilişki katsayısından yararlanılmaktadır [18].

2.2 Riske Maruz Değer'in Matematiksel Tanımı

RMD, piyasa riskini belirlemek üzere kullanılan ölçüdür. Finansal kuruluşlar, piyasa riski ve diğer risk türlerini tahmin etmekte ve böylece meydana gelebilecek risklere ilişkin önlem almaktadırlar. RMD, piyasada yaşanan normal dalgalanmalarla, bir portföyde ortaya çıkabilecek zararın riskini belirlemeye çalışmaktadır. RMD'nin en yaygın tanımlarından biri aşağıdaki gibi yapılmıştır [27]: "RMD, belirli bir güven seviyesinde, bir hedef ufukta ortaya çıkabilecek en kötü kaybı ifade etmektedir" Bundan dolayı RMD, öngörülen kar/ zarar dağılımının düşük miktarını açıklamaktadır. Geçmiş dönemi içeren örneklem büyüklüğünün kullanılmasıyla, RMD'den büyük olan kayıplar sadece 1-α güven düzeyinde ortaya çıkmaktadır. Bu durum, Eşitlik 1'deki gibi ifade edilebilir [28]:

$$RMD(\alpha) = \min\{x | F(x) \geq \alpha\} \quad (1)$$

Burada; F (x), kar ve zarar üzerinde birikimli olasılık fonksiyonudur. RMD'nin grafiksel gösterimi Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Riske Maruz Değer [29].

Riske Maruz Değer modelleri, bankaların taşıdığı riskleri ölçmede ve bu risklere karşılık bulundurulması gerekli olan sermaye tutarının

belirlenmesinde çok daha doğru sonuçlar sunmaktadır. Ayrıca uygulama koşullarında uyulması gereken standartlar olması nedeniyle kurumlar ya da bankaların karşılaştırılmaları daha güvenilirdir. Bankalar Komitesi tarafından belirlenen koşullara göre RMD'yi %99 güven aralığı ve günlük veriler için veri seti en az 250 iş gününe ait olmalı ve elde tutma süresi de en az 10 gün olması gerekmektedir.

RMD yaklaşımının hesaplanma süreci aşamaları aşağıda sıralanmıştır:

- i. Piyasa fiyatı yardımıyla portföyler değerlendirilir,
- ii. Risk faktörlerinin değişkenliğin ölçülür ve elde tutma süresinin belirlenir,
- iii. Güven aralığı belirlenir ve veriler kullanılarak oluşabilecek en yüksek kayıp tutarları hesaplanır,
- iv. Sonuçlar raporlanır [23].

Riske Maruz Değer yöntemi aşağıdaki şekilde sıralanabilir [30]:

- 1) RMD, sadece "normal" piyasa koşullarında ortaya çıkabilecek zararlar bir miktar güven seviyesi ile sağlamaktadır. Başka bir anlatımla, RMD, %95 olasılıkla karşılaşılabilecek en kötü durumu ifade etmektedir. RMD, aşırı olarak değerlendirilebilecek şartlarda mutlak olası kayıplara yönelik bir tahmin vermez.
- 2) RMD alt katkı sağlamadığından tutarlı bir risk ölçümü değildir. Alt katkı sağlamayan bir risk ölçümü, yapılan portföy çeşitlendirmesinin iyi bir seçenek olmadığını ileri sürer. Bunun nedeni, portföy riski, bireysel varlıklara ilişkin risklerin toplamından daha büyüktür.
- 3) RMD'de elde tutma süresi boyunca portföy pozisyonlarının değişmediği varsayılmaktadır. Bundan dolayı, 1 günlük RMD belirlemek için, zamanın karekökünün kullanılmasıyla, bir çoklu-gün RMD ayarlanması, portföy pozisyonlarındaki ortaya çıkan değişimler için uygun değildir. Bu durum da, piyasa koşullarında ortaya çıkacak değişmeye cevap olarak alım-satım zamanının değişebilme ihtimalini dikkate almamaktadır.
- 4) RMD modelleri tarihsel verilere dayanmaktadır. Bu nedenle yakın geçmiş, gelecekteki rassallığa ilişkin iyi bir yansıması olduğu varsayılmaktadır.

2.2. Riske Maruz Değer Çeşitleri

Riske Maruz Değer, hemen hemen tüm finansal kurumlar tarafından günlük risk ölçümünde kullanılmaktadır. Genel olarak üç şekilde ele alınmaktadır.

2.2.1 Göreceli Riskteki Değer (Relative Value at Risk)

Göreceli Riskteki Değer; riski, önceden belirlenmiş bir portföyün başarısı nispetinde ölçmektedir. Bu durum yatırımı yönetenler de dahil olmak üzere birçok kurumsal yatırımcıyı da ilgilendirmektedir. Bunun nedeni, yatırım araçlarının performanslarının hedeflenen bir portföyle karşılaştırılmasıdır [31].

2.2.2. Marjinal Riskteki Değer

RMD belirlenirken, bir portföyün pozisyon değerlerinin değişmediği varsayımı yapılmaktadır. Ancak, yatırımcılar ellerinde olan portföylerin RMD tutarlarını ve portföylerinde yer alan yatırım araçlarına ilişkin belirlenen ağırlıkları değiştirebilmektedir. Ayrıca, portföylerine yeni yatırım araçlarının da eklenmesi mümkündür. Başka bir anlatımla, Marjinal Riske Maruz (Marginal Value at Risk) Değer Yöntemi, portföyde yer alan yatırım araçlarının ağırlıklarının değiştirilmesi ya da çeşitlendirilmesi durumunda, portföye ilişkin Riske Maruz Değerinde oluşan değişme belirlenebilmektedir. Denetim riskini ortadan kaldırmak ve getirileri artırmak üzere Marjinal Riske Maruz Değer yöntemi standart araçlardan biri haline gelmiştir [8].

2.2.3. Farksal Riskteki Değer

Farksal Riskteki Değer (Differential Value at Risk), Marjinal Riskteki Değer kavramı ile yakından ilgilidir. Bir pozisyonu tamamen ortadan kaldıran ve risk portföyünde meydana gelen farkları ölçen Marjinal Riskteki Değer'dir. Pozisyonun portföy içindeki ağırlığını dikkate alınmasını ve oluşan tüm küçük değişikliklerin etkisini ölçülmesi Farksal Riskteki Değer ile yapılmaktadır[31].

2.3 Riske Maruz Değer Hesaplamasında Kullanılan Parametreler

RMD analizinde en çok dikkat edilmesi gerekli unsur risk faktörüdür. Risk faktörü, ortaya çıkabilecek değişme olasılıklarını belirler ve değişim oranını açıklar. Risk faktöründeki oluşabilecek değişmelerin seçilmesinde etkili olan unsurlar; risk dönemi olarak ifade edilen elde tutma süresi, örneklem dönemi, istenen güven düzeyi ve volatilitedir [7].

2.3.1 Elde Tutma Süresi

Elde tutma süresi (Holding Period), bir yatırımcının yapmış olduğu yatırımın elde tutulması süresi ya da bir teminatın satın alınması ve satılması arasında geçen süredir. Uzun dönemde elde tutma süresi, finansal bir varlığın satın alındığı ve satıldığı zaman arasında geçen süredir. Opsiyon pozisyonunda kısa

elde tutma süresi, bir yatırımcının menkul kıymetleri geri alması ile kısa pozisyonu kapatmak için borç aldığı kişiye teslim etmesi arasındaki süredir. Yatırımın elde tutma süresi, sermaye kazanç veya kayıplarının vergilendirilmesinde kullanılmaktadır. Bir yıl ya da daha uzun bir süre uzun vadeli bir tutma süresini ifade etmektedir. Bir yıldan daha az süreli yatırımlar kısa vadeli olarak adlandırılır [32].

Elde tutma süresi, incelenen finansal varlığın nake çevrilebilme durumuna (likiditesine) göre değişim göstermektedir. Uluslararası Ödemeler Bankası (Bank of International Settlement (BIS)), 10 günlük sürenin elde tutma süresinin olarak belirlenmesini önermektedir. Türkiye'de ise Bankacılık Düzenleme ve Denetleme Kurumu (BDDK) hazırladığı tebliğe göre (Kasım 2006 tarih ve 26335 sayılı resmi gazetede yayımlanan); bankaların % 99 güven aralığını ve elde tutma süresi olarak en az 10 iş günü almasını öngörmektedir. RMD hesaplarırken, elde tutma süresi zamanın karekökü olarak tanımlanır ve aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır [33]:

Elde tutma süresi 1 gün olursa : $\sqrt{1} = 1$
 Elde tutma süresi 10 gün olursa : $\sqrt{10} = 3,162278$
 Elde tutma süresi 252 gün olursa : $\sqrt{252} = 15,87451$
 şeklinde belirlenmektedir.

2.3.2. Örnekleme Periyodu

RMD hesaplanmasında dikkate alınan dönem, zamanla fiyat değişimlerinin olabileceği ve oluşacak volatilitenin ve korelasyonun hesaplanabileceği gözlem dönemidir (Sampling Period). BASEL komitesi bir yıllık gözlem döneminin seçilmesini önermektedir. Gözlem döneminin oldukça kısa seçilmesi nedeniyle, risk ölçüm sonuçlarının fiyatlarda meydana gelen değişmeye karşı oldukça duyarlı olacaktır [33].

2.3.3 Güven Aralığı

Güven aralığı (Confidence Interval), RMD yöntemini uygularken, yapılan hesaplamaların güvenini vermektedir. Güven düzeyi konusunda BASEL Komitesi %99 güven düzeyinin ve tek yönlü güven aralığının kullanılmasını önermektedir. Güven düzeyinin yüksek olması ile RMD de o derece yüksek bir olacaktır. BDDK, güven düzeyinin %99 olarak alınmasıyla, riskin ölçülmesini benimsemiştir. Bu güven aralığının değeri belirlenirken, standart normal dağılım tablosundan yararlanılmaktadır (z: standart normal dağılım tablo değeri olup; %95 güven düzeyi için 1,65 ve %99 güven düzeyinde 2,33 değerini almaktadır [33].

2.3.4. Volatilitenin

Volatilitenin, belirli bir zaman biriminde bir tek varlık ya da portföyün sağladığı getirilerin standart sapmasıdır. Risk yönetimi araçları açısından günlük dalgalanmalar esas alınmaktadır. RMD ile riskin

ölçülmesinde volatilitenin en önemli unsur olduğu belirtilmektedir. Günlük dalgalanma hesaplandıktan sonra, yıllık için başta olmak üzere diğer zaman dilimleri için de volatilitenin hesaplanması mümkündür [37].

Risk yönetimini değerlendirmek ve genel olarak portföyü yönetmek için de Volatilitenin kullanılmaktadır. Finansal kuruluşlar açısından yönetilen varlıkların volatilitesinin mevcut değerinin bilinmesi kadar, gelecekteki değerlerinin ne olacağını tahmin edilebilmesi oldukça önemlidir. Volatilitenin tahmin edilmesi, opsiyon ticareti ve portföy yönetimini ilgilendiren kurumlar için bir hayli önemlidir [47].

Portföy risk faktörlerinin değişkenliği, portföy volatilitesi ile ölçülmektedir. Hesaplamalar yapılırken, günlük oransal fiyat değişimlerine ilişkin yıllık standart sapmaları dikkate alınmaktadır. Portföy gelirlerine ilişkin volatilitenin değeri, portföyün risk faktörleri arasında olan varyans ve kovaryansa ve bir varlığın risk faktörlerine karşı duyarlıdır. Volatilitenin hesaplamada farklı yöntemler söz konusudur [7].

Elde tutulan pozisyon sayısı T için RMD değeri Eşitlik 2'deki gibi belirlenmektedir [34]:

$$RMD = \text{Portföy Değeri} \times \sigma_p \times \sqrt{t} \times \alpha \quad (2)$$

Burada;
 σ_p : Portföyün volatilitesi (standart sapma)
 t: Elde tutma süresi
 α : Güven aralığı (tek yönlü z istatistiği)'dir.

RMD tahminini belirlemede volatilitenin modellemede, Engle (1982) tarafından geliştirilen, Auto Regressive Conditional Heteroscedasticity (ARCH) modeli kullanılmaktadır. Bu modeller daha sonra Bollerslev (1986) ve Taylor (1986) tarafından geliştirilmiştir. ARCH modelleri, oynaklık kümelenmesinin nasıl olduğunu belirlemektedir. Portföyler bakımından, risk yönetimi çok değişkenli GARCH modellerinin kullanılmasını gerektirmektedir. Ancak, risk ölçümü için bir araç olarak tek değişkenli modeller kullanılmakta ve daha doğru volatilitenin tahminleri vermektedir [35].

2.4. Riske Maruz Değerin Kullanım Alanları

Riske Maruz Değer'in kullanıldığı alanlar aşağıda verilmiştir [36]:

- 1) Normal dağılım göstermeyen getirilere ilişkin bir ölçü olarak,
- 2) Yüksek güven düzeyi ile tahminlerde ölçüt olarak,
- 3) Toplam risk ölçütü olarak,
- 4) Stres testi için,
- 5) Finansal kurumlar açısından uygun bulunan risk ölçütü olarak,
- 6) Basel Anlaşmalarında yer verilen düzenleme için bir araç olarak.

2.5. Riske Maruz Değer Modelinin Avantajı ve Dezavantajları

RMD'nin en önemli avantajı, yöntemin sade ve uygulanmasının kolay olmasıdır. Yöneticiler veya diğer kişiler, teknik bilgiye sahip olmadan da, riskleri kolayca anlayabilir ve yorumlayabilir. Ayrıca, RMD portföyünde yer alan bireysel varlıklara odaklanmak zorunda değildir ve bir portföy için net bir sonuç verebilmektedir.

Buna karşılık RMD'nin dezavantajı, tarihsel simülasyon yöntemi dışında tüm RMD yöntemlerinin normal dağılım varsayımına dayanmasıdır. Ancak, iade normal olarak dağıtılmamakta ve piyasada çok fazla etkili olay söz konusudur. Meydana gelen olağanüstü durumlar, risklerin küçümsemesine veya hafife alınmasına neden olmaktadır [37].

2.6. Riske Maruz Değer Yaklaşımları

RMD'nin gerçekte hesaplanması konusunda bir tartışma sözkonusudur. 1990'ların ilk yıllarından bu yana üç ana yöntem ileri sürülmüştür. Bunlar:

- i. Varyans-Kovaryans yöntemi (Parametrik yöntem)
- ii. Tarihsel Simülasyon yöntemi
- iii. Monte Carlo Simülasyonudur.

Tarihsel Simülasyon yöntemi ile Monte Carlo Simülasyonu parametrik olmayan yöntemlerdir.

Bu yöntemlerin her birinin güçlü ve zayıf yönleri vardır. Hangi yöntemin en iyi olduğu hakkında bir fikir birliğine ulaşılamamasının nedeni, RMD metodunun amacına ilişkin konularda meydana gelen farklılıklardır. Yöntemin seçilmesinde, incelenecek varlıkların sayısı ile türü ve RMD'nin gerçekleştirilmesi gereken hedef önemli rol oynamaktadır. Risk yöneticisi, her bir bireysel duruma ilişkin var olan çeşitli yöntemler arasındaki dengeleri gözetmekte ve ortaya çıkan durumları karşılaştırmaktadır [28].

Parametrik yöntemler, varlık getiri verilerinin dağılımının normal olduğunu varsayar ve bu varsayım ile bir güven düzeyi belirlemektedir. Parametrik olmayan yöntemler varlık getirilerinin dağılımıyla ilgili olarak herhangi bir varsayım dayandırmamaktadır [8].

RMD'nin geniş kullanım alanı olmasının nedeni olarak tüm portföy riskini tek bir sayı ile ifade etmek şeklinde vurgulanmaktadır [38].

Yapılan çalışmalarda yaygın şekilde kullanılan üç farklı yaklaşım izleyen alt kesimlerde sunulmuştur. Bu yaklaşımlar ile belirlenen RMD değerlerini etkileyen avantaj ve dezavantajlar vardır. Yaklaşımların varsayımları getirilerin özellikleri ile farklı şekillerdedir [39].

2.6.1. Varyans Kovaryans Yöntemi

J.P Morgan tarafından popüler hale getirilen Varyans-Kovaryans (delta-normal) modelinin varsayımı, piyasa değişkenlerine ilişkin günlük geometrik getiri değerlerinin ortalaması sıfır olan normal dağıldığıdır. Geçmiş dönem değerleri, ortalamaları, standart sapmaları, korelasyonları belirlemede kullanılmaktadır [40]. yöntemde zaman serisinin geçmiş dönem verileri kullanılır ve portföyün getirilerine ilişkin volatiliteler ve korelasyonlar hesaplanmaktadır. Bir portföy için RMD hesaplanmasında kullanılan formül Eşitlik 3'de verilmiştir.

$$RMD_p = \sqrt{V * \rho * V^T} \quad (3)$$

formülü ile hesaplanmaktadır.

ρ : Korelasyon matrisi

Eşitlik 3'te yer alan V vektörü Eşitlik 4'te belirtilmiştir:

$$V = \begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \\ \vdots \\ V_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P_1 \cdot \sigma_1 \cdot Z_\alpha \\ P_2 \cdot \sigma_2 \cdot Z_\alpha \\ \vdots \\ P_N \cdot \sigma_N \cdot Z_\alpha \end{bmatrix} \quad (4)$$

Bu V vektörü, ρ korelasyon matrisi ile çarpılır ve portföyün RMD'si Eşitlik 5'de gösterildiği şekilde bulunur [41].

$$RMD_p = \left\{ [V_1 \ V_2 \ \dots \ V_N] \begin{bmatrix} 1 & \rho_{12} & \dots & \rho_{1n} \\ \rho_{21} & 1 & \dots & \rho_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \rho_{N1} & \rho_{N2} & \dots & 1 \end{bmatrix} \right\}^{1/2} \quad (5)$$

Yöntemin uygulanabilmesi için; her bir risk faktörüne ait volatilitenin ve risk faktörlerinin arasındaki korelasyonun bilinmesi gerekmektedir. JP Morgan tarafından geliştirilen Risk Ölçümü (RiskMetrics) Varyans-Kovaryans modelini kullanmaktadır ve portföy karlılığının normal dağıldığı varsayımı vardır. Bu ölçüm, portföyün değerinde oluşacak değişiklikler logaritmik fiyat değişiklikleri şeklinde gerçekleştirilmektedir [7].

2.6.2. Tarihi Simülasyon Yöntemi

Tarihsel simülasyon, RMD tahmininde en çok kullanılan yöntemdir. Bu yaklaşım, portföy dağılımı hakkında herhangi bir varsayım dayandırmamaktadır. Bu nedenle, RMD hesaplama işlemlerini oldukça kolay hale getirmektedir [42]. Tarihsel simülasyon yönteminde varyans- kovaryans hesaplaması yapılmamaktadır. Bundan dolayı, doğrusal /ya da doğrusal olmayan varlık getirilerini

belirlenmesinde bu yöntem kullanılmaktadır. Tarihsel simülasyon yönteminde, geçmiş dönem verileri kullanılarak, çeşitli senaryolar oluşturulmaktadır. Daha sonra, belirlenen güven düzeyinde en düşük getiriyi belirlemede düzenli bir tarihsel portföy getiri serisi oluşturulmaktadır. Bu yöntemde, ilk olarak oluşturulan portföyde yer alan her bir varlığın geçmiş dönem getirisi belirlenir. Daha sonra portföyün getirisini belirlemek için portföydeki her bir aktifin getirisi portföydeki ağırlığa göre çarpılır. Ardından portföy getiri serisi en düşük değerden en yüksek değere göre sıralanır. Böylece, her getiriye ilişkin yüzdelik seri oluşturulur. Tüm bu işlemlerden sonra, güven düzeyine karşılık olan yüzde değer, bu yüzdeye karşılık gelen getiri değeri de, RMD olarak belirlenir [37].

Tarihsel Simülasyon yöntemi, parametre dışı Riske Maruz Değer şeklinde de adlandırılmaktadır. Bu yöntem, Monte Carlo Simülasyon yönteminin daha basit hale getirilmiş bir şeklidir ve doğrusal ya da doğrusal olmayan bütün araçlara uygulanmaktadır. Tarihi simülasyon yönteminde, geçmiş 252 güne ilişkin varlık getirileri zaman serisine, mevcut portföy ağırlıkları uygulanmaktadır. Buna göre model Eşitlik 6'da verilmiştir:

$$R_{p,k} = \sum_{i=1}^N w_{i,t} R_{i,t} \quad (6)$$

k: (1, 2, ... , t),

w: portföy içinde yer alan risk faktörlerinin günümüzdeki ağırlıkları,

R: getiri değişimlerini göstermektedir.

Portföyün güncel ağırlık katsayıları dikkate alınarak t zamanı getirisinde oluşan değişimler ile, olası portföyler hesaplanmaktadır. Bunun sonucunda da %95 veya %99 güven düzeyinde RMD sonuçları elde edilmektedir [33].

2.6.3 Monte Carlo Simülasyonu Yöntemi

Monte Carlo simülasyon yöntemi, yarı-parametrik bir yöntemdir. Bu yöntem ile tarihsel simülasyon yöntemi arasında bazı benzerlikler vardır. Ancak, iki yöntemle ilişkin temel farklılık, Monte-Carlo simülasyon yönteminde piyasa faktörlerinde çok sayıda (binlerce-onbinlerce) varsayımsal değişimleri oluşturmak için rasgele sayı üretici kullanılmaktadır.

Bu üreticiler daha sonra da mevcut portföy üzerinde çok sayıda varsayımsal portföyün kâr ya da zararı ve gerçekten oluşturulan portföyün kâr ya da zararın dağılımını belirlemek için kullanılır. Son olarak, risk altındaki değer bu dağılım yardımıyla belirlenmektedir [25]. Monte Carlo modelleri esnekler. Örneğin, bağımlılığın modellenmesinde bir kopyadan yararlanılabilir. Böylece, her türlü marjinal risk faktörü getirisinin dağılımı oluşturulabilmektedir [43].

2.6.4. Yöntemlerin Karşılaştırılması

RMD yöntemleri, opsiyon riskleri ve opsiyona benzer araçlar, uygulamanın kolaylığı, sonucun açıklamasının kolay olması, varsayımlarda ortaya çıkan değişmelerin etkisinin analiz edilmesindeki esneklik ve sonuçların güvenilirliği bakımından farklılıklar göstermektedir. Risk yöneticisinin en önemli gördüğü boyut ile en iyi seçim yapılmaktadır. Kısa dönem için seçenekleri dikkate almadan portföyler değerlendiriliyorsa, varyans-kovaryans matrisi yöntemi, oldukça iyi sonuçlar vermektedir. RMD, istikrarlı ve önemli tarihsel verilerden oluşan bir risk kaynağı için hesaplanıyorsa, sağladığı tahmin açınsınan, tarihsel simülasyon yöntemi daha iyi sonuçlar sunmaktadır.

Monte Carlo Simülasyonu yönteminde geçmiş verilere dayalı bir dağıtım uygulanarak, gelecekteki getiri değerleri tahmin edilir. Ancak parametrik yöntemin aksine, Monte Carlo simülasyonu normal dağılım varsayımında bulunmamaktadır. Bunun nedeni, tarihsel verilerin dağılımı yaklaşık olarak belirlemede birkaç kez rassal örneklem alınmaktadır. Bununla birlikte, bu rassal örnekleme, yoğun bir hesaplama yapmaya neden olur ve bundan dolayı, gerçek zamanlı bir uygulama yapmak zorlaşmaktadır.

Tarihsel verilerin durağanlık koşulunu sağlamaması ve normallik varsayımının sorgulanabilir olmasından dolayı, Monte Carlo simülasyonları uzun süreler boyunca doğrusal olmayan portföyler için en genel hesaplamada en iyi sonuçları vermektedir [44].

Yukarıda sözü edilen üç yöntemin karşılaştırılması Tablo 1'de verilmiştir [45].

Buna göre;

- Hesaplama hızı ve risk yoğunluklarını belirlemede Parametrik RMD yöntemi (PRMD) daha güçlüdür ve doğrusal olmayan enstrümanlara daha zayıf uygunluk sağlamaktadır.
- Monte Carlo ve Tarihi Simülasyon modelleri doğrusal enstrümanlar üzerinde RMD'yi hesaplamada daha güçlüdür.
- Tarihi Simülasyon modeli normal dağılımlı olmayan verileri daha başarılı bir şekilde modelleyebilmektedir.

4. Bulgular

4.1. Uygulama

Çalışmanın uygulama bölümünde, Zorlu Enerji Elektrik Üretim A.Ş., (BİST 50 endeksi kapsamında), Ak Enerji Elektrik Üretim A.Ş. (BİST 100 endeksi kapsamında) ve Aksu Enerji ve Ticaret A.Ş. (Borsa İstanbul'da işlem gören şirketler arasında) için 2008-

Tablo 1. Riske Maruz Değer yöntemlerinin karşılaştırılması

	Varyans-Kovaryans	Tarihi Simülasyon	Monte Carlo Simülasyonu
Hesaplama Kolaylığı	Yüksek	Yüksek	Düşük
Uygulama Kolaylığı	Yüksek	Yüksek	Düşük
Üst Düzeye Raporlanabilirlik	Düşük	Yüksek	Düşük
Türev Ürünleri Ele Alma Biçimi	Düşük	Yüksek	Yüksek
Beklenmedik Olayları Dikkate Alma	Düşük	Düşük	Yüksek
Kısıtlar	Tamamı ile normal dağılım varsayımına dayanması Olağandışı piyasa hareketlerini kapsamaması	Geçmiş verilerin temininde zorluk yaşanması Kullanılan veri setinde olağandışı fiyat hareketlerinin olmamasından dolayı tüm olası hareketleri kapsamaması	Modelleme riskinin yüksek oluşu Karmaşık hesaplamalara yer verilmesi ve zor anlaşılır olması
Ürtünlükler	Doğrusal getirisi bulunan portföylerde yüksek başarı	Kavramsal olarak kolay ve anlaşılır olması Her türlü pozisyona uyulanması	Karmaşık ve doğrusal olmayan pozisyonların ele alınmasın-da başarı

Tablo 2. Enerji sektöründe yer alan üç şirketin 2008-2018/05 yılları arasındaki aylık verilerine ait tanımlayıcı istatistikleri

Şirket Adı	Minimum Değer	Maksimum Değer	Medyan	Standart Sapma	Ortalama	Çarpıklık	Basıklık	Jarque-Bera	p Değeri
AKENR	0.72	18.40	1.68	4.12	3.63	1.78	2.38	91.3552	0.000
AKSUE	1.75	13.53	5.7	2.95	6.36	0.61	-0.47	8.90246	0.011
ZOREN	0.26	5.95	1.7	1.08	2.09	1.58	2.39	77.5401	0.000

2018:05 dönemine ilişkin aylık kapanış fiyatları verileri analiz edilmiştir. Tanımlayıcı İstatistikleri Tablo 2'de vermiştir. Verilerin analizinde Eviews 8.0 ve Minitab 17 paket programlarından yararlanılmıştır.

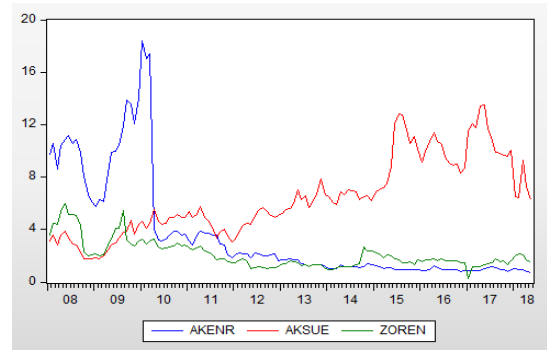
Tablo 2 incelenecek olursa, incelenen şirketler arasında en küçük değer Zorlu Enerji için hesaplanmıştır. En yüksek değer ise Ak Enerji'ye ait olduğu görülmektedir. Ak Enerji'de medyan değerinin 1.63 (medyan, en küçük değere çok yakındır) olduğu ve bu nedenle incelenen dönem içerisinde genellikle düşük değerlerin gözlemlendiği sonucu ortaya çıkmaktadır. Aksu Enerji için medyanın değeri 5.7'dir ve bu değer aritmetik ortalamaya yakın bir değerdir. Zorlu Enerji için ise medyanın değeri 1.7'dir. Ak Enerji'de olduğu gibi medyan değerinin en büyük değerden uzak ve en küçük değere yakın olduğu görülmektedir. Aritmetik Ortalama değerinin en yüksek olduğu şirket Aksu Enerji'dir. Düşük olması beklenen standart sapma Ak Enerji için diğer şirketlere kıyasla, yüksektir.

Çarpıklık değerleri incelenecek olursa, üç şirket verilerine ilişkin çarpıklık katsayısı değerinin sıfırdan büyük olması nedeniyle, verilerin pozitif çarpık olduğu ve dağılımın uzun sağ kuyruğa sahip olduğu ifade edilebilir. Ak Enerji ve Zorlu Enerji'nin çarpıklık katsayısı değerleri normal dağılımına göre biraz uzakken; Aksu Enerji'nin kapanış fiyatı verilerinin simetrisi normal dağılıma yakındır. Basıklık değerleri 3'ten küçük olduklarından, incelenen kapanış fiyatı serilerinin normal dağılımla karşılaştırıldığında, daha basık oldukları ifade edilebilir.

Verilerin normal dağılım gösterip göstermediğini belirlemek üzere Jarque-Bera test istatistiği kullanılmaktadır. Dağılımın Normal dağılım olduğunu ifade eden sıfır hipotezi altında, Jarque-Bera test

istatistiğinin dağılımı iki serbestlik dereceli χ^2 dağılımdır.

Sıfır hipotezi altında Jarque-Bera test istatistiğinin gözlenen değerden (mutlak değer) büyük olması olasılığı p değeridir. p olasılık değeri, alfa anlamlılık düzeyinden küçük olması durumunda sıfır hipotezi reddedilmektedir [46]. Analizde verilerin normal dağılımlı olup olmadığını test etmede kullanılan Jarque-Bera test istatistiğine ilişkin olasılık değerleri anlamlılık düzeyi olan 0.05'ten küçük olduğundan, sıfır hipotezi reddedilmektedir.

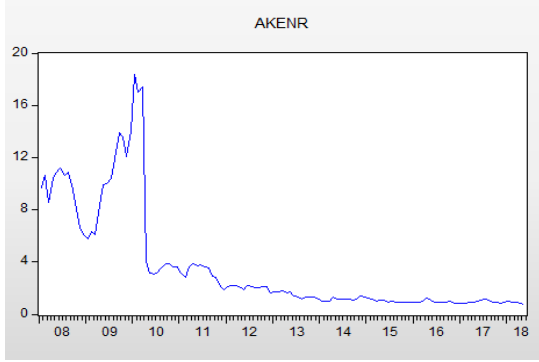
**Şekil 3.** Şirketlerin değişim grafiği

Üç firmaya ilişkin incelenen dönem içerisindeki değişimler incelenmiştir. İncelenen üç şirket için 2008 yılında ortaya çıkan ekonomik krizin etkileri açık bir şekilde görülmektedir. Bu üç şirket aynı sektör içerisinde yer almalarına rağmen, Ak Enerji ve Zorlu Enerji'ye ilişkin veriler, 2010 yılı ve sonrasında, birlikte azalma eğilimi göstermektedir. Aksu Enerjiye ilişkin veriler, incelenen dönemde artış göstermiştir.

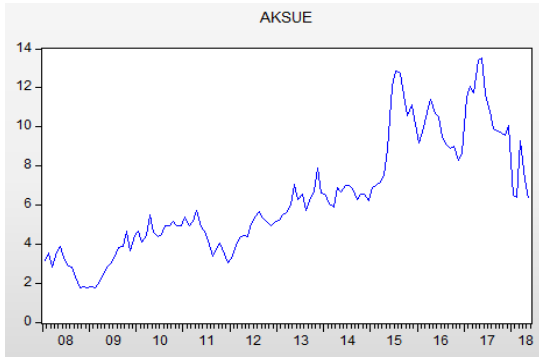
Ak Enerji'ye ilişkin, 2008-2018 yılları arasındaki değişim Şekil 4'te verilmiştir. Buna göre, 2008 yılında ortaya çıkan ekonomik krizin olumsuz etkisinin olduğu ve 2009-2010 döneminde kısa süreli de olsa

bir artışın meydana geldiği belirlenmiştir. 2010 yılından itibaren ise azalma görülmektedir.

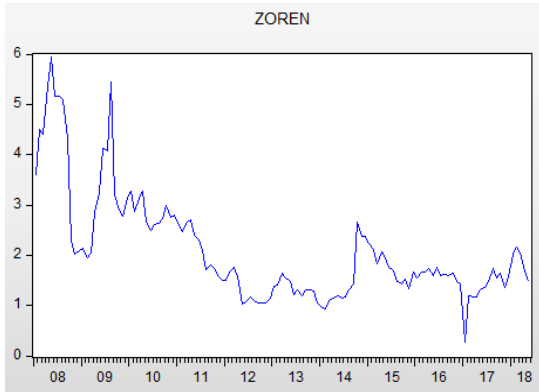
Aksu Enerjinin 2008-2018 yılları içerisindeki değişimi Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5, Aksu Enerji şirketine ilişkin veriler de 2008 krizinden olumsuz şekilde etkilenmiştir. Fiyatlarda ortaya çıkan kısa süreli düşüşler görülmesine karşın, seride genel olarak artan bir trende sahip olduğu söylenilebilir. Zorlu Enerji için grafik Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 4. AKENR grafiği



Şekil 5. AKSUE grafiği



Şekil 6. ZOREN grafiği

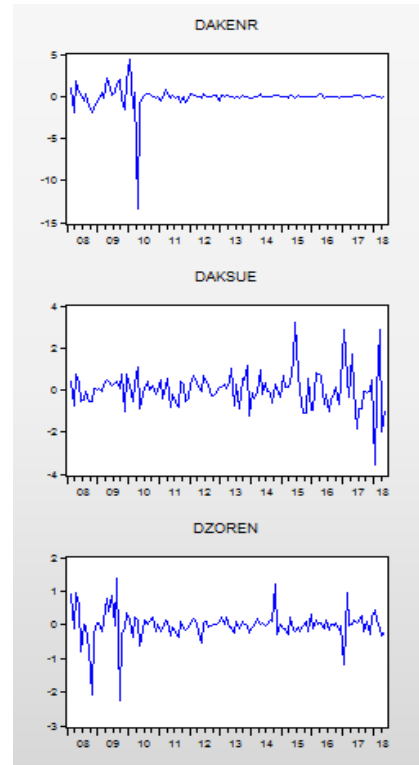
Zorlu Enerji de bir çok firmanın yaşadığı şekilde, 2008 krizinden olumsuz bir şekilde etkilenmiştir. 2010 yılına kadar artış görülse de sonrasında verilerin azalan bir trend gösterdiği ifade edilebilir.

AKENR, AKSUE ve ZOREN verilerine ilişkin durağanlığın olup olmadığını belirlemede yararlanılan birim kök testi sonuçları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. AKENR, AKSUE ve ZOREN verileri için Birim Kök Testi

Şirket Adı	ADF- Test İstatistiği: t değeri	p - değeri
AKENR	-2.127922	0.2342
AKSUE	-1.769264	0.3942
ZOREN	-2.455045	0.1291

Tablo 3 incelendiğinde, AKENR, AKSUE ve ZOREN için düzeyde verilerine yapılan birim kök testi sonuçlarına göre, "İncelenen zaman serisinde birim kök vardır (Seri durağan değildir)" şeklinde ifade edilen sıfır hipotezi kabul edilmektedir (olasılık değerleri 0,05'ten büyük olduğundan). Buradan; AKENR, AKSUE ve ZOREN'e ilişkin zaman serisi verileri için durağanlık koşulu sağlanmamaktadır. Serilerin birinci farkları alınarak elde edilen grafikler Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. Durağanlık sınaması

Şekil 7 incelendiğinde, Üç şirkete ilişkin veriler için birinci dereceden fark alınmasıyla durağanlığın sağlandığı görülmektedir. Birinci farklar serisi için yapılan birim kök testi sonuçları Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Birinci farkları alınmış AKENR, AKSUE ve ZOREN serisi için Birim Kök Testi sonuçları

Şirket Adı	ADF- Test İstatistiği: t değeri	p- değeri
Δ (AKENR)	-9.929843	<0,01
Δ (AKSUE)	-10.80613	<0,01
Δ (ZOREN)	-15.19390	<0,01

Tablo 4 incelendiğinde; üç şirkete ait veriler için de birinci farklar alınmasıyla, durağanlığın sağlandığı görülmektedir.

Tanımlayıcı istatistikler ile aylık getiri grafiğinin incelenmesiyle, artık terimlerde otoregresif koşullu değişen varyanslılık (ARCH) bulunmalıdır [40]. Serilerde, ARCH etkisinin görülüp görülmediğini belirlemede ARCH-LM testi kullanılmaktadır.

Serilere ilişkin volatilitenin belirlenmesi için yapılan ARCH-LM testi Tablo 5'te yer almaktadır.

Tablo 5. ARCH-LM Testi

Şirket Adı	ARCH Testi			
	F	Gözlemlerin R^2 değeri	Olasılık (F)	Olasılık (χ^2)
AKENR	237.498	81.919	<0,01	<0,01
AKSUE	373.384	93.462	<0,01	<0,01
ZOREN	191.203	75.699	<0,01	<0,01

Test için yazılan istatistiksel hipotezler aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [48]:

H_0 : ARCH etkisi yoktur.

H_1 : ARCH etkisi vardır.

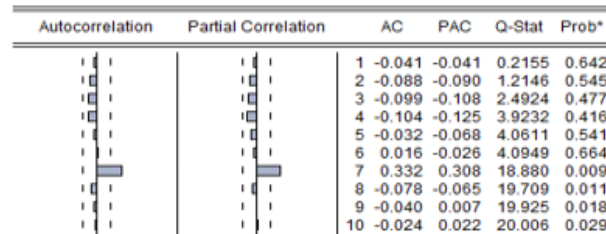
şeklinde.

Tablo 5'te yer alan olasılık değerleri 0.01'den küçük olduğundan, H_0 : ARCH etkisi yoktur şeklinde ifade edilen hipotez reddedilir. Buradan da, ARCH-LM testi sonucuna göre, serilerde ARCH etkisi vardır. Volatilite tahmin modelleri Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Volatilite Tahmin Modelleri

Şirket Adı	Kriter	Volatilite Tahmin Modelleri			
		ARCH (5)	GARCH (1,1)	GJR-GARCH (1,1)	EGARCH (1,1)
AKENR	AIC	5.429	2.352	2.355	2.561
	SIC	5.587	2.442	2.468	2.657
AKSUE	AIC	4.068	4.055	4.066	4.073
	SIC	4.226	4.145	4.179	4.186
ZOREN	AIC	1.878	1.843	1.850	1.918
	SIC	2.037	1.934	1.963	2.031

Tablo 6 incelendiğinde; GARCH(1,1) modelinin, incelenen üç şirkete ait veriler için en uygun volatilitte tahmin modeli olduğu söylemek mümkündür. AKERN için otokorelasyon grafiği Şekil 9'da verilmiştir.

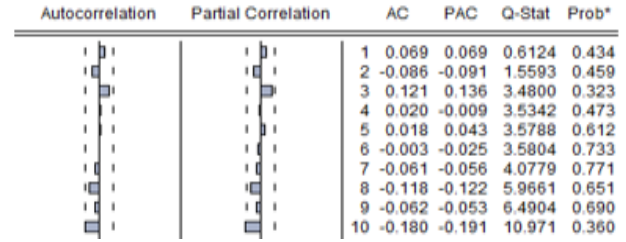


Şekil 8. AKERN için Seri Korelasyon Grafiği

Uygun volatilitte modeli bulduktan sonra, serilerde otokorelasyonun olup olmadığının araştırılması gerekmektedir. Burada test edilen sıfır hipotezi "artık terimde otokorelasyon yoktur" şeklinde ifade edilmektedir. Şekil 9'a bakıldığında, otokorelasyon katsayılarının test edilmesinde yararlanılan olasılık değerleri genel olarak anlamlılık düzeyi olan 0.05'ten büyüktür. Buna göre sıfır hipotezinin

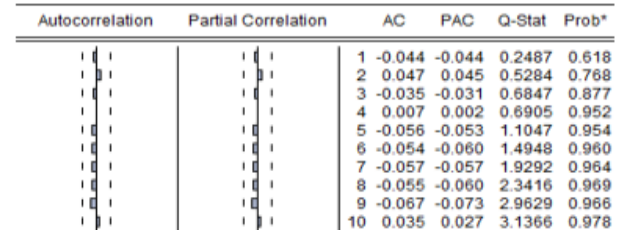
reddedilememektedir. Bu durumda, incelenen serilerde otokorelasyonun olmadığını ifade etmek mümkündür.

Her bir şirket için ayrı ayrı yapılan volatilitte tahmin etmede ARCH(5), GARCH(1,1), GJR-GARCH(1,1) ve EGARCH(1,1) modelleri kullanılmıştır. Yapılan analizde, Akaike ve Schwarz kriterlerine göre en düşük değeri olan modelin en uygun model olduğu belirlenmiştir. AKSUE için otokorelasyon grafiği Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. AKSUE için Seri Korelasyon Grafiği

Aksu Enerji'ye ait verilerin otokorelasyon içerip içermediği araştırılacak olursa; otokorelasyon katsayılarının test edilmesine ilişkin olasılık değerleri 0.05'ten büyüktür ve bu durumda sıfır hipotezi reddedilememektedir. Buradan, serilerde otokorelasyonun olmadığı ifade edilebilmektedir. ZOREN için otokorelasyon grafiği Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 10. ZOREN için Seri Korelasyon Grafiği

Zorlu Enerji'ye ait verilerin de otokorelasyon içerip içermediği araştırıldığında, otokorelasyon katsayılarının test edilmesinde dikkate alınan olasılık değerleri 0.05'ten büyüktür. Bu durumda da otokorelasyonun olmadığını iddia eden hipotez reddedilememektedir.

Uygulamada yararlanılan Tarihi Simülasyon yöntemine göre; güven düzeyi %95 olarak belirlendiğinde, 01/10/2006 - 31/12/2011 arası dönem için oluşturulan portföyün her bir hisse senedi için RMD değeri Çizelge Tablo 7'da verilmiştir.

Tablo 7 incelenecek olursa; hisse senetlerinden ilk olarak Ak Enerji için elde edilen sonuçlara bakıldığında; RMD değeri 1824. güne karşılık gelen değerdir. Başka bir şekilde ifade etmek gerekirse; güven düzeyi %95 iken tarihi simülasyon yöntemine göre geçmişte yaşanan olayların tekrar etmesi durumunda Ak Enerji'nin hisse senedinde kaybedeceği tutar en fazla 0.053 TL dir. Aynı koşullar

Tablo 7: Tarihi Simülasyon Yöntemi ile elde edilen RMD sonuçları

Hisse Senedi Adı	Kayıp					Kazanç				
	Gözlem Sayısı	Güven Aralığı	Gün	RMD (TL)	Tarih	Gözlem Sayısı	Güven Aralığı	Gün	RMD (TL)	Tarih
AKENR	1918	%95	1824	0.053	14/01/2007	1918	%5	96	0.036	14/11/2006
AKSUE				0.039	18/09/2009				0.010	01/12/2010
ZOREN				-0.032	19/12/2011				0.008	16/05/2011

tekrarlandığında %5 güven düzeyinde Ak Enerji'nin kazanabileceği tutar 0.036 TL dir. Aksu Enerji'nin ise kaybedeceği tutar en fazla 0.039 TL iken; kazanacağı tutar 0.010 TL dir. Son olarak Zorlu Enerji'nin RMD değerlerine bakıldığında kaybedeceği tutar -0.032 TL iken; kazanabileceği tutar 0.008 TL dir.

5. Tartışma ve Sonuç

Yenilenemez (geleneksel) ve yenilenebilir enerji kaynakları olmak üzere iki tür enerji kaynağı vardır. Yenilenemez (Geleneksel) enerji kaynaklarının her geçen gün azalması nedeniyle ülkeleri yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji elde etmek üzere teşvikler sağlanmaktadır. Enerji ve enerji kaynakları günlük yaşamımızda oldukça önemli bir yer olduğundan, enerji sektörü önem kazanmıştır. Tüm bu gelişmelerin yaşanmasıyla, Türkiye'de de enerji sektöründe iyileştirmeler yapılması ve özellikle yenilenebilir enerji kaynaklarından daha çok yararlanılması kaçınılmaz bir gerçektir.

Bu çalışmada, Türkiye'deki enerji sektöründe yer alan ve Menkul Kıymetler Borsası'nda işlem gören Ak Enerji Elektrik Üretim A.Ş., Aksu Enerji ve Ticaret A.Ş. (BİST 100'de yer alan), ve Zorlu Enerji Elektrik Üretim A.Ş. (BİST 50'de yer alan) için 2008-2018/05 dönemi arasındaki aylık kapanış fiyatları incelenmiştir. İncelenen dönemde, Zorlu Enerji ve Ak Enerji verilerinde düşüşler görülürken, Aksu Enerji verilerinde artışların olduğu gözlenmiştir. Ak Enerji ve Zorlu Enerjiye ait kapanış fiyatları verilerinde yaşanan düşüşlerin enerji sektöründeki gelişen teknolojinin gerisinde kaldıkları; Aksu Enerji'nin ise gelişime ayak uydurduğu şeklinde yorumlanabilmektedir.

Bu verilerin kullanılmasıyla, RMD hesaplamalarının performansının etkileneceğinden dolayı; her bir şirket için volatilitiyi tahmin etmede model önerisinde bulunmak amaçlanmıştır. Çalışmada dört farklı volatilitiy modeli kullanılmıştır. İncelenen şirketlerin verilerine ilişkin volatilitiy tahmin edilmesinde, riski modellemede, GARCH(1,1) modelinin en uygun model olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Ak Enerji için RMD değeri 1824. güne karşılık gelen değer olarak elde edilmiştir. Bunun anlamı %95 güven düzeyinde Ak Enerji'nin hisse senedinde kaybedeceği tutar en fazla 0.053 TL demektir. Aynı

koşullar tekrarlandığında %5 güven düzeyinde Ak Enerji'nin kazanabileceği tutar 0.036 TL dir. Aksu Enerji için ise kaybedeceği tutarın en fazla 0.039 TL ve kazanacağı tutarın da 0.010 TL olduğu belirlenmiştir. Zorlu Enerji'nin RMD değerleri incelendiğinde ise, kaybedeceği tutarın 0.032 TL iken; kazanabileceği tutar 0.008 TL olarak belirlenmiştir.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, şirketlerin buldukları yerlerini korumak, geliştirmek ve ülke ekonomisinde daha fazla etkili olmak için teknolojiyi daha yakından takip etmeleri ve kullanmaları gerektiği ifade edilebilir. Ayrıca, çalışmada belirlenen uygun volatilitiy tahmin yöntemleri kullanılıp gelecekteki yaşanabilecek riskleri öngörüp, duruma göre önlem almaları gerektiği düşünülmektedir. Bu konuda bu iş sadece enerji şirketlerine düşmemektedir. Makro politika olarak karar vericilerin enerji sektörüne daha fazla önem vermeleri ve mevcut kaynaklardan daha fazla yararlanma konusunda teşvik edici kararlar vermeleri ve ortaya çıkacak riskin ölçülmesiyle, meydana gelebilecek zararın en az düzeyde gerçekleşmesi için çalışmaların yapılması gerektiği düşünülmektedir.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Teşekkür

Bu makale, Doç. Dr. Fatih Çemrek Danışmanlığında Tuğba Bitirgen tarafından Eskişehir Osmangazi Fen Bilimleri Enstitüsü İstatistik Anabilim Dalında hazırlanan ve Ağustos 2018 yılında kabul edilen "Riske Maruz Değer ve Borsa İstanbul'da İşlem Gören Bazı Hisse Senetleri Üzerine Bir Uygulama" başlıklı Yüksek Lisans Tezinden üretilmiştir.



Kaynakça

- [1] İlhan Dalbudak, Z. 2014. Portföy riskinin ölçülmesine İstatistiksel bir yaklaşım: riske maruz değer analizi ve farklı portföyler üzerine uygulama. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 116s, Eskişehir.

- [2] Akbalık, M., Kavcıoğlu, Ş. 2013. Energy Sector Outlook in Turkey. *Dumlupınar Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, EYİ Özel Sayısı, 97-118.
- [3] Balıbey, M., Türkyılmaz, S. 2014. Value-at-Risk Analysis in the Presence of Asymmetry and Long Memory: The Case of Turkish Stock Market. *International Journal of Economics and Financial Issues* 4(4), 836-848.
- [4] Berkowitz, J., O'Brien, J. 2002. How accurate are Value at Risk Models at Commercial Banks? *Journal of Finance*, 57 (3), 1093-1111.
- [5] Gürsakal, S., 2007. Hisse Senedi ve Döviz Piyasası Risklerinin Riske Maruz Değer Yöntemi İle Karşılaştırılması. *Uludağ Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 26(2), 61-76.
- [6] Aktaş, M., 2008. Türkiye Piyasalarında Parametrik Riske Maruz Değer Modelinin Taşıdığı Riskler. *Afyon Kocatepe Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, 10(1), 243-256.
- [7] Uçkun, N., Kandemir S. 2008. Risk Ölçümünde Riske Maruz Değer Metodolojisi ve İMKB'de Bir Uygulama. *Muhasebe ve Finans Dergisi*, 38, 123-131.
- [8] Demireli, E., Taner, B. 2009. Risk Yönetiminde Riske Maruz Değer Yöntemleri ve Bir Uygulama. *Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 4(3), 127-148.
- [9] Eser, Ö. 2010. Piyasa Riski Ölçümü Olarak Riske Maruz Değer ve Hisse Senedi Portföyleri İçin Bir Uygulama. *Kadir Has Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 96s, İstanbul.
- [10] Korkmaz, T., Bostancı, A. 2011. RMD Hesaplamalarında Volatilité Tahminleme Modellerinin Karşılaştırılması ve Basel II Yaklaşımına Göre Geriye Dönük Test Edilmesi: İMKB 100 Endeksi Uygulaması. *Business and Economics Research Journal*, 2(3), 1-17.
- [11] Yılmaz, B. 2013. Energy markets of Turkey and application of variance-covariance method in value at risk method for Turkey electricity stocks. Master Thesis, İzmir University of Economics. The Graduate School of Social Sciences, Master Thesis, 166s, İzmir.
- [12] Sahi, A. Pahuja, A., Dogra, B. 2014. Different Risk Adjusted Performance Measures for Equity Mutual Funds: A Comparative Study of VaR and Traditional Measures. *Proceedings of International Conference on Management, Marketing and Banking, (ICMMB) 01-02 April, IISRO, Pataya-Thailand*, 95-105.
- [13] Huang, X. 2014. Analyzing value at risk and expected shortfall methods: the use of parametric, non-parametric, and semi-parametric models. *University of Manitoba, Faculty of Graduate Studies, Master Thesis*, 88s, Winnipeg, Manitoba.
- [14] Avşarlı, N., Demir, Y., Doğru, E. 2015. Riske Maruz Değer Ölçüm Yöntemleri Aracılığıyla BIST'te İşlem Gören Spor Kulüpleri Üzerine Bir Uygulama. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 16(1), 81-107.
- [15] Abdrashev, N. 2015. Comparison of Islamic and Conventional Bank Stocks by Value-At-Risk Method. *Russian Review*, 2(3), 50-57.
- [16] Handika, R., Triandaru, S. 2016. Is the Best GARCH (p,q) VaR Estimate Also The Best in Reality? An Evidence from Australian Interconnected Power Markets. *International Journal of Energy Economics and Policy*, 6(4), 814-821.
- [17] Rankovic, V., Drenovak, M., Urosevic, B., Jelic, R., 2016. Mean Univariate-GARCH VaR Portfolio Optimization: Actual Portfolio Approach. *Computers and Operations Research*, 72, 83-92.
- [18] Akbulut, E. 2012. Risk yönetiminde riske maruz değer modeli ve bir firmanın taşıdığı döviz kuru riskinin rmd modeli ile ölçümü. *Galatasaray Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü İşletme Anabilim Dalı Dönem Projesi*, 78s, İstanbul.
- [19] Attila, İ. 2010. Gayrimenkul Geliştirme Projelerinde Risk Yönetimi. *Marmara Üniversitesi İ.İ.B.F. Dergisi*, 29(2), 387-406.
- [20] Holton, G.A. 2018. Value-at-Risk, <https://www.value-at-risk.net/value-at-risk> (Erişim Tarihi: 10.09.2020).
- [21] Ceylan, O. 2014, Risk Nedir? Finansal Risk Çeşitleri Nelerdir? <http://piyasarehberi.org/piyasa/132-risk-nedir-finansal-risk-cesitleri-nelerdir> (Erişim Tarihi: 25.03.2016).
- [22] Hola A., 2012. Mathematical models of value at risk. *University of West Bohemia, Faculty of Applied Sciences Department of Mathematics, Bachelor Thesis*, 74s, Pilsen, Czech Republic.
- [23] Rodoplu G., Ayan E., 2008. Basel-II uzlaşısında piyasa riski yönetimi ve Türkiye açısından faiz riskine ilişkin bir uygulama. *Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 13(2), 1-28.
- [24] Chang, Chia L., Martin, J. A. J., Maasoumi, E., McAleer, M., Amaral, T. P. 2016. Choosing Expected Shortfall over VAR in Basel III Using Stochastic Dominance. *International Review of Economics and Finance*, 60, 95-113.
- [25] Linsmeier, T., Pearson, N. 1996. Risk Measurement: An Introduction to Value at Risk.

- ACE Reports, 45s., University of Illinois at Urbana-Champaign.
- [26] Boateng, F. 2015. Estimating value at risk using extreme value theory: Is the two dimensional in homogeneous poisson model better than the others. University of Oulu, Master's Thesis, 59s.
- [27] Jorion, P. 2001. Value at Risk: The New Benchmark For Managing Financial Risk. McGraw-Hill, New York, 544s.
- [28] Haugland, J. 2011. Value-at-risk: A coherent measure of risk? University of Stavanger. Faculty of Science and Technology, Master's Thesis, 47s, Stavanger, Norway.
- [29] Çelik, N., Kaya, F. M, 2010. Uç Değerler Yöntemi İle Riske Maruz Değer'in Tahmini Ve İstanbul Menkul Kıymetler Borsası Üzerine Bir Uygulama, Bankacılık ve Sigortacılık Araştırmaları Dergisi, 1(1), 19-32.
- [30] Mabitsela, L. 2015. Evaluation of the South African equity markets in a value-at-risk framework. University of Pretoria, Department of Finance, Master Thesis, 60s, Hatfield, South Africa.
- [31] Beytaş, N. 2008. Risk yönetim aracı olarak riskteki değer (VaR) yöntemi ile portföy riskinin ölçümüne ilişkin bir uygulama. Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 149s, İzmir.
- [32] Anonim, 2020. , Holding Period, <https://www.investopedia.com/terms/h/holding-period.asp> (Erişim Tarihi:10.06.2020).
- [33] Kayahan, C., Topal, Y. 2009. Tarihsel Riske Maruz Değer (RMD) Finansal Riskleri Açıklamada Yeterli Midir? Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 14(1), 179-198.
- [34] Uğur, A., Bingöl, N. 2017, BİST İmalat Sanayinde Riskin Ölçülmesi: Riske Maruz Değer Yöntemiyle Bir Uygulama. Ömer Halisdemir Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 10(4) , 271-284.
- [35] Berggren, E., Folkelid, F. 2014. Which GARCH model is best for value-at-risk? Uppsala University, Bachelor Thesis, 27s. Uppsala, Sweden.
- [36] Izmaylov, B. 2014. Value-at-risk: Strengths, caveats and considerations for risk managers and regulators. Aarhus University. Master Thesis, Aarhus, 100s, Denmark.
- [37] Kulalı, İ. (2016), Variance-Covariance (Delta Normal) Approach of VaR Models: An Example From Istanbul Stock Exchange. Research Journal of Finance and Accounting, 7(3), 65-69.
- [38] İlhan Dalbudak, Z., Atan, M., Yılmaz, V., 2017. Comparison of Value at Risk Methods: Application of ISE 30. Journal of Business Economics and Finance, 1(3), 254-263.
- [39] Gustafsson, M., Lundberg, C. 2009. An empirical evaluation of value at risk. University of Gothenburg, Master Thesis, 55s, Goteborg, Sweden.
- [40] Li, Y.,2008, Evaluation of var calculation methods in Chinese stock market. University of Vaasa, Faculty Of Business Studies, Master's Thesis, 71s, Vaasa, Finland.
- [41] Yıldırım, H., Çolakyan, A. 2014. Finansal Yatırım Araçlarında Riske Maruz Değer Uygulaması. Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 29(1),1-24.
- [42] Manganelli, S., Engle, R. 2001. Value at risk models in finance. European Central Bank, Working Paper Series, 75s.
- [43] Skretting, Per K. 2013. Value at risk analysis on equity portfolios by means of random orthogonal matrix simulation. University of Stavanger. Faculty of Science and Technology, Master's Thesis, 49s, Stavanger, Norway.
- [44] Corkalo, S. 2011.Comparison Of Value At Risk Approaches On A Stock Portfolio. Croatian Operational Research Review, University of Split, 2(1), 81-90.
- [45] Yüksek, F., 2016. Riske Maruz Değer, <http://slideplayer.biz.tr/slide/2797502/> (Erişim tarihi: 25.08.2020).
- [46] Yıldırım, H., Çolakyan A. 2014. Finansal Yatırım Araçlarında Riske Maruz Değer Uygulaması. Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 29(1), 1-24.
- [47] Ladokhin, S. 2009, Volatility modeling in financial Markets. Vrije Universiteit Amsterdam, Master Thesis, 59s, Amsterdam, Netherland.
- [48] Aktaş, C., Akkurt, H., 2006. ARCH Modelleri ve Türkiye'ye Ait Otomobil Üretimi Verilerinin Farklı Varyanslığının İncelenmesi. Dumlupınar Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 16(2), 86-106.

In-Silico Mutajenisite Tahmininde İstatistiksel Öğrenme Modeli

Enis GÜMÜŞTAŞ¹, Ayça ÇAKMAK PEHLİVANLI^{*2} 

^{1,2}Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, İstatistik Bölümü, 34380, İstanbul, Türkiye

(Alınış / Received: 23.01.2021, Kabul / Accepted: 02.03.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Sınıflama,
Topluluk Öğrenmesi,
XGBoost,
LightGBM,
Değişken Seçimi,
Toksisite

Özet: Toksikite testleri arasında, bir etken nedeniyle ortaya çıkabilecek genetik değişim (mutasyon) olarak tanımlanabilen mutajenisite önemli yer tutmaktadır. Bu çalışmada genel olarak mutajenisite belirleme sürecini iyileştirebilmek adına in-silico yaklaşım kapsamında istatistiksel öğrenme algoritmaları kullanılmıştır. Söz konusu yaklaşım deneyler ile elde edilen mutajenisite bilgisi içeren molekül setine uygulanmış ve dikkate değer sınıflama başarıları elde edilmiştir. Çalışmada kullanılmak üzere literatürde bulunan, moleküllerden oluşan Bursi ile Benchmark veri setleri birleştirilmiş ve Molecular Operating Environment (MOE) programı aracılığı ile moleküllerin özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda 10835 gözleme ve 193 değişkene sahip veri seti üzerinde karar ağaçları algoritmaları uygulanarak grid arama yaklaşımı ile parametre seçimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen en iyi parametreler ile kurulan modeller sonucunda değişkenlerin seçimi mutajenisiteyi tahmin etmedeki önem düzeylerine göre yapılmış ve verinin boyutu en etkili 72 değişkene indirgenmiştir. Seçilen değişkenlerden oluşan yeni veriye farklı istatistiksel öğrenme algoritmaları uygulanmış ve içlerinden en iyi sonuç veren beş sınıflama algoritmasına karar verilmiştir. Parametre en iyilemesi ile model başarımları arttırılan bu algoritmalar kullanılarak yaklaşık %90 mutajenisiteyi doğru sınıflama oranları elde edilmiştir.

Statistical Learning Model for In-Silico Mutagenicity Prediction

Keywords

Classification,
Ensemble Learning,
XGBoost,
LightGBM,
Feature Selection,
Toxicity

Abstract: Among the toxicity tests, mutagenicity defined as a genetic change that can occur due to an agent, has an important place. In this study, statistical learning algorithms were used within the scope of in-silico approach in order to improve the mutagenicity determination process in general. This approach has been applied to the set of molecules containing mutagenicity information obtained by experiments and remarkable classification success were achieved. In order to use in this study, Bursi and Benchmark data sets consisting of molecules found in the literature were combined and the properties of molecules were calculated by means of the Molecular Operating Environment (MOE). As a result of the calculation, decision trees algorithms were applied on the data set with 10835 molecules and 193 variables and parameter selection was performed with grid search approach. The selection of variables was made according to their level of importance in predicting mutagenicity as a result of models established with the best parameters obtained, and the number of descriptors variables was reduced to the 72 most effective descriptor variables. Various statistical learning algorithms were applied to the reduced data set consisting of the selected variables, and five classification algorithms with the best results were decided. By the algorithms whose model performances were increased by means of parameter optimization, accurate prediction rates were obtained approximately 90% for mutagenicity classification.

1. Giriş

Gelişen teknolojilerle birlikte canlı organizmanın dışında yapılan in-vitro ve canlı organizma üzerinde yapılan in-vivo deneyler yerini laboratuvar deneylerine gereksinim duymadan bilgisayar

ortamında geliştirilen istatistiksel ve hesaplamalı yöntemlere bırakmaya başlamıştır. Genel olarak in-silico adı verilen bu yöntemler in-vivo ve/ya in-vitro testlere geçmeden önce aday ilaç moleküllerine yönelik öngörme, önbilgi verebilme yetkinliğindedir.

*İlgili yazar: ayca.pehlivanli@msgsu.edu.tr

Doğru bir in silico yaklaşım, moleküle ait elde edilen bilginin laboratuvar deneylerine geçilip geçilmemesi konusunda yönlendirici olmasının yanında yapılacak testlerin tasarımında daha az deney hayvanı kullanılması, kullanılacak konsantrasyonun önceden belirlenebilmesi, zaman ve maliyetin azaltılabilmesi gibi avantajlar da sağlayabilir.

Günümüzde kimyasalların yasal düzenlemelerinde (ilaç molekülleri, gıda katkı maddeleri, kozmetik gibi) çeşitli toksisite testlerinden yararlanır. Özellikle aday ilaç moleküllerinin klinik çalışmalarına devam edebilmesi için bir etken nedeniyle ortaya çıkabilecek genetik değişime (mutasyon) karşılık gelen mutajenik etkilerinin olmaması önkoşuldur. Toksikiteye yol açması nedeniyle mutajenisitenin önceden tespiti çok önemlidir. Bu tespitin yapılabilmesi için de çeşitli yöntemlerin yanı sıra istatistiksel öğrenme yaklaşımları çoklukla kullanılmaktadır.

In silico çalışmalar genel olarak kurala ve uzman bilgisine dayalı sistemler ve kantitatif yapı-aktivite ilişkisi (QSAR) olarak da bilinen istatistiksel yöntemlere dayalı yaklaşımlar olmak üzere iki grupta toplanabilir [1-3]. Özellikle 90'ların sonunda hız kazanan kurala ve uzman bilgisine dayalı sistemlere ilişkin erken dönem çalışmalarında kimyasal yapılar ile gözlemlenen toksik çıktılar arasındaki ilişkiler incelenmiş, çeşitli yazılımlar karşılaştırmalı olarak ortaya konmuştur [4]. Bu çalışmalara alternatif olarak istatistiksel yöntemlere dayalı modellemeler ve yazılımlar özellikle moleküllerin fizikokimyasal özelliklerine dayalı olarak biyolojik aktivitelerini çeşitli makine öğrenmesi algoritmaları ile tahmin etmekte kullanılmıştır [5]. Mazzatorta ve ark. mutajenisite tahmini için bu iki yaklaşımı birleştiren hibrit bir in silico yaklaşım önermiş ve test verisi üzerinde %85 tahmin başarıları elde etmişlerdir [6]. 2000'li yılların başlarında bu alanda yapılan çalışmalarda in silico yöntem olarak özellikle destek vektör motorları yaygın olarak tercih edilmiştir. Zheng ve ark. kimyasal moleküllerin mutajenik olasılıklarının tahmininde %85 başarı elde ederken, Liao ve ark. yinelemeli bölünme ile seçtikleri değişkenlerden oluşan üç farklı veri setinden destek vektör motorları kullanarak %81.4, %87 ve %87.3 oranında sınıflama başarısına ulaşmışlardır [7-8].

2012 yılında Xu ve ark. tarafından mutajenisite tahmininde %56'sı mutajen olan 7617 farklı bileşik içeren bir çalışma yapılmıştır. Çalışmada yaygın kullanılan beş farklı öğrenme yöntemi ile model oluşturmuş, oluşan modellerin performansı 831 farklı bileşik içeren harici veri seti ile sınanmış ve %90.4 ile %98 arası başarı elde edilmiştir [9]. Son yıllarda bu alanda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Moorthy ve ark. veri madenciliği algoritmaları ile elde ettikleri modelleri sıra fark toplamı ile sıralamış ve rastgele orman algoritması ile %70 başarı elde etmiştir. 2017 yılında yapılan bu çalışmada 1481 molekülden oluşan veri setinin mutajenik ve kanserojen bilgileri

kullanmıştır [10]. Yine aynı yıl Zhang ve arkadaşları yeni bir Naive Bayes yaklaşımı önermiş ve ilaç moleküllerinin tahmininde ekili olan mutajenisite bilgisi içeren veri seti üzerine uygulamıştır. Kullandığı farklı sınıflama veri setleri üzerinde %70.3 ve %90.9 düzeyinde başarı elde etmişlerdir [11]. Webb ve arkadaşları destek vektör makineleri ile rastgele orman algoritmalarını kullanarak mutajenisite verisi üzerinde 2014'te yaptıkları çalışmada %82 başarı elde etmişlerdir [12]. Seal ve arkadaşları tarafından üç farklı mutajenisite veri seti üzerine çeşitli sınıflama algoritmaları uygulanmış ve %79 ile %85 arasında başarı elde edilmiştir [13].

Son yıllarda uygulamalı matematik, istatistik ve bilgisayar alanlarında yaşanan gelişmeler, kimya, biyoloji ve genetikte kullanılan karmaşık sistemlerin çözümü için yeni disiplinlerin doğuşuna neden olmuştur. Bu disiplinler sayesinde kimyasal ve biyolojik verilerden gerçek bilginin elde edilebilmesi veya saklı bilgilerin açığa çıkarılması sağlanabilmektedir. Bu kapsamda Ji ve arkadaşları tarafından 2019 yılında kombine ilaç tedavilerinin iyileştirme etkisini artırmak ve beraberinde gelen yan etkileri azaltmak amacı ile yapılan çalışmada ilaçlar sinerjist ve antagonist etkiler bakımından sınıflandırılmıştır. Çalışmada XGBoost algoritması, ilaçların beş özelliği temel alınarak uygulanmış ve in-silico yaklaşımın deneysel yaklaşımlara göre çok daha etkili olduğu gösterilmiştir [14].

Biyolojik moleküllerden elde edilen verilerin boyutu çok büyük olabilmektedir. Büyük boyutlu veriler ise daha yüksek hesaplama gücüne ve buna bağlı olarak artan hesaplama sürelerine ihtiyaç duymaktadır. Bunun yanı sıra gereksiz ve ilişkisiz değişkenlerin çıkarılmasıyla birlikte modeli açıklayan değişkenler elde edilmektedir. Bu yöntem ile hem kaynak ihtiyacı gereksinimi azalırken hem de daha az değişken kullanılarak bilgi kaybı yaşanmadan daha hızlı ve anlaşılır biçimde kurulan modelin başarımlı bilgi kaybı yaşanmadan artmaktadır. Bu amaçla çalışmada ilk olarak veri boyutunun düşürülmesi için değişken seçimi yapılmıştır ve daha sonra kullanılacak yöntemler için gerekli parametre seçimleri yapılarak elde edilen daha düşük boyutlu verilere mutajenisite belirleme sürecini iyileştirebilmek adına çeşitli sınıflama yöntemleri uygulanmıştır. Söz konusu yaklaşım, kullanılarak deneyler ile elde edilen mutajenisite bilgisi içeren molekül setine uygulanmış ve sınıflama başarılarında dikkate değer düzeyde artış sınıflama başarıları görülmüştür.

2. Materyal ve Metot

Bir ilacın mükemmel ADME-Tox (Emilim, Dağılım, Metabolizma, Eliminasyon, Toksikite) özelliklerine sahip olarak piyasaya girmiş olması hayati önem taşımaktadır. Toksikitenin ilaç geliştirilmesinin tüm aşamalarında başlıca başarısızlık nedeni olmasından dolayı, ilaç toksikolojisi klinik öncesi çalışmalarda

en önemli araştırma alanlarından biri olmuştur. Bu nedenle, daha önce de belirtildiği gibi ilaç keşif sürecinde kilit rol oynayan molekül toksisitesini in-silico tahmin yöntemleri ile önceden belirlemek uzun ve çok masraflı olan ilaç keşif sürecinde zaman ve maliyet bakımından önemli bir tasarruf sağlamaktadır.

Çalışma kapsamında, literatürde bulunan ve moleküllerden oluşan Bursi ve Benchmark veri setleri kullanılmıştır [15, 16]. Bu veri setleri kullanılarak yapılan çalışmalardan farklı olarak 4337 molekülden oluşan Bursi mutajenisite veri seti ile 6512 molekülden oluşan Benchmark veri seti birleştirilmiş ve tekrarlı gözlemler çıkarılmıştır. 10833 moleküle sahip birleştirilmiş veri seti molekül bilgisine ek olarak her bir moleküle ait aktif olup olmama (aktivite) bilgisini de içermektedir. Moleküllere ilişkin kimyasal tanımlayıcıların (molecular descriptors) hesaplanmasında ise kimyasal hesaplama ve moleküler modelleme aracı olan Molecular Operating Environment (MOE) programı kullanılmıştır [17]. MOE aracılığı ile 2 boyutlu kantitatif yapı-aktivite ilişki (2D QSAR) değişkenleri hesaplanmıştır. Bu değişkenler genel olarak; alt bölümlere ayrılmış yüzey alanı (subdivided surface area), bitişiklik ve uzaklık matrisi (adjacency and distance matrix), farmakofor özellikleri (pharmacophore features), kısmi yükler (partial charges), KierHall bağlantısı ve Kappa şekil endeksleri (Kier&Hall connectivity and Kappa shape indices), atom ve bağ sayıları (atom and bond counts), Hueckel teorisi tanımlayıcıları ve fiziki özellikler (physical properties) olmak üzere çeşitli gruplardan gelmektedir [17]. Sonuç olarak elde edilen veri seti, tahmin edilmek istenen mutajenisite bilgisine sahip olan aktivite değişkeni ile birlikte toplamda 193 değişkenden oluşan büyük bir veri seti haline dönüşmüştür. Veri seti, rastgele bir biçimde %70'i eğitim ve %30'u da sinama seti olacak şekilde ayrılarak aktivite bilgisine göre mutajen ve non-mutajen olarak etiketlendiğinde dağılım Tablo 1'de verildiği gibi özetlenmiştir.

Tablo 1. Veri setinin sınıflara göre eğitim ve sinama setindeki dağılımı.

	Mutajen	Non-mutajen	Toplam
Eğitim	4110	3473	7583
Sinama	1792	148	3250
Toplam	5902	4931	10833

2.1. Sınıflama Algoritmaları

Sınıflama yöntemlerinin ifadelerinde kolaylık açısından yöntemlerin literatürde yaygın kullanılan isim ve kısaltmaları tercih edilmiştir. Buna göre, çalışmada geçen rasgele orman (random forest) RF, aşırı rasgeleleştirilmiş ağaçlar (extremely randomized trees) ExtraTrees, aşırı gradyan artırma (extreme gradient boosting) XGBoost, hafif gradyan artırma LightGBM, torbalama (bagging) olarak kullanılmıştır. Çalışmada sınıflama için ağaç tabanlı yöntemler tercih edilmiştir. Karar ağaçları sınıf bilgisine bulunan veriden

tümevarım yöntemi ile çıkarım yaparak öğrenen ve ağaç şekline benzer yapısı olan denetimli bir öğrenme algoritmasıdır. Tahmin edilmek istenen hedef değişkenin ölçüm türüne göre regresyon ve sınıflama problemleri için kullanılabilir.

Rastgele orman (RF), 2001 yılında Leo Breiman tarafından önerilmiş bir karar ağacı algoritmasıdır. Bootstrap örnekleme kullanarak veri içerisinde yeni alt veri setleri oluşturur ve bu her alt veri seti için bir ağaç oluşturulur. Oluşturulan bu ağaçlarda yeni düğüm belirlenirken seçili kritere (gini, entropi) göre en iyi bölünme için seçim yapılarak ve yeni dal açılır. Bu seçim sırasında en çok kazancı sağlayan değişken hesaplandığı için eğitim süresi uzun sürmektedir. Bootstrap kullandığı için varyansı düşük ve aşırı öğrenmeye meyilli olmayan modeller oluşturur [18].

2006 yılında Geurts ve arkadaşları tarafından önerilen ExtraTrees algoritması RF algoritmasına benzer olup ağaç yapısını daha rassal hale getirir. RF algoritmasında düğüm seçimi sırasında uygun bölünme noktası için belirlenen kritere göre kazanç hesaplanırken, ExtraTrees için bu seçim rastgele yapılır. Böylece ağaç yapısındaki çeşitlilik artar ve bu şekilde değişkenliğin düşürülmesi amaçlanır. Rastgele seçim yapması sebebiyle de ara bir hesaplama süreci olan bilgi kazancı veya gini indeksi hesabı olmadığı için RF algoritmasına göre daha hızlı çalışan bir algoritmadır [19].

Bagging sınıflayıcısında ise bootstrap örnekleme yöntemi ile veri seti içerisinde rastgele iadeli örneklemeler çekilir ve bu şekilde alt veri setleri oluşturulur. Oluşturulan bu alt veri setlerine tekli karar ağaçları uygulanır. Elde edilen sonuçlar içerisinde sınıflama için çoğunluk oylaması regresyon için ise ortalamaya göre sonuç belirlenir [20].

Adaboost, Freund ve Schapire tarafından 1996 yılında önerilmiş bir artırım (boosting) algoritmasıdır. Zayıf öğrencileri bir arada kullanarak güçlü bir öğrenci elde etmeyi amaçlar. Bu yöntemde başlangıçta her bir gözleme aynı ağırlık değeri atanır ve modelin eğitimine başlanır. Her bir iterasyon sonrasında ilgili gözleme ait sonuç doğru ise atanan ağırlık azaltılır yanlış ise ağırlık artırılır. Belirlenen ağaç sayısına ulaşıncaya kadar modelin eğitimi bu şekilde devam eder [21].

LightGBM (LGB), gradyan artırım algoritmasının farklı bir uygulamasıdır. 2017 yılından beri Microsoft tarafından açık kaynak olarak geliştirilmektedir. Benzer kütüphanelere göre çok daha hızlı çalışmaktadır. Sürekli değişkenlerin histogramlarını çizip kesikli hale getirerek model performansını artırır ve eğitim süresini kısaltır [22].

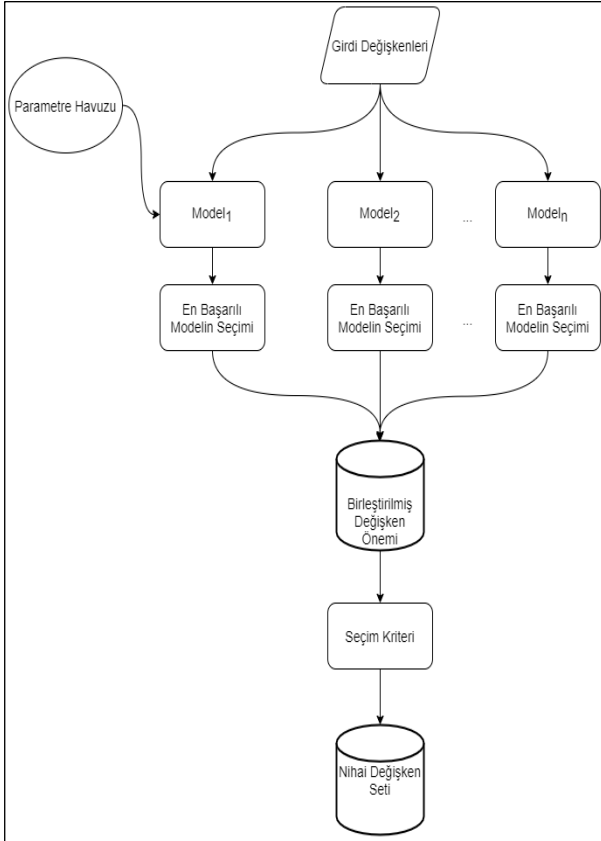
XGBoost (XGB), Chen ve Guestrin tarafından 2014 yılında geliştirilmiş ve devamında dağıtık makine

öğrenmesi topluluğu altında açık kaynak olarak geliştirilmeye devam edilen bir diğer gradyan artırım algoritmasıdır [23].

3. Bulgular

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen değişken seçimi, model eğitim ve sınav işlemleri için Python programlama dili kullanılmıştır. Uygulamalarda veri düzenleme işlemleri için pandas, istatistiksel öğrenme yöntem ve değerlendirmeleri için ise scikit-learn, xgboost ve lightgbm kütüphanelerinden yararlanılmıştır.

Uygulamanın ilk aşaması olan değişken seçimi için ağaç tabanlı algoritmalar kullanılarak her bir değişkenin önem düzeyleri belirlenmiştir. Buna göre AdaBoost, ExtraTrees ve RF yöntemleri grid arama (grid search) yöntemi ile çeşitli parametreler ile denenerek en iyi sonuç veren modeller elde edilmiştir. Değişken seçimi Şekil 1’de verilen akıştaki aşamalar sonucu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Değişken seçim süreci.

Değişken seçiminin ilk aşaması ExtraTrees, RF ve AdaBoost algoritmaları için ağaç sayısı, öğrenme katsayısı, en küçük ayırım noktası gibi parametrelerin belirlenmesidir. Bu amaç doğrultusunda sırasıyla her bir algoritma için farklı parametre kombinasyonları ile on katlı çapraz doğrulama kullanılarak modeller oluşturulmuştur. Elde edilen modeller arasında en yüksek çapraz doğrulama skoru sağlayan parametreler ile en iyi modeller kurulmuştur. Bu

modellerin sonucunda her bir değişken için elde edilen önem düzeylerinin sıralanarak değerlendirilmesi değişken seçiminin takip eden aşamasını oluşturmaktadır. ExtraTrees, RF ve AdaBoost algoritmalarından gelen ve önem düzeylerine göre sıralanan üç ayrı değişken seti tekrar eden değişkenler çıkarılarak birleştirilmiştir. Belirlenen eşik değeri olan ortalama değişken düzeyi üzerinde kalan ve tekrar eden değişken isimlerinin çıkarılması ile değişken seçimi tamamlanmıştır. Buna göre çalışmada kullanılan 193 adet değişkene sahip veri seti uygulanan değişken seçimi sonrasında ağırlıklı olarak kısmi yükler, alt bölümlere ayrılmış yüzey alanı ve bitişiklik ve uzaklık matrisi değişken gruplarından gelen 72 adet değişkenden oluşan nihai veri setine dönüştürülmüştür.

Seçilen değişkenlerin mutajenisiteyi belirlemede ne kadar etkili olduğunun ortaya koyulabilmesi için uygulamalar hem indirgenmemiş 193 adet değişkene sahip veri seti ile hem de 72 adet değişkene sahip indirgenmiş veri seti ile gerçekleştirilmiştir. Tablo 2-4’te verilen algoritmalar için parametre en iyilemesi yapılarak sonuçlar elde edilmiştir. Tüm değişkenlerin dahil edildiği başlangıç veri setine uygulanan algoritmaların her biri için elde edilen doğruluk, duyarlılık ve özgüllük değerlendirme ölçütleri Tablo 2’de verildiği gibidir. Bu tabloya göre, tüm değişkenlerin kullanılması durumunda %88.43 doğruluk yüzdesi ile ExtraTrees ve çok yakın başarı yüzdesi ile RF mutajenisite tahmininde en başarılı algoritmalar. Sonuç olarak tüm değişkenler kullanılarak %86 ile %88 arasında bir başarı elde edilmiştir.

Tablo 2. Değişken seçimi yapılmadan önceki model başarımları (model parametreleri en iyilenmiştir).

Model	Doğruluk	Duyarlılık	Özgüllük
Bagging	0.8782	0.8608	0.8923
ExtraTrees	0.8843	0.8635	0.8996
Random Forest	0.8834	0.8635	0.8996
LightGBM	0.8603	0.8299	0.8850
XGBoost	0.8812	0.8669	0.8929

Tüm değişkenlerden oluşan veri setine uygulanan yöntemler değişken seçimi sonrasında elde edilen veri setine parametre en iyilemesi yapılarak tekrar uygulanmıştır. Buna göre Tablo 3’te özetlendiği üzere indirgenmiş veri seti ile elde edilen tüm doğruluk oranlarında tüm değişkenleri içeren veri seti doğruluk oranlarına göre artışlar elde edilmiştir. RF algoritması Tablo 2’deki başarı yüzdesi ile karşılaştırıldığında indirgenmiş veri için %1,6 artışla yaklaşık %90 doğruluk başarımına ulaşmıştır. Benzer biçimde Tablo 3 incelendiğinde, mutajenisite tahmininde daha etkili olduğu düşünülen 72 değişken ile elde edilmiş başarı yüzdelerinde tüm değişkenleri kullanarak elde edilen başarı yüzdelerine göre artışlar gözlenmiştir. LightGBM algoritmasının doğruluk oranındaki %3’lük artış da dikkat çekicidir. Her iki veri seti ile elde edilen sonuçları daha net göstermek adına bu farklar Tablo 4’te verilmiştir.

Tablo 4 incelendiğinde değişken seçimi sonrasında tüm modellerde ortalama %1.65'lik başarı artışı görülmektedir. Toksikiteye yol açması nedeniyle oldukça önemli olan mutajenisitenin etkili değişkenler ile birlikte belirlenmesinde in-silico yaklaşım ile elde edilen %1,65'lik artış önemli bir artış olarak değerlendirilebilir.

Tablo 3. Değişken seçimi sonrası model başarımları (Model parametreleri en iyilenmiştir).

Model	Doğruluk	Duyarlılık	Özgüllük
Bagging	0.8904	0.8662	0.9095
ExtraTrees	0.8892	0.8703	0.9045
Random Forest	0.8993	0.8779	0.9168
LightGBM	0.8935	0.8862	0.9157
XGBoost	0.8975	0.8820	0.9101

Tablo 4. Değişken seçimi yapılan veri ve tüm veriye uygulanan modellerin başarımlar farkları.

Model	Doğruluk (Değişken seçimi)	Doğruluk (Tüm Veri)	Doğruluk (Fark)
Bagging	0.8904	0.8782	0.0122
ExtraTrees	0.8892	0.8843	0.0049
Random Forest	0.8993	0.8834	0.0159
LightGBM	0.8935	0.8603	0.0332
XGBoost	0.8975	0.8812	0.0163

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmanın amacı, in-silico yaklaşım kapsamında öğrenme algoritmalarının toksisite testleri arasında ortaya çıkabilecek genetik değişimi yani mutajenisiteyi belirleme sürecinde ne derece etkili olabileceğini ortaya koymaktır. Bu amaç doğrultusunda kullanılan veri seti, mutajenisite aktif olan ve olmayan 10835 molekül için 193 adet değişken, MOE programı ile hesaplatılarak elde edilmiştir. Çalışma değişken seçimi ve mutajenisite tahmini olmak üzere iki genel aşamada gerçekleştirilmiştir. Değişken seçimi aşamasında, veri seti üzerinde ağaç tabanlı algoritmalar olan AdaBoost, ExtraTrees ve RF istatistiksel öğrenme algoritmaları uygulanarak 10 katlı çapraz doğrulama kullanılarak grid arama yaklaşımı ile en iyi parametre seçimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen en iyi parametreler ile kurulan modeller sonucunda ağaç tabanlı modellerden elde edilen değişkenlere ait gini indeksi değerleri kullanılarak mutajenisiteyi tahminlemedeki önem düzeyleri belirlenmiştir. Bu bilgiler ile veri setinin boyutu mutajenisiteyi tahminlemede en etkili 72 değişkene indirgenmiştir. Çalışmada seçilen değişkenler incelendiğinde 72 etkili değişkenin çoğunluğunun (yaklaşık %70) kısmi yükler, alt bölümlere ayrılmış yüzey alanı ve bitişiklik ve uzaklık matrisi değişkenlerini içeren gruptan geldiği gözlenmektedir. Fiziksel özellikler içeren gruptan reaktif grupların varlığını gösteren özellik ile potansiyel olarak toksik grupların varlığını gösteren özellik mutajenisite tahmininde model tarafından belirlenen en etkili özelliklerin başında gelmektedir. Mutajenisite tahmin aşamasında, seçilen bu tanımlayıcı değişkenlerden oluşan yeni veri setine

doğrusal ve doğrusal olmayan 19 farklı istatistiksel öğrenme algoritması uygulanmış, aralarından en iyi sonuç veren beş topluluk öğrenme algoritması seçilmiştir. Seçilen algoritmalar olan Bagging Extra Trees, LightGBM, RF ve XGBoost için yeni değişkenlerden oluşan veri seti kullanılarak tekrar parametre en iyilemesi yapılmıştır. Değişken seçimiyle birlikte yaklaşık %63 oranında boyut indirgemesi yapılmış veri setlerine uygulanmış, değişkenlerin tamamı ile elde edilen sonuçlara göre model başarımlarında %1-3 arası artışlar gözlenmiştir. Sonuç olarak değişken seçimi ve parametre en iyilemesi ile modellerin çoğunda %90'a varan başarımlar elde edilmiştir.

Bu sonuçlar göstermiştir ki, toksisiteye yol açması nedeniyle özellikle erken evrelerde belirlenmesi çok önemli olan mutajenisite için laboratuvar ortamında (in vitro) ve canlı üzerinde (in vivo) yapılan uzun ve maliyetli çalışmalar öncesinde in-silico yaklaşımlar ile oldukça önemli bulgular elde edilebilmektedir. Günümüz teknolojisi göz önünde bulundurulduğunda bu tür alanlarda in-silico yaklaşımların tercih edilmesi zaman, maliyet ve iş gücündeki azalma nedeni ile çok daha yaygınlaşacaktır.

Çalışmada, değişken seçimi için ağaç tabanlı yöntemler tercih edilmiştir. İleride yapılacak çalışmalarda, değişken seçimi filtre ve sarmal (wrapper) yöntemlere ek olarak L1 (Manhattan) ve L2 (Öklid) düzenleme yöntemleri kullanan yöntemler olan Lasso ve Ridge regresyon ile de yapılabilir. Çalışmanın birçok aşamasında kullanılan parametre seçiminde tercih edilen grid arama yönteminde seçilen parametre uzayındaki kombinasyonlar ile arama yapıldığı için bazı sınırlamalar bulunmaktadır. Örneğin doğru öğrenme katsayısı seçilmiş olmasına rağmen ağaç sayısı yeterli olarak verilmez ise model, belirlenen parametre uzayında bulunan en iyiyi bulacak, daha iyi sonuç veren bir kombinasyonu deneyemeyecektir. Bu duruma alternatif olarak ise Bayesçi parametre en iyilemesi ile daha iyi sonuç veren parametreler elde edilebilmesi mümkün olmakla birlikte Bayesçi parametre en iyilemesinde de en iyileme işleminin zaman maliyetinin yüksek olduğu unutulmamalıdır.

Teşekkür

Bu çalışma, Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir. (Proje No: 2018-30).

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Honma, M., Kitazawa, A., Cayley, A., Williams, R. V., Barber, C., Hanser, T., Saiakhov, R., Chakravarti, S., Myatt, G. J., Cross, K. P., Benfenati, E., Raitano, G., Mekenyan, O., Petkov, P., Bossa, C., Benigni, R., Battistelli, C. L., Giuliani, A., Tcheremenskaia, O., ... Rathman, J. 2019. Improvement of quantitative structure-activity relationship (QSAR) tools for predicting Ames mutagenicity: Outcomes of the Ames/QSAR International Challenge Project. *Mutagenesis*, 34(1) 41-48.
- [2] Bakhtyari, N. G., Raitano, G., Benfenati, E., Martin, T., Young, D. 2013. Comparison of in silico models for prediction of mutagenicity. *Journal of Environmental Science and Health - Part C Env. Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*, 31(1), 45-66.
- [3] Hansch, C. 1980. Use of quantitative structure-activity relationships (QSAR) in drug design (review). In *Pharmaceutical Chemistry Journal* 14(10).
- [4] Greene, N., Judson, P. N., Langowski, J. J., Marchant, C. A. 1999. Knowledge-based expert systems for toxicity and metabolism prediction: DEREK, StAR and METEOR. *SAR and QSAR in Environmental Research*, 10:2-3, 299-314.
- [5] Hanser, T., Barber, C., Rosser, E., Vessey, J. D., Webb, S. J., Werner, S. 2014. Self organising hypothesis networks: A new approach for representing and structuring SAR knowledge. *Journal of Cheminformatics*, 6(21).
- [6] Mazzatorta, P., Tran, L. A., Schilter, B., Grigorov, M. 2007. Integration of structure - Activity relationship and artificial intelligence systems to improve in silico prediction of ames test mutagenicity. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 47(1), 34-38.
- [7] Zheng, M., Liu, Z., Xue, C., Zhu, W., Chen, K., Luo, X., Jiang, H. 2006. Mutagenic probability estimation of chemical compounds by a novel molecular electrophilicity vector and support vector machine. *Bioinformatics*, 22(17), 2099-2106.
- [8] Liao, Q., Yao, J., & Yuan, S. 2007. Prediction of mutagenic toxicity by combination of Recursive Partitioning and Support Vector Machines. *Molecular Diversity*, 11, 59-72.
- [9] Xu, C., Cheng, F., Chen, L., Du, Z., Li, W., Liu, G., Lee, P. W., Tang, Y. 2012. In silico prediction of chemical ames mutagenicity. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 52(11), 2840-2847.
- [10] Moorthy, N. H. N., Kumar, S., Poongavanam, V. 2017. Classification of carcinogenic and mutagenic properties using machine learning method. *Computational Toxicology*, 3, 33-43.
- [11] Zhang, H., Kang, Y. L., Zhu, Y. Y., Zhao, K. X., Liang, J. Y., Ding, L., ... Zhang, J. 2017. Novel naïve Bayes classification models for predicting the chemical Ames mutagenicity. *Toxicology in Vitro*, 41, 56-63.
- [12] Webb, S. J., Hanser, T., Howlin, B., Krause, P., Vessey, J. D. 2014. Feature combination networks for the interpretation of statistical machine learning models: application to Ames mutagenicity. *Journal of cheminformatics*, 6(1), 1-21.
- [13] Seal, A., Passi, A., Jaleel, U. A., Wild, D. J., Open Source Drug Discovery Consortium. 2012. In-silico predictive mutagenicity model generation using supervised learning approaches. *Journal of cheminformatics*, 4(1), 10.
- [14] Ji, X., Tong, W., Liu, Z., Shi, T. 2019. Five-feature Model for Developing the Classifier for Synergistic vs Antagonistic Drug Combinations Built by XGBoost. *Frontiers in Genetics*, 10, 1-13.
- [15] Hansen, K., Mika, S., Schroeter, T., Sutter, A., Ter Laak, A., Steger-Hartmann, T., ... Müller, K. R. 2009. Benchmark data set for in silico prediction of Ames mutagenicity. *Journal of chemical information and modeling*, 49(9), 2077-2081.
- [16] Kazius, J., McGuire, R., Bursi, R. 2005. Derivation and validation of toxicophores for mutagenicity prediction. *Journal of medicinal chemistry*, 48(1), 312-320.
- [17] MOE, Molecular Operational Environment. Chemical Computing Group Inc., Montreal, Canada.
- [18] Breiman, L., 2021. Random forests. *Maching Learning*, 45(1), 5-32.
- [19] Geurts, P., Ernst, D., Wehenkel, L. 2006. Extremely randomized trees. *Machine learning*, 63(1), 3-42.
- [20] Breiman, L. 1996. Bagging predictors. *Machine learning*, 24(2), 123-140.
- [21] Freund, Y., Schapire, R. E. 1996. Experiments with a new boosting algorithm. *Machine Learning: Proceedings of the Thirteenth International Conference*, July 1996, Italy 148-156.
- [22] Ke, G., Meng, Q., Finley, T., Wang, T., Chen, W., Ma, W., ... Liu, T. Y. 2017. Lightgbm: A highly efficient gradient boosting decision tree. In *Advances in Neural Information Processing Systems*, Dec 4-9, Long Beach, CA 3146-3154.
- [23] Chen, T., Guestrin, C. 2016. Xgboost: A scalable tree boosting system. In *Proceedings of the 22nd ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining*, August 2016, San Fransisco, California, 785-794.

Gaziantep İli Meteorolojik Kuraklık Analizi ve KAS İlişkisi

Emine Dilek TAYLAN*¹, Asena Merve BAŞİ²

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

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 26.01.2021, Kabul / Accepted: 14.06.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Meteorolojik kuraklık,
SYİ,
Gaziantep,
İslahiye,
KAS

Özet: Bir bölgeye düşen yağış miktarının, bölgedeki buharlaşma miktarından az olma durumunda kuraklık ortaya çıkar. Nem azlığının boyutu ve uzunluğu meteorolojik kuraklığın şiddetini belirler. Yağışların seyrekleşmesi ile başlayan meteorolojik kuraklığı tarımsal kuraklık ve hidrolojik kuraklık takip eder. Tarımsal kuraklıkla birlikte ürün miktarında azalma olur ve bu durum canlılar için tehlike oluşturmaktadır. Farklı zaman ölçeklerinde meteorolojik kuraklığı incelemek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında bulunan Standartlaştırılmış Yağış İndisi (SYİ) yöntemi en basit ve etkili sonuca ulaştıran yöntemlerden biridir. Bu çalışmada Gaziantep İli meteorolojik kuraklık analizi SYİ yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SYİ serileri ile Kuzey Atlantik Salınımları (KAS) indisi değerleri arasındaki ilişki Kolmogorov Simirnov testi uygulanarak araştırılmıştır. Aynı zamanda iki ayrı zaman diliminde bu ilişkinin nasıl değiştiği regresyon katsayılarına göre irdelenmiştir. KAS indisi ile SYİ serilerinin tüm periyotlarında negatif korelasyon katsayıları elde edilmiştir.

Meteorological Drought Analysis of Gaziantep Province and NAO

Keywords

Meteorological Drought,
SPI,
Gaziantep,
İslahiye,
NAO

Abstract: Drought occurs when the amount of rainfall in a region less than the amount of evaporation in the region. The size and length of the lack of moisture determines the severity of the meteorological drought. Agricultural drought and hydrological drought follow the meteorological drought that starts with the sparse precipitation. With the agricultural drought, the amount of product decreases and this situation poses a danger to living things. Various methods have been developed to study meteorological drought in different period of time. Among these methods, the Standardized Precipitation Index (SPI) method is one of the simplest and most affective methods. In this working, meteorological drought analysis of Gaziantep Province were realized using SPI method. Then SPI values were compared with the North Atlantic Oscillations (NAO) index values and the relationship between them was examined. The relationship between SPI series and North Atlantic Oscillations (KAS) index values was investigated by applying Kolmogorov Simirnov test. At the same time, how this relationship changed in two different time intervals was examined according to the regression coefficients. Negative correlation coefficients were obtained in all periods of KAS index and SPI series.

1. Giriş

Bir havzaya düşen yağış miktarının, düştüğü havzada oluşan buharlaşma miktarından az olması durumu kuraklığa neden olur. Kuraklığın başlıca etkisi su kıtlığı yaratmasıdır. Yağışların seyrekleşmesi ile başlayan meteorolojik kuraklığı tarımsal kuraklık ve hidrolojik kuraklık takip eder.

Uzun bir zaman içerisinde yağışın belirgin şekilde normal değerlerin altına düşmesi "meteorolojik kuraklık" olarak tanımlanır. Nem azlığının boyutu ve uzunluğu meteorolojik kuraklığı belirler. Meteorolojik kuraklığı tarımsal kuraklık takip eder. Toprakta bitkinin büyümesi ve gelişmesi için yeterli miktarda su bulunmaması durumuna "tarımsal kuraklık" denir. Bu durum nem kaybı ve su

*İlgili yazar: dilektaylan@sdu.edu.tr

kaynaklarında kıtlık olduğu zamanlarda meydana gelir. Tarımsal kuraklıkla birlikte ürün miktarında azalma oluşur. Ürün miktarı azlığı ise canlılar için tehlike oluşturmaktadır. Meteorolojik ve tarımsal kuraklığın uzaması durumunda ise hidrolojik kuraklık başlar. Hidrolojik kuraklık yer altı su kaynakları, yüzey suları veya yağış periyotlarının etkisiyle ilişkilidir.

Farklı zaman ölçeklerinde etkili olabilen kuraklık olaylarını incelemek, meteorolojik, tarımsal ve hidrolojik kuraklığı izlemek için çeşitli yaklaşım ve yöntemler geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemlerde yer alan standartlaştırılmış meteorolojik ve hidrolojik parametrelerin sayesinde kuraklık olayının başlangıcını, uzunluğunu, şiddetini belirlemek bölgesel olarak alınabilecek tedbirler açısından büyük önem arz etmektedir. Standartlaştırılmış Yağış İndisi (SYİ) bahsi geçen indisler içinde yaygın olarak kullanılanlarından biridir [1].

McKee vd., tarafından geliştirilen SYİ, esnek, güçlü ve hesaplaması kolay bir indistir [2]. Yağış verisi indisin tek girdi parametresidir. Yağışlı periyotları da kurak periyotlar gibi etkili bir şekilde analiz eder. SYİ çoklu zaman ölçeği için yağışta meydana gelen açığı ölçmek üzere tasarlanmış bir indistir ve bu zaman ölçekleri farklı su kaynakları üzerindeki etkileri yansıtır. Toprak nemi koşulları, yağış anormalliklerine nispeten kısa bir sürede cevap verirken, yer altı suyu, akarsu ve rezervuar depolaması, uzun vadeli yağış anormalliklerini yansıtır. Bu nedenlerden dolayı McKee ve ark. başlangıçta SYİ'nin 3, 6, 9, 12, 24 ve 48 aylık zaman ölçekleri için hesaplamıştır [1,2].

Pratikte SYİ uygulamalarında, yağış serisinin Gamma dağılımına uyması beklenmektedir. Gamma dağılımına uydurulan yağış verileri ile ortalama yağış miktarı gibi şartların olasılığı hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. SYİ'de kuraklık standartlaştırılmış yağış verilerinin negatif değerlere ulaştığı durum olarak tanımlanır. Yani, kuraklık SYİ'nin sıfırın altına indiği zaman başlar ve pozitif değer alana kadar devam eder [3].

Yüceerim vd., Susurluk Büyük Akarsu Havzası'nda bulunan Kocadere Havzası'na ait 30 yıllık yağış verilerini kullanarak SYİ ile meteorolojik kuraklık analizi gerçekleştirmişlerdir. Farklı periyotların kullanıldığı çalışmada 12 aylık indeks değerleri ile havzadaki akımlardaki artış ve azalışlar değerlendirilebilmiştir [4].

Merkoci vd., tarafından yapılan çalışmada Arnavutluk Bölgesi için kuraklık ve SYİ kullanımı araştırması için Arnavutluk iklim yapısı incelenerek kuraklık bölgeler tespit edilmiş ve SYİ ile bölgenin habitat özellikleri ve kuraklık değişimleri incelenmiştir [5]. Yapılan çalışmada SYİ yönteminin hassas istatistiksel doğrulama sağladığı ve birden fazla zaman aralığında hesaplama yapılabildiği için kuraklığın erken fark

edilebilmesinde büyük etkisi olduğuna dikkat çekilmiştir. SYİ'nin, farklı zamanlardaki kuraklık şartlarını inceleyerek; kuraklık başlangıcı, süresi ve sonlanması gibi kuraklık dinamiklerini belirlemeyi mümkün kıldığına değinmişlerdir [5].

Tuna vd., tarafından yapılan çalışmada öncelikle Çoruh Havzası içerisindeki 7 akım gözlem istasyonuna ait 1963-2008 yılları arasındaki aylık ortalama yağış serileri ile SYİ yöntemine göre, havzanın hidrolojik kuraklık değerlerinin olası eğilimleri belirlenmiştir [6]. Buldukları kuraklık düzeylerine göre bazı yıllarda çok şiddetli kuraklık derecesine kadar kuraklık indisleri tespit etmişlerdir. Daha sonra hem bulunan yoğun kurak dönemlerde hem de normal kuraklık düzeyi seyreden dönemlerde çevresel akış miktarları belirleyerek aralarındaki farklılıkların önemi ortaya koymaya çalışmışlardır [6].

Yıldırım ve Aksoy, Gediz Havzası'nda 12 aylık periyotta, havza içerisinde yer alan Akhisar meteoroloji gözlem istasyonunun 1937-2017 yılları arasındaki kuraklık düzeyini tespit etmişlerdir. Çalışmaya göre gözlem süresi boyunca kuraklık şiddeti arttıkça kuraklığın görülme olasılığının azaldığını söylemişlerdir [7].

Efe ve Özgür çeşitli iklim sınıflandırmalarına göre ülkemizdeki kurak bölgelerin başında gösterilen yerlerden biri olan Konya ve çevresi için SYİ yöntemi ile yaptıkları kuraklık analizinde 42 yıllık bir süreç için en kurak dönemleri tespit etmişlerdir [8].

Bakanoğulları kırsal havzalarda kuraklığın SYİ kullanılarak belirlenmesi için Kumdere Havzası'nda 1985-2009 yılları arasında yağış verilerini kullanarak elde ettiği kuraklık kategorilerini, başka indislerle bulunduğu kuraklık kategorileri ile kıyaslamıştır [9].

Kuraklık üzerine yapılan çalışmalarda Güneydoğu Anadolu Bölgesi'ne bakıldığında genel olarak benzer sonuçlara ulaşıldığı görülmüştür. Özfidaner ve Topaloğlu SYİ ile Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde bulunan Siirt, Gaziantep ve Siverek istasyonuna ait 40 yıllık yağış verilerini analiz ederek 1 ve 12 aylık periyotta kuraklık indislerini belirlemişlerdir. 1 aylık periyotta elde edilen indislerde, %52 ile %71 oranında normal, %16 ile %48 oranında ise şiddetli kuraklık, çok şiddetli kuraklık ise sadece bir istasyonda ve %8 oranında tespit edilmiştir [10]. Aynı çalışmada 12 periyotta ise %80 ile %88 oranında normal kuraklık, %12 ile %20 oranında şiddetli kuraklık saptanmış, çok şiddetli kuraklık görülmemiştir. [10]

Tuğrul vd., Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde seçtikleri 9 istasyondan alınan 1960-2016 yılları arasındaki aylık toplam yağış verilerini kullanarak kuraklık düzeyi Efektif Kuraklık İndisi (EKİ) ile

belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda Adıyaman istasyonunda 22 ay, Batman istasyonunda 15 ay, Diyarbakır istasyonunda 24 ay, Gaziantep istasyonunda 25 ay, Kilis istasyonunda 20 ay, Mardin istasyonunda 9 ay, Siirt istasyonunda 18 ay, Şanlıurfa istasyonunda 21 ay olmak üzere toplamda 154 ay boyunca kuraklık tespit etmişlerdir [11].

Dikici, Hatay, Kilis, Adana, Gaziantep ve Osmaniye illerinin tamamını kapsayan Asi havzası için 1970-2016 yılları arasındaki meteorolojik, hidrolojik ve hidrojeolojik verileri kullanarak kuraklık riskini araştırmıştır. Havza genelinde hem yağışta hem de sıcaklıkta yıllar içerisinde artış olduğunu belirtmiştir [12].

Ülkemizde kuraklık, küresel iklim değişikliği nedeniyle günden güne artmaktadır ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi için büyük risk oluşturmaktadır. Bu çalışmada, Gaziantep İli ve İslahiye İlçesinin yağış ve kuraklık analizlerinin yapılabilmesi için 30 yıldan az veri olmama şartına uygun olarak 1941-2010 yılları arasındaki yağış ve sıcaklık verileri, Meteoroloji Genel Müdürlüğü'ne bağlı 6. Bölge Müdürlüğü'nden Gaziantep İli ve İslahiye İlçesi için temin edilmiştir. Aylık ortalama yağış verileri kullanılarak 3, 6, 9, 12 ve 24 aylık periyotlar için kurak ve nemli süreçleri hesaplamada SYİ yönteminden faydalanılmıştır.

Bölgede her iki istasyon için farklı kuraklık kategorilerinin zaman içerisindeki değişimi, süreleri, frekansları aynı zamanda Kuzey Atlantik Salınımlarının (KAS) kuraklık üzerine etkisi irdelenmiştir. Kuzey Atlantik Okyanusu'nda görülen KAS deniz seviyesinde yüksek basınç, ekvator bölgesinde ise alçak basınç oluşumuna neden olur. Bundan dolayı Azor Adaları'nda yüksek basınç, İzlanda çevresinde alçak basınç bölgesi oluşur. Bu iki bölge arasındaki basınç farkının normalize edilmesiyle KAS indisleri elde edilmektedir. Değerler normalden yüksek ise basınç farkı pozitif, normalden düşükse negatif olacaktır [1].

Demircan vd., Türkiye sıcaklıkları ile KAS arasında, yağışlara benzer bir ilişki olduğunu ortaya koymuşlardır. Kuzey Atlantik Salınımlarının pozitif safhasında yağış azlığı ve negatif sıcaklık anomalileri, negatif safhasında ise yağış fazlalığı ve pozitif sıcaklık anomalileri gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Bunların yanı sıra bazı senelerde KAS'ın alçak değerli pozitif safhasında pozitif sıcaklık anomalisi ya da tam zıttı bir durumun gözlemlendiği söylenmiştir [13].

Yılmaz vd., Kuzey Atlantik Okyanusu üzerinde meydana gelen KAS'ın okyanus yüzeyinde oluşan sıcaklık farklarının okyanus akıntılarıyla taşınarak ulaştığı bölgede hidrolojik parametrelere (sıcaklık ve yağış gibi) etki ettiğini belirtmişlerdir. Oluşan bu etkiler neticesinde son yıllarda su kaynaklarına olan ihtiyacın giderek arttığını, doğadaki sınırlı su

kaynaklarının gereksinimlere cevap verecek en uygun biçimde kullanılmasının zorunlu kıldığını açıklamışlardır [14].

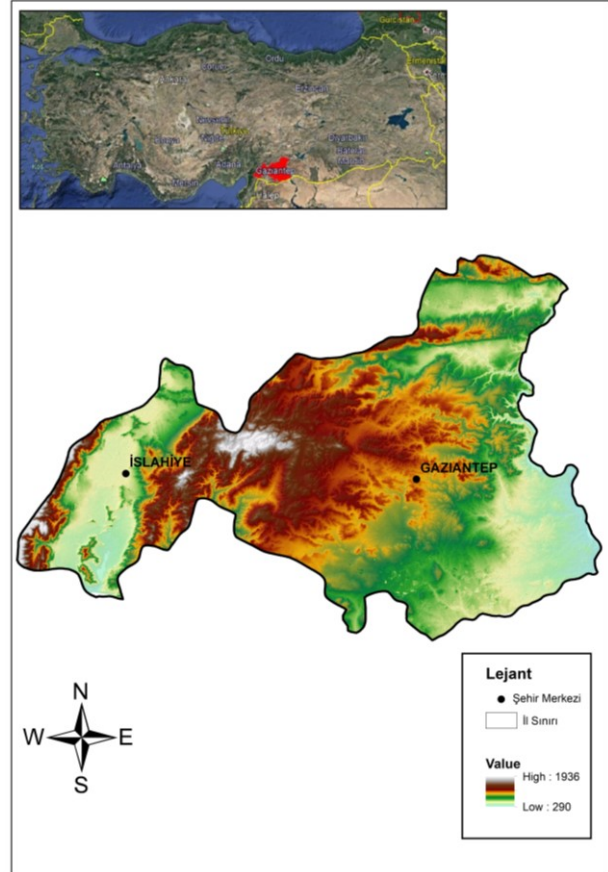
Bu çalışmada, Gaziantep ve İslahiye istasyonlarına ait yağış verileri kullanılarak Gaziantep İli meteorolojik kuraklık analizi SYİ yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra SYİ değerleri KAS ile kıyaslanarak aralarındaki ilişkiye bakılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Çalışma Bölgesi

37°06'60" enlem ve 37°37'81" boylamlarında bulunan Gaziantep İli, Akdeniz Bölgesi ile Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nin birleştiği noktada ve Suriye sınırında konumlanmaktadır. Güneydoğu Torosların devamı olan Sof Dağları, İslahiye, Barak, Araban, Yavuzeli ve Oğuzeli Ovaları ve Fırat Nehri, Nizip Çayı, Afrin Çayı, Merziman Çayı ve Alleben Deresi il sınırları içerisinde bulunan önemli doğal oluşumlardır (Şekil 1).

Gaziantep Akdeniz ikliminin ve karasal iklimin geçiş noktasında yer almaktadır. İlin güney kesimleri Akdeniz ikliminin etkisinde olmakla beraber, genel olarak yazları sıcak ve kurak, kışları ise soğuk ve yağışlıdır. İlde yağış en çok kış ve ilkbahar aylarında görülür [15].



Şekil 1. Çalışma bölgesi ve istasyonların konumları

37°02'53" enlem ve 36°63'11" boylamlarında bulunan İslahiye ilçesi, Gaziantep ilinin güneybatısında yer almaktadır (Şekil 1). İlçenin iklimi, hem Akdeniz iklimi hem de karasal iklim özellikleri göstermektedir. Coğrafi konumu nedeniyle kış mevsiminde şiddetli soğuklar, yaz mevsiminde ise şiddetli sıcaklıklar görülmektedir [16].

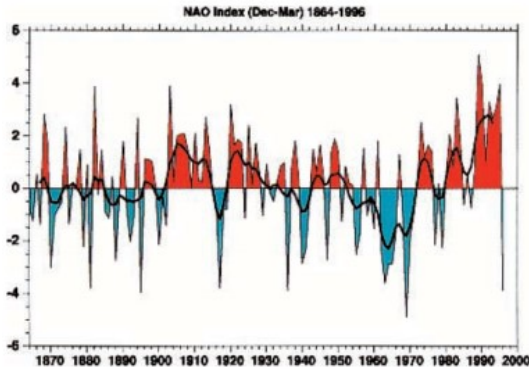
2.2. Kuzey Atlantik Salınımı (KAS)

KAS indisi genellikle Azor yükseği ve İzlanda alçağı çevresindeki iki istasyon arasındaki normalize edilmiş basınç farklılıkları ile tanımlanır [17].

Farklı özelliklerdeki bu iki basınç noktası arasında oluşan hava hareketi Kuzey Amerika'dan Avrupa ve Kuzeybatı Asya'ya kadar olan geniş bir alanda, yağış ve sıcaklık gibi meteorolojik parametrelerin değişimine neden olmaktadır. Azor ve İzlanda arasındaki basınç farkının uzun yıllar ortalamasına eşit olması indisin sıfır değerini almasına neden olurken, Azor yüksek basıncının artmasıyla indis pozitif değerler alacaktır. İki bölge arasındaki basınç farkının uzun yıllar ortalamasından küçük olması halinde de indis negatif değerler alacaktır [18].

KAS'ın pozitif ve negatif hallerinin temsili gösterimi Şekil 2'de sunulmaktadır. Şekil 2'de mavi ve kırmızı oklar deniz seviyesi basıncına yakın bölgeleri, okların yönleri ise okyanus ve atmosferdeki akım yönlerini göstermektedir [17].

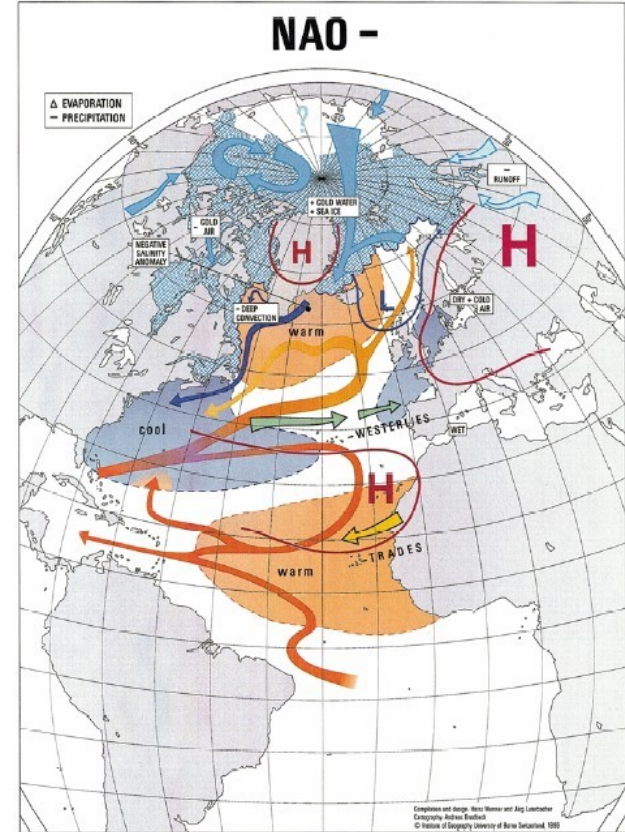
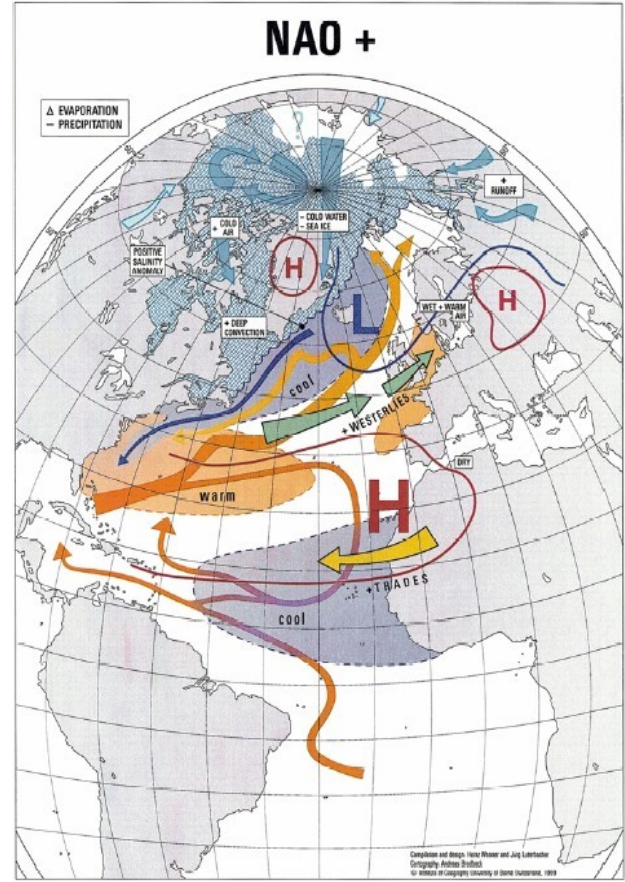
Şekil 3'te verilen KAS indisi zaman serisi ile Hurrel, 1980'lerin ortalarından 1990'ların ortalarına kadar güçlü pozitif değerlerin 1864'ten itibaren daha önce hiç görülmediğini belirtmiştir [18]. Bu durum Avrupa üzerinde bu zaman zarfı boyunca görülen kış mevsimlerinde sıcaklık artışlarına ve Akdeniz Bölgesi ve Kuzey Afrika'da nemin azalması ve daha kuru şartların ortaya çıkmasına neden olmaktadır [19].



Şekil 3. KAS Kış İndisi (Aralık-Mart) [18]

Türkeş ve Erlat, Türkiye'de ki yağış ve sıcaklık değişkenleri ile KAS indisi arasındaki ilişkiyi incelemişler ve KAS'ın pozitif değerleri için bölgede yağışların ve sıcaklıkların azaldığını, negatif değerleri için arttığını belirtmişlerdir [19]. Aynı zamanda Türkeş, KAS'ın negatif değerleri için Batı Karadeniz,

Güney Marmara ve Kuzey Ege bölgelerinde yağışlarda artış eğilimine neden olabileceğini söylemiştir [20].



Şekil 2. KAS'ın pozitif ve negatif iki fazı [17]

2.3. Standartlaştırılmış Yağış İndisi (SYİ)

Meteorolojik kuraklığın saptanabilmesi ve yağışların değerlendirilmesi için genellikle Standartlaştırılmış Yağış İndisi kullanılmaktadır. Toplam yağış miktarlarına gamma olasılık yoğunluk fonksiyonu uyarlamayı içeren SYİ Denklem 1'de verildiği gibi aylık yağışlar ve uzun dönemli yağış ortalamaları arasındaki farkın standart sapmaya bölünmesi ile boyutsuz standart seriler elde edilmesini sağlar.

$$SYİ = \frac{X_{ij} - X_{im}}{\sigma} \quad (1)$$

Burada X_{ij} , i yağış istasyonundaki j . gözlemdeki aylık yağışı, X_{im} , uzun dönemli yağış ortalamasını ve " σ " standart sapmayı ifade etmektedir.

Yağış verileri normal dağılıma uymadığından, 12 aylık ve daha kısa periyotlarda indisin hesaplanması oldukça karmaşıktır. Geçmiş kayıtlardan yağışla olasılık ilişkisi kurulduktan sonra, gözlemlenen herhangi bir yağış verisinin görülme olasılığı ve ortalaması sıfır, standart sapması bir olan normal dağılımdan sapması hesaplanabilir. Yağış verileri genel olarak Gamma olasılık dağılımına uyumlu bulunmaktadırlar.

SYİ değerinin; sıfırın altında olduğu durumlar kuraklığın olduğu dönemler olarak kabul edilirken sıfırın üstüne yükseldiği durumlar kuraklığın bittiği yani yağışlı dönemler olarak kabul edilir. SYİ değerleri sürekli olarak negatif ise bu zaman periyodu kurak dönem olarak adlandırılır. SYİ yönteminde aylık yağış verileri en az 30 yıllık kesintisiz dönem için düzenlenir [2].

Tablo 1'de standart yağış değerlerine göre kuraklık şiddeti kategorileri verilmiştir [21].

Tablo 1. SYİ değerlerine göre kuraklık şiddet kategorileri [21]

SYİ Değerleri	Kuraklık Sınıflandırılması
$2.0 > SYİ$	Aşırı yağışlı (AY)
$1.5 < SYİ < 2.0$	Çok yağışlı (ÇY)
$1.0 < SYİ < 1.5$	Orta yağışlı (OY)
$0 < SYİ < 1.0$	Hafif yağışlı (HY)
$-1.0 < SYİ < 0$	Hafif Kurak (HK)
$-1.5 < SYİ < -1$	Orta Kurak (OK)
$-2.0 < SYİ < -1.5$	Çok Kurak (ÇK)
$-2.0 < SYİ$	Aşırı Kurak (AK)

3. Bulgular ve Tartışma

Kuraklık Analizi için, Türkiye'nin Güneydoğu Anadolu Bölgesinde bulunan 17261 numaralı Gaziantep ili

merkez meteoroloji istasyonu ve 17964 numaralı İslahiye istasyonunda 1941-2010 yılları arasında kesintisiz olarak ölçülmüş aylık yağış verileri kullanılmıştır. Gözlemlenen yağış olasılıklarını belirlemek için her iki istasyonun yağış verilerinin Gamma olasılık dağılımına uygunluğu araştırılmıştır. Bunun için her iki istasyona ait yağış verilerinin histogramları ile Gamma olasılık dağılım fonksiyonunun uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 4)

Gamma olasılık dağılımına uyan her iki istasyon için olasılık yoğunluk fonksiyon katsayıları α ve β sırasıyla Gaziantep İstasyonu için $\alpha=0.80344$ $\beta=67.644$; İslahiye İstasyonu için $\alpha=0.70106$ $\beta=113.7$ olarak elde edilmiştir. Gamma dağılımına uygun olarak istasyonlara ait 3, 6, 9, 12 ve 24 aylık SYİ değerleri belirlenmiştir. Böylelikle gözlenen yağış verilerinin kümülatif olasılıkları tespit edilebilmektedir.

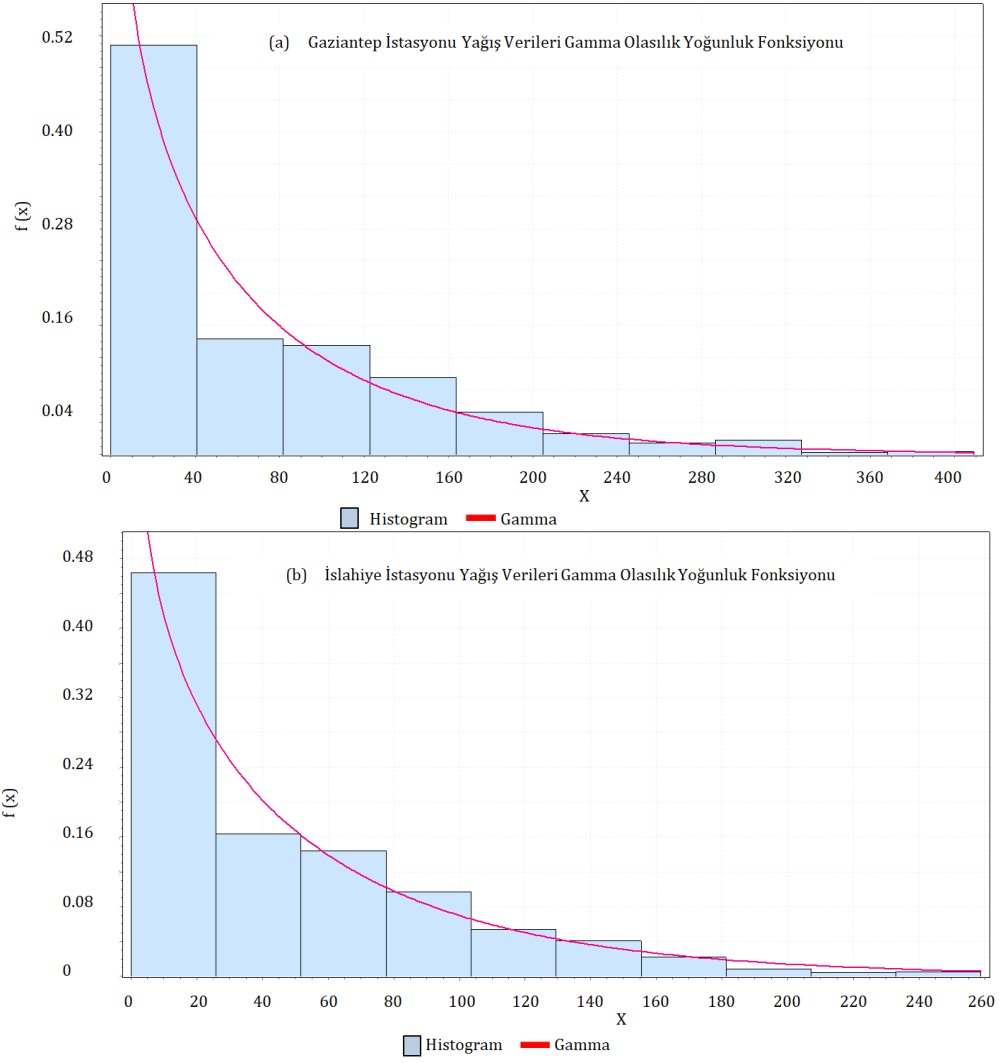
Gaziantep iklimi, Akdeniz ve Doğu Anadolu iklimleri arasında bir geçiş özelliği sergilemektedir. Ancak Doğu Anadolu iklimine nazaran Akdeniz iklimi özellikleri daha baskındır. Yazları sıcak ve kurakken kışlar çok soğuk geçmemektedir. Yağışlar ise oldukça istikrarsızdır. Bazı senelere göre ertesi sene iki kat fazla yağış gözlemlenebilir. Yağış ortalaması yaklaşık 550 mm olarak kaydedilmiştir.

Denize kıyısı olmaması sebebiyle nem oranı düşüktür. Bu nedenle havası çok sert değildir [17].

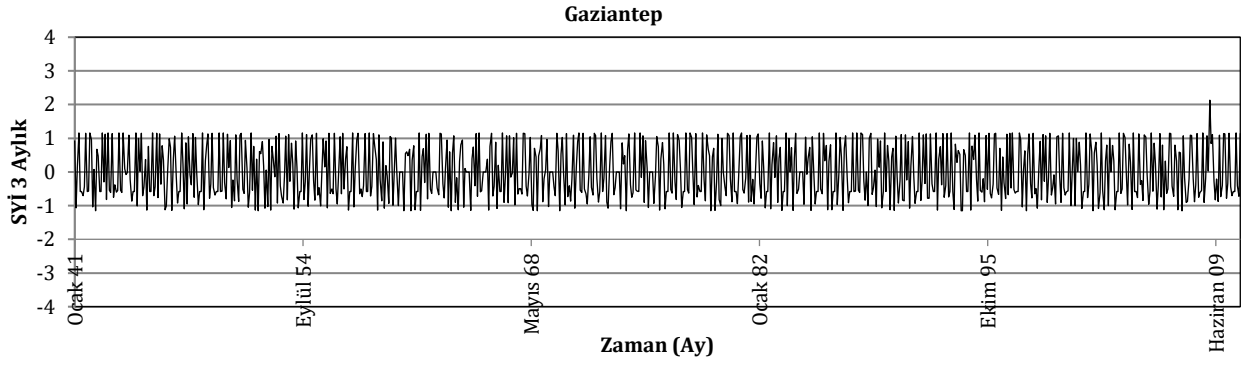
Çalışmada aylık toplam yağış verileri ve bu verilerin oluşturduğu standart serileri incelenen Gaziantep ve İslahiye bölgelerinde bulunan istasyonların, yağış miktarı bakımından, yakın konumlarına rağmen yıllık ortalama 265 mm'lik bir fark göstermektedir. İslahiye istasyonunda Gaziantep istasyonuna oranla daha fazla yağış kaydedilmiştir. Bölgede yapılan araştırmalara göre Gaziantep ve İslahiye bölgesi yıl içerisinde en çok yağışı Aralık-Şubat ayları arasında almıştır.

Gaziantep ve İslahiye istasyonları için 1941-2010 yılları arasındaki 70 yıl (840 ay) için elde edilen 3, 6, 9, 12 ve 24 aylık periyotlardaki SYİ zaman serileri sırasıyla Şekil 5, 6, 7, 8 ve 9'da verilmiştir.

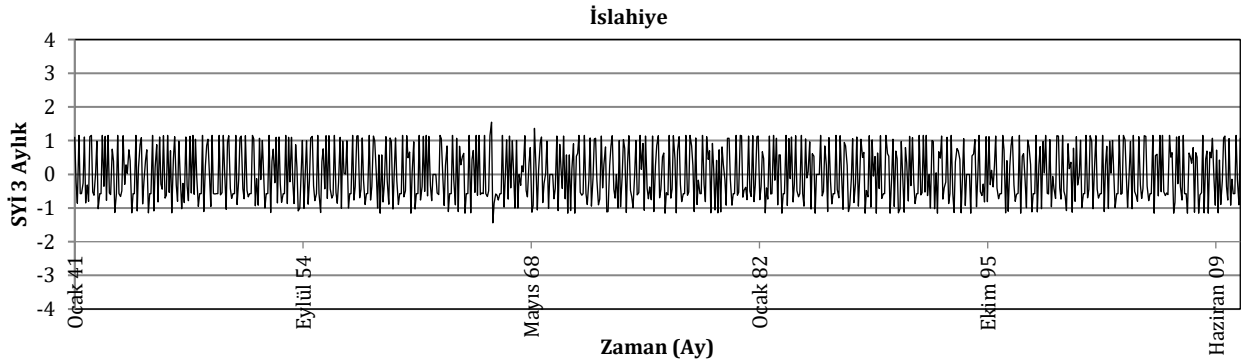
Şekil 5a ve 5b'd verilen Gaziantep ve İslahiye istasyonlarının 3 aylık zaman serilerine bakıldığında İslahiye istasyonunda 1960-1970 yılları arasında hem en kurak hem de en yağışlı dönem kaydedilmiştir. Gaziantep istasyonunda ise 2008-2010 yılları arasında şiddetli yağış gözlemlenmiş ve kuraklık kategorileri 70 yıl boyunca benzer bir yayılım göstermiştir.



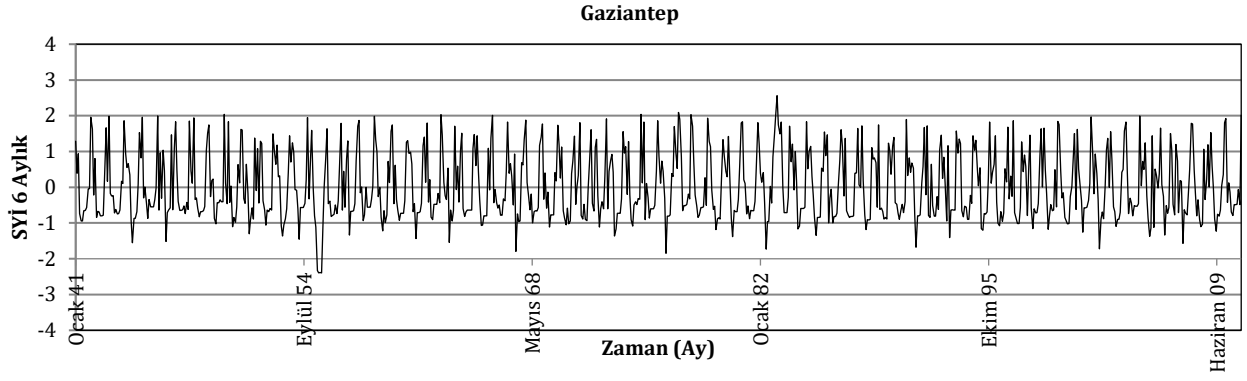
Şekil 4. (a)Gaziantep ve (b) İslahiye İstasyonları yağış verilerine ait Gamma olasılık yoğunluk fonksiyonları ve histogramları.



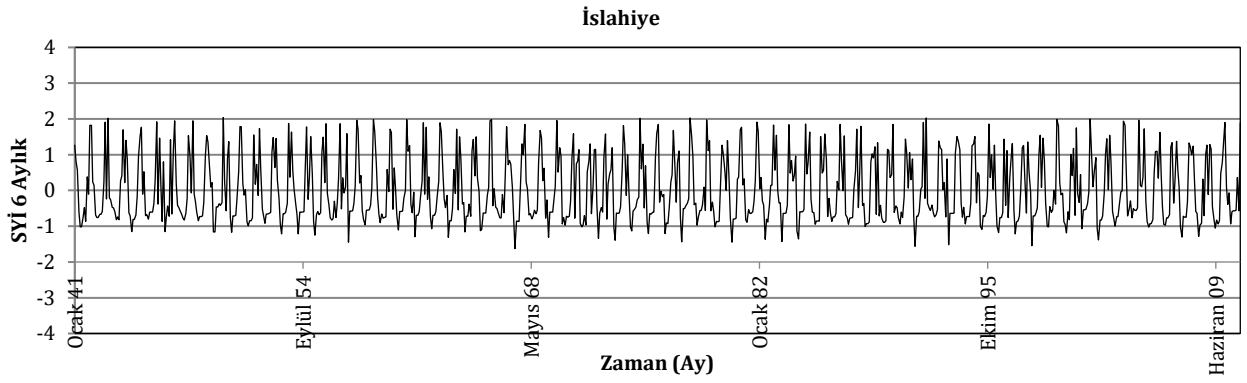
Şekil 5a. Gaziantep İstasyonu 3 aylık zaman serisi grafiği



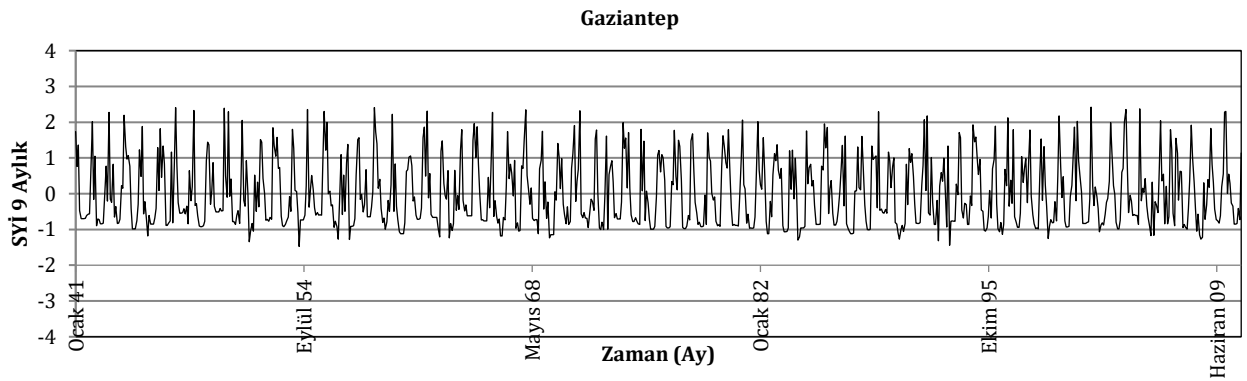
Şekil 5b. İslahiye İstasyonu 3 aylık zaman serisi grafiği



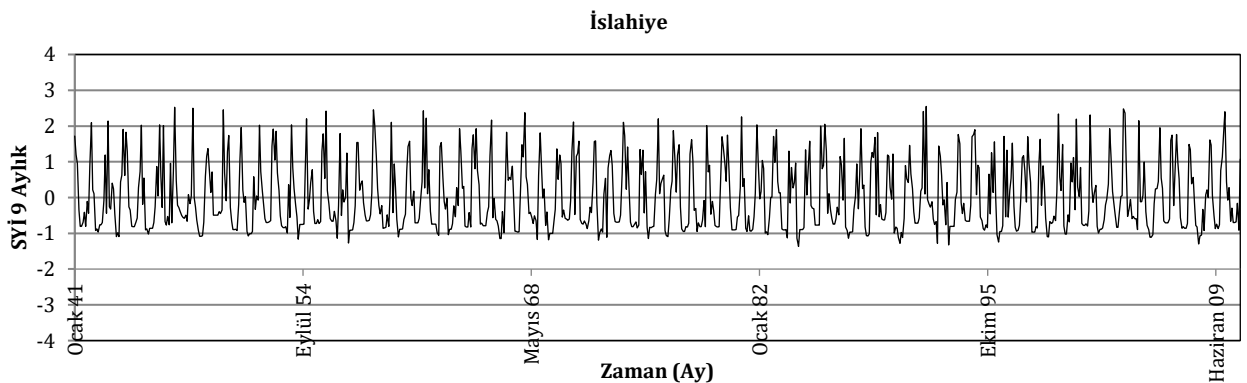
Şekil 6a. Gaziantep İstasyonu 6 aylık zaman serisi grafiği



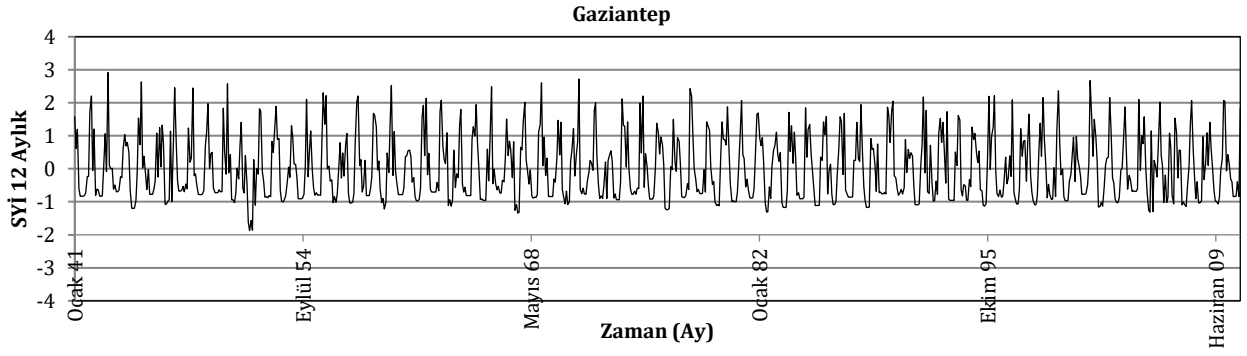
Şekil 6b. İslahiye İstasyonu 6 aylık zaman serisi grafiği



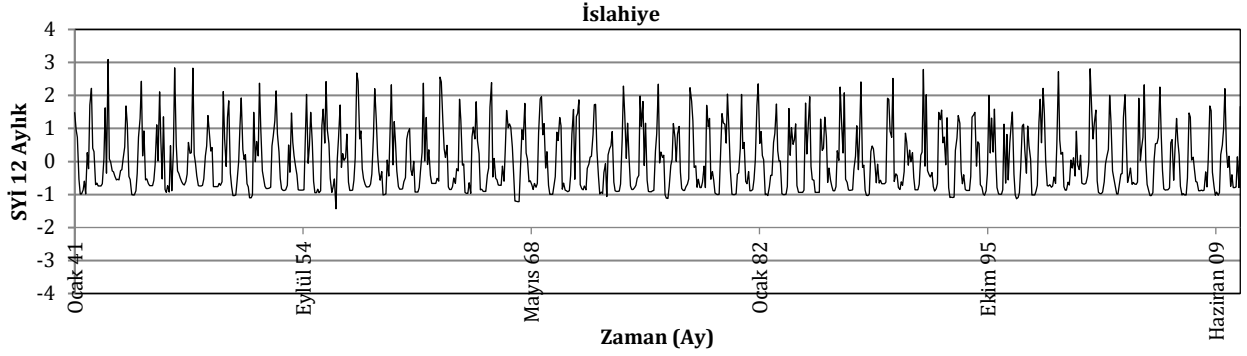
Şekil 7a. Gaziantep İstasyonu 9 aylık zaman serisi grafiği



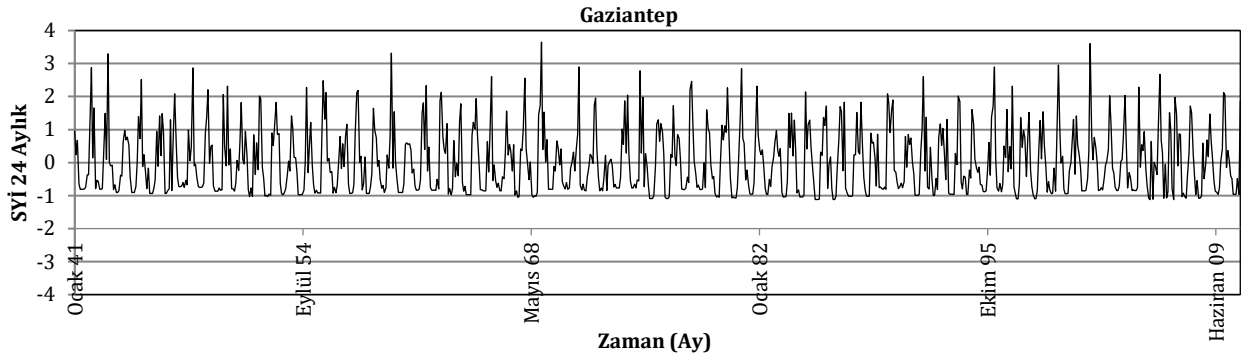
Şekil 7b. İslahiye İstasyonu 9 aylık zaman serisi grafiği



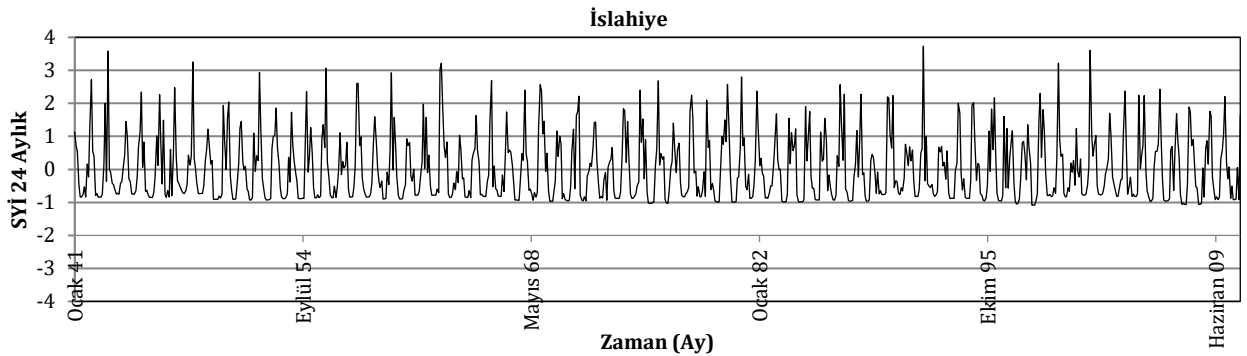
Şekil 8a. Gaziantep İstasyonu 12 aylık zaman serisi grafiği



Şekil 8b. İslahiye İstasyonu 12 aylık zaman serisi grafiği



Şekil 9a. Gaziantep İstasyonu 24 aylık zaman serisi grafiği



Şekil 9b. İslahiye İstasyonu 24 aylık zaman serisi grafiği

İstasyonların 6 aylık zaman serilerini içeren grafikler incelendiğinde İslahiye istasyonu her ne kadar düzenli gibi görünse de 1960'lı yılların sonunda kuraklık düzeyinin az da olsa arttığı görülmüştür. Gaziantep istasyonunda ise çeşitli zamanlarda yağışlılık ve kuraklık düzeylerinin yer yer pik yaptığı belirlenmiştir (Şekil 6a, 6b). 1960'lı yılların başında yağışlı dönemler artışa geçerken, 1950'li yılların

başları başta olmak üzere neredeyse her 10 senede bir kuraklığın pik yaptığı saptanmıştır.

Şekil 7a ve 7b'ye göre, 9 aylık SYİ grafiklerinde her iki istasyonun da dağılımı oldukça benzerlik göstermektedir. İslahiye istasyonunda diğer yıllara oranla az da olsa 1980'li yılların başında kuraklık artmıştır. Gaziantep istasyonunda ise 1950-1960

yılları arasında ve 1990'lı yılların başında kuraklığın hafif derecede arttığı gözlemlenmiştir.

İstasyonların 12 aylık zaman serisi dağılımlarına bakıldığında İslahiye istasyonunda da Gaziantep istasyonunda da 1950-1960 yılları arasında kuraklığın arttığı açıkça görülmektedir (Şekil 8a, 8b).

24 aylık SYİ değerleriyle oluşturulmuş zaman serisi grafiklerine bakıldığında her iki istasyon için de genel olarak benzer kuraklık kategorileri gözlemlenmiştir (Şekil 9a, 9b). Yalnızca Gaziantep istasyonu için 2005-2010 yılları arasında diğer senelere oranla kuraklığın küçük bir değişim göstererek arttığı söylenebilir.

Zaman serilerinin tümü göz önünde bulundurulduğunda genel olarak aynı zaman periyodunda SYİ değerlerinin konumlarının da etkisiyle her iki istasyon için de benzerlik gösterdiği söylenebilir. 3, 9, 12 ve 24 aylık ölçümlerde 1941-2010 yılları arasında saptanan, kuraklık kategorisi yüksek ayların SYİ değerleri ile kuraklık kategorisi normal ayların SYİ değerleri arasında büyük bir fark gözlemlenmemiştir. Ancak 6 aylık SYİ değerlerinin oluşturduğu grafiklerde kuraklığın pik yaptığı dönemler açıkça görülmektedir.

1941-2010 yılları arasında Gaziantep ve İslahiye istasyonlarında kaydedilen mevsimlik yağış miktarlarının dağılımları Tablo 2'de verilmektedir. Yıllık toplam yağışın %51'i Aralık-Şubat ayları arasında kaydedilmiştir. İslahiye istasyonunda ise bu durum Aralık-Şubat ayları arasında yıllık toplam yağışın %54'üne kadar ulaşmıştır.

Tablo 2. İstasyonlardaki yağışın mevsimlere göre yüzdelik dağılımı

İstasyonlar	Kış (%)	İlkbahar (%)	Yaz (%)	Sonbahar (%)
Gaziantep	51.14	27.90	2.20	18.76
İslahiye	53.98	26.98	1.33	17.71

Her iki istasyonda da en az yağışın görüldüğü aylar yaz ayları olmuştur. Bahar aylarında ise iki istasyon için de benzer durumlar gözlenmiştir. Gaziantep istasyonunda toplam yağışın %27,9'luk kısmı ilkbahar, %18.76'lık kısmı ise sonbahar aylarında kaydedilmiştir. İslahiye istasyonunda ise kış ayında Gaziantep istasyonuna oranla daha fazla yağış almasına rağmen bahar aylarında nispeten daha az yağış gözlemlenmiştir. İslahiye istasyonunda bir sene içerisindeki toplam yağışın ortalama olarak %26.98'lik kısmı ilkbahar, %17.71'lik kısmı ise sonbahar aylarında kaydedilmiştir. Yağışlı geçen dönemlerin sayılarının benzerlikleri her iki istasyon verilerinin birbirleri ile uyumlu olduklarını göstermektedir.

Tablo 3 ve 4'te Gaziantep ve İslahiye istasyonlarının hesaplanan SYİ değerlerine göre kuraklık şiddeti kategorileri iki farklı zaman diliminde incelenmiş ve

görülme yüzdeleri hesaplanmıştır. Her istasyon için ayrı ayrı 3, 6, 9, 12 ve 24 aylık zaman serileri göz önüne bulundurularak aşırı şiddetli kuraklık, orta şiddetli kuraklık, şiddetli kuraklık ve son olarak hafif şiddetli kuraklık süreleri saptanmıştır. İncelenen zaman aralığının iki farklı dilime ayrılmasıyla kuraklık şiddeti kategorilerinin sayılarındaki farklılıklar bölgedeki kuraklığın zamansal değişimi açısından daha açıklayıcı olacaktır.

Gaziantep ve İslahiye istasyonlarında hesaplanan 3, 6, 9, 12 ve 24 aylık SYİ değerlerine göre her iki zaman diliminde Gaziantep ve İslahiye istasyonlarının en kurak olduğu yıllar ve kuraklık süreleri buldukları konumun da etkisiyle oldukça benzerlik göstermektedir.

1941-1975 yılları arasındaki ilk 35 yılda Gaziantep ve İslahiye istasyonlarında genel olarak hafif kuraklık düzeyi gözlemlenmiştir. Bu süreçte iki istasyon için de aşırı şiddetli kuraklık saptanmamıştır. Bunların dışında her iki istasyonda da orta ve şiddetli kuraklık saptanan aylar mevcuttur. Orta şiddetli kuraklık gözlenen ayların sayısı ise Gaziantep istasyonunda İslahiye istasyonuna oranla daha fazla görülmüştür. 3 aylık periyotta %17.6'lık oranla orta şiddetli kuraklık en çok Gaziantep istasyonunda, 24 aylık periyotta %1.4'lük oranla en az İslahiye istasyonunda görülmüştür. Şiddetli kuraklık, orta şiddetli kuraklığa göre daha az ve genellikle Gaziantep istasyonunda gözlemlenmiştir ve süresi 6 ve 12 aylık periyotlara göre toplam 8 ay olarak belirlenmiştir. İslahiye istasyonunda ise 6 aylık periyotta sadece 1 ay olarak saptanmıştır. Aşırı şiddetli kuraklık, sadece Gaziantep istasyonu için 6 aylık periyotta 4 ay süreyle gözlenmiştir.

1976-2010 yılları arasındaki zaman diliminde ise ilk kısım benzer bir tablo ortaya çıktığı görülmüştür. Bu dönemde de her iki istasyon için çoğunlukla hafif şiddetli kurak dönemler tespit edilmiştir. Orta şiddetli kurak dönemlere bakıldığında yine baştaki 35 yıllık ilk zaman dilimine benzer şekilde Gaziantep istasyonunda az farklarla daha çok gözlemlendiği fark edilmiştir. Bu süreçte şiddetli kuraklık sadece 6 aylık periyotta 5 ay Gaziantep istasyonunda, 3 ay ise İslahiye istasyonunda ölçülmüştür. Aşırı şiddetli kuraklık bu zaman diliminde görülmemiştir ancak orta şiddetli kuraklığın görülme süresinde 6, 9, 12 ve 24 aylık periyotlarda artış gözlenmiştir.

Tablo 3 ve Tablo 4'e ek olarak ayrıca Gaziantep ve İslahiye istasyonlarında 3, 6, 9, 12 ve 24 aylık periyotlarda şiddetli kuraklık ve aşırı şiddetli kuraklık kategorileri görülen ortak yıllar Tablo 5'de özetlenmiştir. Orta şiddetli kuraklık kategorisi bu tabloya eklenmemiştir. Çünkü, orta şiddetli kuraklık kategorisi, iki istasyon için neredeyse tüm yıllarda en az bir ay, en çok dört ay olmak üzere sıklıkla görülmüştür.

Tablo 3. 1941-1975 Yılları aralığında meteorolojik kuraklık şiddeti kategorileri sayı ve yüzdeleri

	İstasyon	3 aylık SYİ	%	6 aylık SYİ	%	9 aylık SYİ	%	12 aylık SYİ	%	24 aylık SYİ	%
Hafif Şiddetli kuraklık (-1<SYİ<0)	Gaziantep	195	46.4	229	54.5	235	56	223	53.1	241	57.4
	İslahiye	200	47.6	228	54.2	234	55.7	231	55	250	59.5
Orta şiddetli kuraklık (-1.5<SYİ<-1)	Gaziantep	74	17.6	22	5.2	25	6	25	5.9	16	3.8
	İslahiye	42	10	26	6.2	25	6	17	4	6	1.4
Şiddetli kuraklık (-2<SYİ<-1.5)	Gaziantep	0	0	4	0.9	0	0	4	0.9	0	0
	İslahiye	0	0	1	0.2	0	0	0	0	0	0
Aşırı şiddetli kuraklık (SYİ<-2)	Gaziantep	0	0	4	0.9	0	0	0	0	0	0
	İslahiye	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Toplam Kuraklık	Gaziantep	269	64	259	61.6	260	61.9	252	60	257	61.2
	İslahiye	242	57.6	255	60.7	259	61.6	248	59	256	60.9

Tablo 4. 1976-2010 Yılları aralığında meteorolojik kuraklık şiddeti kategorileri sayı ve yüzdeleri

	İstasyon	3 aylık SYİ	%	6 aylık SYİ	%	9 aylık SYİ	%	12 aylık SYİ	%	24 aylık SYİ	%
Hafif Şiddetli kuraklık (-1<SYİ<0)	Gaziantep	199	47.4	201	47.8	203	48.3	179	42.6	186	44.2
	İslahiye	170	40.5	220	52.4	218	51.9	217	51.6	230	54.7
Orta şiddetli kuraklık (-1.5<SYİ<-1)	Gaziantep	41	9.7	26	6.2	31	7.4	53	12.6	49	11.6
	İslahiye	46	10.9	24	5.7	27	6.4	30	7.1	12	2.8
Şiddetli kuraklık (-2<SYİ<-1.5)	Gaziantep	0	0	5	1.2	0	0	0	0	0	0
	İslahiye	0	0	3	0.7	0	0	0	0	0	0
Aşırı şiddetli kuraklık (SYİ<-2)	Gaziantep	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	İslahiye	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Toplam Kuraklık	Gaziantep	240	57.1	232	55.2	234	55.7	232	55.2	235	55.9
	İslahiye	216	51.4	247	58.8	245	58.3	247	58.8	242	57.6

Tablo 5. Gaziantep ve İslahiye istasyonlarında şiddetli kuraklık ve aşırı şiddetli kuraklık görülen yıllar

Kuraklık Kategorileri	İstasyonlar	3 aylık periyot	6 aylık periyot	9 aylık periyot	12 aylık periyot	24 aylık periyot
Şiddetli Kuraklık	Gaziantep	-	1944 (1ay), 1946 (1ay), 1963 (1ay), 1967 (1ay), 1976 (1ay), 1982 (1ay), 1991 (1ay), 2002 (1ay), 2007 (1ay)	-	1951 (4 ay)	-
	İslahiye	-	1967 (1ay), 1991 (1ay), 1993 (1ay), 1998 (1ay)	-	-	-
Aşırı Şiddetli Kuraklık	Gaziantep	-	1955 (4 ay)	-	-	-
	İslahiye	-	-	-	-	-

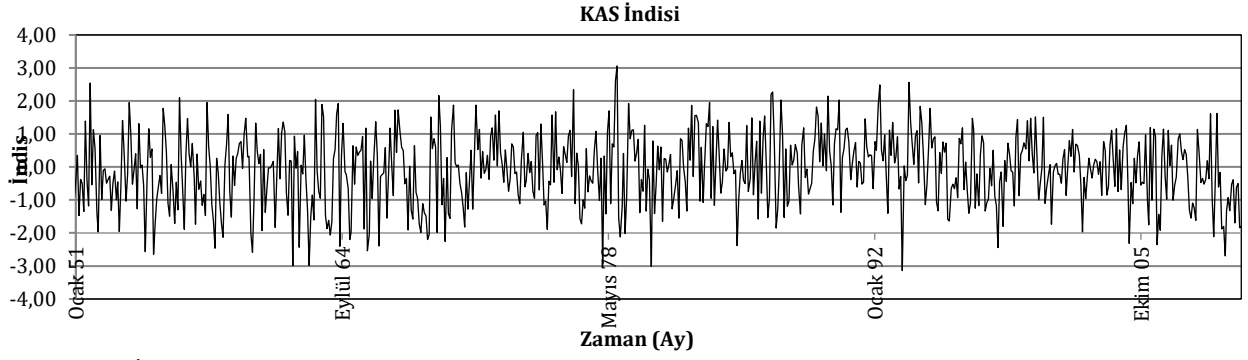
Tablo 5'e göre şiddetli kuraklık kategorisi, 6 aylık periyotta, Gaziantep istasyonunda 1940-2010 yılları arasında 1940'lı, 1960'lı ve 2000'li yıllarda da görülürken, her iki istasyon için özellikle 1990'lı yıllarda ortak olarak gözlenmiştir. Aşırı şiddetli kuraklık kategorisi ise sadece 1955'de 4 ay süreyle Gaziantep istasyonunda gözlenmiştir.

KAS değerleri ile bölgeye ait SYİ değerlerinin değişimini karşılaştırabilmek için USA National Weather Service'den elde edilen, 1950-2010 yılları arasında 61 yıllık (732 ay) KAS indisinin zaman serisi Şekil 10'da verilmektedir [22].

Şekil 10'a göre KAS indisinin negatif değerler aldığı dönemlerin SYİ zaman serilerinde yağışlı süreçlere karşılık geldiği görülmektedir. Şekil 5a'da Gaziantep istasyonu 3 aylık periyottaki SYİ değerlerinde 2009

yılında gözlenen aşırı yağışlı dönemle, Şekil 5b'de İslahiye istasyonu için 1964'de gözlenen çok yağışlı dönem KAS indisinin negatif olduğu zaman aralığına karşılık gelmektedir. Benzer olarak Şekil 6a ve 6b'de 6 aylık periyottaki SYİ serilerinde 1950 ve 1960 yılları arasında her iki istasyonda gözlenen çok kurak süreçlere karşılık KAS indisi bu zaman aralığında pozitif değerler almaktadır.

Gaziantep ve İslahiye istasyonlarına ait 3, 6, 9,12 ve 24 aylık SYİ değerleri ile KAS indisi değerlerinin aynı ana kitleden geldiği hipotezi kabul edilerek Kolmogorov-Smirnov sınaması yapılmıştır. Her iki istasyona ait tüm periyotlar için elde edilen sınamaya sonuçlarına göre $\alpha=0.05$ güven aralığında P değerleri 0.0001'den küçük bulunmuştur. Yani SYİ değerleri ile KAS indisi değerleri aynı ana kitledendir hipotezi reddedilmektedir.



Şekil 10. KAS İndisi Zaman Serisi [22]

SYİ değerleri ile KAS indisi değerlerinin arasında negatif bir ilişkinin olabileceği durumu için, kuraklık şiddeti kategorilerinin sürelerinin belirlendiği iki ayrı zaman diliminde korelasyon analizi yapılmıştır. Her iki istasyon için KAS indisi değerleri ile 3, 6, 9, 12 ve 24 aylık SYİ değerleri arasında negatif bir ilişki tespit edilirken ortalama korelasyon katsayısı -0.15 olarak bulunmuştur.

Türkeş, son yıllarda KAS'ın negatif evresiyle bağlantılı olarak Türkiye'de uzun süreli ve ortalamadan daha nemli koşulların etkili olabileceğini belirtmiştir [19]. Benzer şekilde Tablo 3 ve 4'te de iki ayrı zaman diliminde incelediğimiz kuraklık sıklıklarına göre, 1976-2010 zaman aralığında kurak geçen sürelerin bir miktar azaldığı; yağışlı geçen sürelerin ise arttığı görülmüştür. Bu süreç Şekil 10'da verilen KAS indisi zaman serisinin son yıllardaki negatif evresiyle örtüşmektedir.

Bölgedeki yağışlı ve kurak geçen dönemlerin KAS'ın pozitif ve negatif süreçlerinden etkilenebileceği düşünülerek, KAS ve SYİ serileri arasındaki ilişki incelenmiştir. Gaziantep istasyonunda 6 aylık periyotta aşırı şiddetli kuraklığın gözlemlendiği 1955 yılı Temmuz, Ağustos, Eylül ve Ekim aylarında KAS indisinin negatif fazda seyrettiği görülmüştür.

4. Sonuçlar

Çalışmada Gaziantep ili meteorolojik kuraklık analizi SYİ ile yapılmıştır. Gaziantep ve İslahiye istasyonlarından elde edilen yağış verileri kullanılarak elde edilen sonuçlara göre, yağış miktarı bakımından, istasyonlar yıllık ortalama 265 mm'lik bir fark göstermektedirler. Yağışın mevsimlere göre dağılımı her iki istasyonda da benzerlik göstermektedir. Bölgelerde en çok yağış kış aylarında en az yağış ise yaz aylarında kaydedilmiştir. Gaziantep istasyonunda en uzun kurak dönem 1950-1960 yılları arasında, İslahiye istasyonunda ise 1960'lı yılların başlarında yaşanmıştır. Her iki istasyon için de 1941-2010 yılları arası genel olarak hafif kurak düzeyde geçmiştir. Dönem dönem kuraklık şiddeti artsa da aşırı şiddetli kuraklık sadece Gaziantep istasyonunda ve kısa bir süre gözlemlenmiştir. Daha sonra, KAS indisleri ile 3, 6, 9, 12 ve 24 aylık SYİ değerlerinin birbirleri ile

uyumluluğu Kolmogorov-Smirnov testi ile karşılaştırılmış ancak bir benzerlik saptanamamıştır. Genel olarak KAS'ın pozitif dönemleri için yağış verilerinin ortalamasının altında olması ve negatif dönemleri için yağış verilerinin ortalamasının üstünde olması göz önünde bulundurularak aralarında ters bir ilişkinin olabileceği düşünülmüştür. SYİ ve KAS indisleri arasında tüm periyotlarda gerçekleştirilen regresyon analizinde -0.15 korelasyon katsayısı elde edilmiştir. KAS'daki basınç farklılıkları rüzgar hızlarını ve nemlilik seviyelerini etkileyerek özellikle ülkemiz sınırları içerisinde Akdeniz bölgesinde kuraklık riskinin artmasına neden olmaktadır. Gaziantep ili coğrafi konumu itibari ile Akdeniz bölgesine yakınlığı ile kuraklık riskinden etkilenebilecek illerimiz arasındadır. Küresel ısınma ile KAS'daki değişimler bölge için iklim değişiklikleri olarak kendini hissettirmektedir.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Yetmen, H. 2013. Van Gölü Havzası'nın Kuraklık Analizi. 21. Yüzyılda Eğitim ve Toplum, 3(5), 184-198.
- [2] Mckee, T.B., Doesken, N.J. and Kleist, J. 1993. The relation of drought frequency and duration to time scales. Eighth Conference on Applied Climatology, 17-22 January, Anaheim, California, USA, 179-184.
- [3] Pamuk, G., Özgürel, M. ve Topçuoğlu, K. 2004. Standart Yağış İndisi (SPI) ile Ege Bölgesindeki Kuraklık Analizi. Ege Üniv. Ziraat Fak. Derg., 41(1), 99-106.
- [4] Yüceerim, G., Yılmaz, G., Etöz, M. ve Acar, O. 2019. Kocadere Havzasında Standartlaştırılmış Yağış İndeksi İle Farklı Zaman Ölçeğinde Kuraklık Analizi. Toprak Su Dergisi, 70-76.

- [5] Merkoci A.L., Mustaqi V., Mucaj L., Dvorani M. 2013. Arnavutluk Bölgesi'nde Kuraklık ve Standart Yağış İndeksinin (SPI) Kullanımı. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 28(1), 161-166.
- [6] Tuna H., Malkoç F., Yılmaz Ö. 2009. Çoruh Havzası'nda SPI ile Kuraklık Analizi ve Çevresel Etkileri. Doğu Karadeniz Bölgesi Hidroelektrik Enerji Potansiyeli ve Bunun Ülke Enerji Politikalarındaki Yeri, 13-15 Kasım, Trabzon, 114-129.
- [7] Yıldırım I., Aksoy H. 2019. Gediz Havzası'nda SPI Kuraklık Sınıfları Geçiş Olasılıklarının Belirlenmesi. 10. Ulusal Hidroloji Kongresi, 9-12 Ekim, Muğla, 1-7.
- [8] Efe B., Özgür E. 2014. Standart Yağış İndeksi (SPI) ve Normalin Yüzdesi Metodu (PNI) ile Konya ve Çevresinin Kuraklık Analizi. 2. Uluslar arası Katılımlı Kuraklık ve Çölleşme Sempozyumu, 16-18 Eylül, Konya, 1-6.
- [9] Bakanoğulları F. 2020. Kırsal Havzalarda Kuraklığın İki Yöntem (SPEI ve SPI) Kullanılarak Belirlenmesi: Kumdere Havzası Örneği. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi, 7(1), 146-156.
- [10] Özfidaner M., Topaloğlu F. 2020. Standart Yağış İndeksi Yöntemi İle Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde Kuraklık Analizi. Toprak Su Dergisi, 9(2), 130-136.
- [11] Tuğrul T., Doğan S., Dursun Ş. 2019. Güneydoğu Anadolu Bölgesi'ndeki İllerin Kuraklık Analizi. Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi, 7(4), 705-712.
- [12] Dikici M. 2019. Ası Havzası'nda (Türkiye) Kuraklık Analizi. Doğal Afetler ve Çevre Dergisi, 5(1), 22-40.
- [13] Demircan M., Gürkan H., Türkoğlu N., Çiçek İ. 2018. Türkiye Sıcaklıklarının Kuzey Atlantik Salınımı (NAO) İndisi ile İlişkisi. TÜCAUM 30.Yıl Uluslar arası Coğrafya Sempozyumu, 3-6 Ekim, Ankara, 799-812.
- [14] Yılmaz C.B., Demir V., Sevimli M.F. 2020. Karadeniz Yağışlarının Kuzey Atlantik Salınımı ile İlişkisi, 6(3), 248-254.
- [15] Anonim, 2021. İslahiye Belediyesi. <https://www.islahiye.bel.tr/islahiye/cografya> (Erişim Tarihi: 25.01.2021).
- [16] Anonim, 2021. Gaziantep Organize Sanayi Bölgesi. <https://gaosb.org> (Erişim Tarihi: 25.01.2021).
- [17] Wanner, H., Brönnimann, S., Casty, C., Gyalistras, D., Luterbacher, J., Schmutz, C., Stephenson, D.B. and Xoplaki, E. 2001. North Atlantic Oscillation-concepts and studies. *Surveys in Geophysics*, 22(4), 321-381.
- [18] Hurrell, J.W. 1995a. Decadal Trends In The North Atlantic Oscillation And Relationships To Regional Temperature And Precipitation. *Science*, 269: 676-679.
- [19] Türkeş, M., ve Erlat, E. 2003. Precipitation changes and variability in Turkey linked to the North Atlantic Oscillation during the period 1930-2000. *International Journal of Climatology: A Journal of the Royal Meteorological Society*, 23(14), 1771-1796.
- [20] Türkeş, M. 2012. Türkiye'de gözlenen ve öngörülen iklim değişikliği, kuraklık ve çölleşme. *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, 4(2), 1-32.
- [21] Gümüş, V., Başak, A., ve Oruç, N. 2016. Standartlaştırılmış Yağış İndeksi (SYİ) Yöntemi ile Şanlıurfa İstasyonunun Kuraklık Analizi. *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 1(1), 36-44.
- [22] Anonim, 2021. National Weather Service. <https://www.weather.gov/> (Erişim Tarihi: 25.01.2021).

Yeni Piridin Halkası Taşıyan SNS Pincer Tipi Ligand ile Cu, Ni ve Pd Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Çalışmaları

Güler DEGER¹, Hatice Gamze SOGUKOMEROGULLARI², Mehmet SÖNMEZ³

^{1,3}Gaziantep Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 27310, Gaziantep, Türkiye

² Gaziantep Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri MYO, Tıbbi Hizmetler ve Teknikleri Bölümü, 27310, Gaziantep, Türkiye

(Alınış / Received: 29.01.2021, Kabul / Accepted: 01.06.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler
SNS Pincer tip ligand,
Metal kompleks,
Karakterizasyon,
Tiyoeater

Özet: 2,6-biskloropiridin ve 2-triflorometilbenzentiyoil'ün 1:2 oranında reaksiyonundan yeni SNS pincer tip ligand olan 2,6-bis(((triflorometil)fenil)tiyo)metilpiridin (SNS) sentezlenmiştir. Ligand ve sırasıyla Cu(II), Ni(II) ve Pd(II) klorür tuzlarının 1:1 oranında reaksiyonundan bakır (SNS-Cu(II)), nikel (SNS-Ni(II)) ve palladyum (SNS-Pd(II)) kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin merkezinde bulunan metalin (M), hem azot (N) atomuna hem de iki taraftan kükürt (S) atomlarına meridyonel olarak bağlanması ile SNS kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen bileşikler NMR (sadece ligand), UV-Vis, FT-IR spektroskopik teknikleri, elementel analiz, TGA-DTA, erime noktası tayini yöntemi ile karakterize edilmiştir. Kompleksler beş koordinasyonlu üçgen bipiramidal geometrik yapıya sahiptir. Ayrıca komplekslerin molar iletkenlik değerlerinin 1.07-1.62 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasında olduğu görülmüştür. Kompleksler iletkenlik özelliğine sahip değildir. Komplekslerin TGA eğrileri incelendiğinde, termal kararlılıklarının Pd>Cu>Ni olduğu gözlemlenmiştir.

Synthesis, Characterization and Termal Studies of Cu, Ni and Pd Complexes with New SNS Pincer Type Ligand Bearing Pyridine Ring

Keywords
SNS Pincer type ligand,
Metal complex,
Characterization,
Thioether

Abstract: The new SNS pincer type ligand 2,6-bis(((trifluoromethyl)phenyl)thio)methylpyridine (SNS) was synthesized from the reaction of 2,6-bischloropyridine and 2-trifluoromethylbenzenethiol at a ratio of 1:2. Copper (SNS-Cu(II)), nickel (SNS-Ni(II)) and palladium (SNS-Pd(II)) complexes were synthesized from the 1:1 reaction of ligand and Cu(II), Ni(II), Pd(II) chloride salts, respectively. SNS complexes were obtained by meridional bonding of the metal (M) in the center of the complexes to both the nitrogen (N) atom and two sulfur (S) atoms. The synthesized compounds were characterized by NMR (ligand only), UV-Vis, FT-IR spectroscopic techniques, elemental analysis, TGA-DTA, melting point determination method. The complexes have a five coordinated triangular bipyramidal geometric structure. In addition, the molar conductivity values of the complexes were observed to be between 1.07-1.62 $\mu\text{S}/\text{cm}$. The complexes do not have conductivity properties. When the TGA curves of the complexes were examined, it was observed that their thermal stability was Pd>Cu>Ni.

1. Giriş

1970'lerden itibaren pincer ligand ve kompleksleri üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmış ve bu bileşiklerin doğası açıklanmaya çalışılmıştır. Pincer bileşiklerinin katalitik, farmasötik, biyokimya gibi birçok disiplinde ilgi çekici ve önemli çalışmalarda da etkili olduğu vurgulanmıştır [1, 2]. Geçiş metallerinin çeşitliliği sayesinde pincer(kıskaç) tipinde birçok ligandan farklı kompleksler sentezlenmiştir. Bu

sentez çalışmaları liganddaki çeşitliliği desteklemekte ve halen araştırmalar devam etmektedir [3-6].

Kıskaç komplekslerin yapısı incelendiğinde, iyi termal stabiliteleri ve ayarlanabilir kimyasal özellikleri avantaj sağlamaktadır. Pincer komplekslerin azot (N), oksijen (O), fosfor (P), kükürt (S) ve karbon (C) gibi elektron verici atomlar ve alkil, aril grupları gibi yer değiştiren gruplarla çevrenmesiyle kazandığı elektronik ve sterik

özellikleri sayesinde, metal boyutunun tekrar değiştirilmesi sağlanmaktadır [7-10].

Aromatik bileşiklerden türeyen pincer ligand ve kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar gün geçtikçe daha da ilgi çekici olmaktadır. Aromatik pincer ligandlar merkezdeki metal için katı bir koordinasyon ortamı sağlamak ve böylelikle yüksek termal kararlılığa sahip yeni pincer kompleksler oluşmaktadır [11].

Kısaç ligandların özellikleri son yıllarda göz alıcı olmaya başlamıştır. Bu önemli özelliklerden yararlanılan katalizörlerin; özellikle geri kazanılabilirlik ve tekrar kullanılabilirlik, katı destekler üzerindeki immobilizasyonu son zamanlarda daha geniş değerlendirme imkanı sağlamıştır [12]. Bu açıdan bakıldığında; silika, manyetik, nanopartiküller, karbon nanotüpler, reçineler, polimerler gibi çeşitli katı destekler ve MOF(molekül organik kafesler), çok yönlü metal kısaç katalizörlerinin hareketsizleştirilmesi için kullanılmıştır [13-19].

SNS ligand kompleksleri diğer tipteki pincer(kısaç) komplekslere göre daha az ilgi görmüştür. Etilenin trimerizasyonunda SNS-Cr katalizörünün iyi aktivite göstermesiyle SNS tipindeki komplekslere dayalı araştırmalar artmıştır [20, 21]. Tridentat SNS ligandlarının başka bir avantajı ligandları değişime, çeşitliliğe açık hale getiren omurgaların karışık donör mukavemetidir. SNS kompleksleri katalitik uygulamalar açısından oldukça ilgi çekmektedir. Dahası SNS-Cu(II) kompleksleri üzerine de birçok çalışma rapor edilmiştir [22-24].

Bu çalışmada, yeni SNS tipindeki 2,6-bis(((triflorometil)fenil)tiyo)metil)piridin ligandı ve bu ligandın Cu⁺², Pd⁺² ve Ni⁺² kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları; elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, NMR, TGA gibi yöntemlerle aydınlatılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

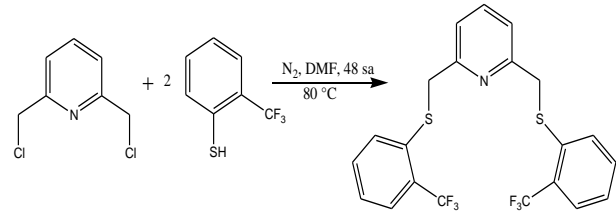
Deneyisel çalışmalarda laboratuvar ortamında kullanılan tüm kimyasallar, saflaştırma ve sentez için kullanılan çözücüler, Sigma-Aldrich ve Merck'in Türkiye'deki distribütör firmalarından sağlanmıştır. DMF içerisinde ligandın ve kompleks bileşiklerin ultraviyole-görünür (UV-Vis) spektrumları PG Instruments (UK) T80 + UV-Vis spektrofotometre ile kaydedilmiştir. Ligandın ¹H ve ¹³C nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumları, Bruker Yüksek Performanslı Dijital FTNMR (400 MHz) spektrometresi kullanılarak DMSO-d₆'da ölçülmüştür. Bileşiklerin FT-IR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spektrometresi (ATR örnekleme aksesuarı) kullanılarak 4000-400 cm⁻¹ aralığında

ölçülmüştür. C, H, N ve S için element analizi Thermo Scientific Flash EA 2000 CHNS elementel analiz cihazı ile yapılmıştır. TGA eğrileri STA7300 HITACHI cihazı ile azot gazı (N₂) ortamında 20-1000 °C aralığında ve dakikada 10 °C artırılarak yakılması kaydedilmiştir. Molar iletkenlik ölçümleri, oda koşullarında ve DMF de ORION 4 STAR pH Conductivity Benchtop model iletkenlik cihazıyla ölçülmüştür.

2.2. Metot

2.2.1. 2,6-bis(((triflorometil)fenil)tiyo)metil)piridin ligandın sentezi (SNS)

0,177 g 2,6-biskloropiridin üzerine 20 ml DMF ilave edilip çözülmesi sağlandı. Üzerine 0,166 g KI ve 0,542 g K₂CO₃ üzerine eklendi. Aynı balonun içerisine 264 µl 2-triflorometilbenzentiyoil eklendi. Balon, azot gazı ortamında 80 °C sıcaklıkta 48 saat boyunca yağ banyosunda ısıtıldı. Sentezlenen madde buz içerisine koyularak tepkime sonlandırıldı. Üzerine 15 ml kloroform ilave edildi. Sentez ürünü organik faza çekildi. Reaksiyon ortamında çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı ve ürün kurutuldu. Ligand THF de çözüldü ve dış ortama dietiler konularak yavaş difüzyon yöntemiyle saflaştırıldı. Viskoz, yağimsı bir ligand elde edildi (Şekil 1). (90.4 %); IR, (ATR) cm⁻¹: 3066 (C-H)_{aromatik}, 2933 (C-H)_{alifatik}, 1571 (C=N)_{piridin}, 1258 (C=N-C), 757 (C-S-C); ¹H-NMR DMSO-d₆,400 MHz): δ 7.83 (t, 1H, J=8 Hz, H-4), 7.71 (d_d, 4H, H-11, H-10), 7.54 (t, 2H, J=8 Hz, H-9), 7.34 (d_d, 4H, H-8, H-3), 4.42 (s, 4H, H-5), 3.36 çözücü piki, 2.50 su piki. ¹³C-NMR (DMSO-d₆,400 MHz): δ 156.68 (C=N) C-2 karbonu, 138.27 C-4 karbonu, 136.20 C-10 karbonu, 133.14 C-7 karbonu, 130.42 C-6 karbonu, 127.18 C-11 karbonu, 127.12 C-9 karbonu, 127.05 C-8 karbonu, 126.35 C-3 karbonu, 122.30 C-12 karbonu, 39.01 C-5 karbonu; UV-Vis (DMF) λ_{max} (Abs): 270 (1,901), 277.38 (1.399) nm. İletkenlik 2x10⁻⁵ M DMF (Λ_M): 0.85 µS/cm. Teorik: C₂₁H₁₅F₆NS₂ (459.47): C, 54.89; H, 3.29; N, 3.05; S, 13.96%. Bulunan: C, 54.63; H, %3.60; N, %3.74; S, 13.39%.

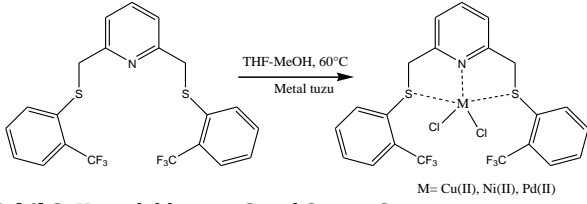


Şekil 1. Ligandın Genel Sentez Şeması

2.2.2. Komplekslerin genel sentez prosedürü

1 mmol ligandın üzerine 15 ml THF ilave edilerek 60 °C sıcaklıkta çözüldü. Üzerine 10 ml metanol içerisinde çözünen 1 mmol metal klorür tuzu ilave edildi. Aniden renk dönümü gerçekleşti. 2 saat boyunca ısı ortamında karıştırıldı. Çökme gerçekleşince tepkime tamamlandı. Daha sonra elde edilen madde süzülde, soğuk su, metanol ve

dietileterde yıkandı. Etanolde saflaştırıldı ve desikatörde kurutuldu (Şekil 2).



Şekil 2. Komplekslerinin Genel Sentez Şeması

2.2.2.1. [Cu(κ^3 -SNS)Cl₂] \cdot H₂O kompleksinin sentezi (SNS-Cu)

Oluşan Cu(II) kompleksinin rengi koyu yeşildir. Verim: 0.452 g (76.2 %). E.N: 95-96 °C. IR, (ATR) ν , cm⁻¹: 3263 (O-H), 3068 (C-H)_{aromatik}, 2960 (C-H)_{alifatik}, 1572 (C=N)_{piridin}, 1259 (C=N-C), 761 (C-S-C); UV-Vis (DMF) λ_{max} (Abs): 270 (1,650), 290.44 (0.874), 357.74 (0.052), 301.49 (0.531) nm; İletkenlik 2×10^{-5} M DMF (Λ_M): 1.07 μ S/cm. Teorik: C₂₁H₁₇Cl₂CuF₆NOS₂ (611.93); C, 41.22; H, 2.80; N, 2.29; S, 10.48 %. Bulunan: C, 42.09; H, 3.17; N, 2.99; S, 10.59 %.

2.2.2.2. [Ni(κ^3 -SNS)Cl₂] \cdot 2H₂O kompleksinin sentezi (SNS-Ni)

Oluşan nikel kompleksinin rengi yeşil-sarıdır. Kompleks yağimsı viskoz bir yapıdadır. Verim: 0.556 g (89.1 %). IR, (ATR) ν , cm⁻¹: 3312 (O-H), 3067 (C-H)_{aromatik}, 2967 (C-H)_{alifatik}, 1572 (C=N)_{piridin}, 1258 (C=N-C), 758 (C-S-C); UV-Vis (DMF) λ_{max} (Abs): 270 (1,347), 286.42 (0.805), 299.48 (0.482) nm; İletkenlik 2×10^{-5} M DMF (Λ_M): 1.27 μ S/cm. Teorik: C₂₁H₁₉Cl₂F₆NNiO₂S₂ (625.1); C, 40.35; H, 3.06; N, 2.24; S, 10.26 %. Bulunan: C, 40.35; H, %2.91; N, %2.40; S, %9.82 %.

2.2.2.3. [Pd(κ^3 -SNS)Cl₂] \cdot 3C₃H₇NO kompleksinin sentezi (SNS-Pd)

Oluşan paladyum kompleksinin rengi bordodur. Verim: 0.558 g (65.3 %). E.N: 78-79 °C. IR, (ATR) ν , cm⁻¹: 3065 (C-H)_{aromatik}, 2959 (C-H)_{alifatik}, 1571 (C=N)_{piridin}, 1257 (C=N-C), 764 (C-S-C); UV-Vis (DMF) λ_{max} (Abs): 270 (1,245), 285.42 (1.002), 300.49 (0.805), 351.71 (0.243), 400.93 (0.201) nm; İletkenlik 2×10^{-5} M DMF (Λ_M): 1.62 μ S/cm. Teorik: C₃₀H₃₆Cl₂F₆N₄O₃PdS₂ (856.08); C, 42.09; H, 4.66; N, 6.65; S, 7.49 %. Bulunan: C, 42.09; H, 4.24; N, 6.54; S, 6.69 %.

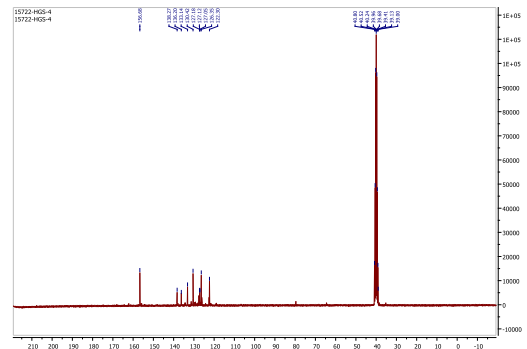
3. Bulgular ve Tartışma

Ligand, 2,6-biskloropiridin ve 2-(triflorometil)benzentiyoil'un 1:2 oranında tepkimesinden sentezlenmiştir. Genel sentez şeması Şekil 1'de gösterildiği gibidir. Bu teknikle 2,6-bis((2-triflorometil)fenil)tiyo)metil)piridin SNS ligandı sentezlenmiştir. Sentezlenen ligand orijinal olup literatür bilgileriyle uyum sağlamaktadır. Bu

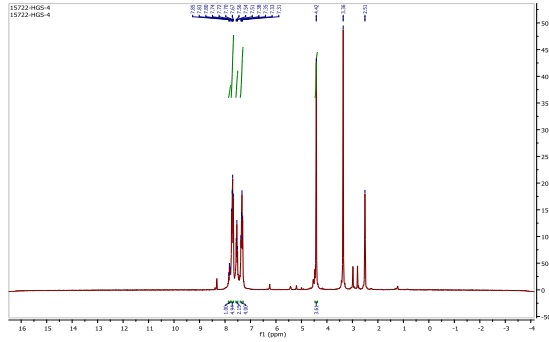
ligandan elde edilen SNS-Cu, SNS-Ni ve SNS-Pd kompleksleri Şekil 2'de gösterilen tepkime şemasına göre sentezlenmiştir. Liganda ve kompleks bileşiklere ait sonuçlar; molekül ağırlıkları, renkleri, molekül formülleri, fiziksel görünüşleri ve elementel analiz sonuçları Bölüm 2.2. Yöntemler bölümünde belirtildiği gibi olup literatür bilgileri ile uyum içerisindedir [24]. SNS pincer tip metal kompleksleri renkli ve havaya dayanıklıdır ayrıca THF, DMF ve etanol gibi yaygın organik çözücüler içinde iyi çözünürler. Komplekslerin molar iletkenlik değerlerinin 1.07-1.62 μ S/cm arasında olduğu görülmüştür. Bu da metal komplekslerinin elektrolitik iletkenliğinin olmadığını göstermektedir [25].

Bu çalışmanın FT-IR sonuçlarına bakıldığında, ligand ve kompleksler için aromatik C-H gerilme bandı 3065-3068 cm⁻¹, alifatik C-H gerilme bandı 2926-2967 cm⁻¹, piridin halkasına ait C=N gerilme bandı 1571-1572 cm⁻¹[26,27], piridin halkasına ait C=N=C eğilme bandı 1257-1259 cm⁻¹, C-S-C gerilme bandı 757-764 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir. Liganda 757 cm⁻¹ de görülen C-S-C bandının komplekslerde 758-764 cm⁻¹ de görülmüştür. Gerilme bandındaki 1-7 cm⁻¹ arasındaki kayma kompleksleşmenin buradan gerçekleştiğini göstermektedir [24]. Komplekslerde M-N gerilme bandı 556-594 cm⁻¹ [28, 29], M-S gerilme bandı 442-463 cm⁻¹de rastlanmaktadır [24, 30].

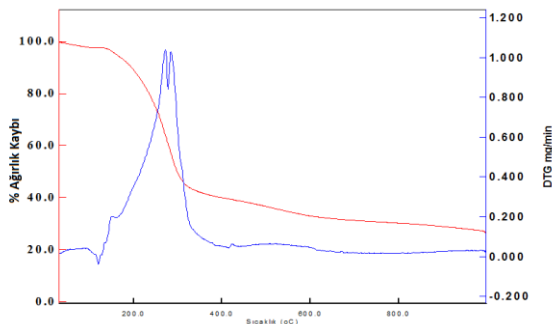
SNS bileşiğinin ¹³C-NMR alınan spektrum kaydında 156.68 ppm'de, piridin halkasındaki C-2 karbonuna bağlı C=N sinyaline aittir. 138.27-122.30 ppm aralığındaki sinyal şiddetlerine bileşikteki piridin ve fenil halkalarına ait aromatik karbonlara aittir. Yapıdaki kükürt atomuna bağlı CH₂ karbonlarına ait sinyal 39.00 ppm'de rastlanmıştır (Şekil 3). SNS ligand bileşiğinin ¹H-NMR spektrum kaydında 7.83 ppm'de H-4 protonu 1H triplet olarak, 7.71 ppm'de H-11 ve H-10 protonları 4H dubletin dubleti olarak, 7.54 ppm'de H-9 protonu 2H triplet olarak, 7.34 ppm de H-8 ve H-3 protonu 4H dubletin dubleti olarak, 4.42 ppm'de H-5 protonu singlet olarak görülmektedir. 3.36 ppm'de çözücüye (DMSO-d₆), 2.50 ppm'de sudan gelen sinyal şiddetine rastlanmaktadır (Şekil 4). Bu değerler literatürle uyum içerisindedir.



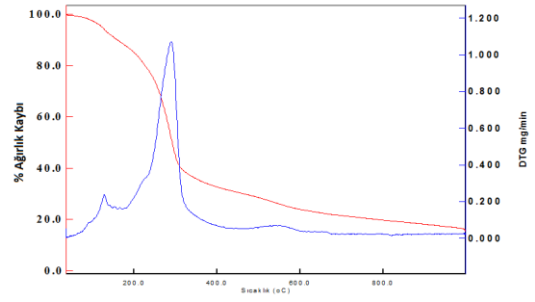
Şekil 3. Ligandın ¹³C-NMR spektrumu

Şekil 4. Ligandın ¹H-NMR spektrumu

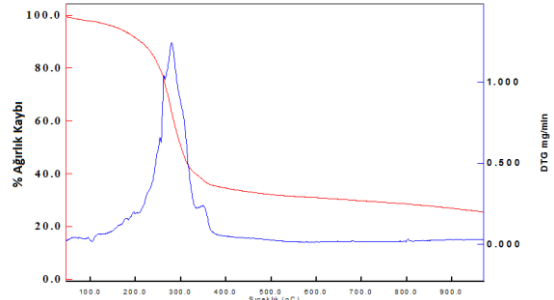
Komplekslerin TGA eğrileri incelendiğinde, termal kararlılıklarının Pd>Cu>Ni olduğu gözlemlenmiştir. SNS-Cu eğrisi incelendiğinde, beş basamakta termal bozunum gözlemlenmiştir. İlk basamakta 1 mol H₂O dehidratasyonu [31], ikinci basamakta 2 mol HCl çıkışı, üçüncü basamakta 2 mol triflorometilfenil, dördüncü ve beşinci basamakta ise diğer organik gruplar dekompoze olarak metal okside dönüşmüştür. SNS-Ni eğrisi incelendiğinde, beş basamakta termal bozunum göstermiştir. İlk basamakta 2 mol H₂O dehidratasyonu [31], ikinci basamakta 2 mol HCl çıkışı, üçüncü basamakta 2 mol triflorometilfenil, dördüncü ve beşinci basamakta ise organik gruplar dekompoze olarak metal okside dönüşmüştür. SNS-Pd eğrisi incelendiğinde, dört basamakta termal bozunum göstermiştir. İlk basamakta 1 mol HCl çıkışı ve ikinci basamakta 1 mol HCl ve 1 mol C₃H₇NO çıkışı, üçüncü basamakta 2 mol C₃H₇NO çıkışı ve 2 mol triflorometilfenil çıkışı, dördüncü basamakta ise diğer organik gruplar dekompoze olarak metal okside dönüşmüştür (Tablo 1). 3 eğri için son sıcaklık aralıklarında olan kütle kaybının, organik parçalamalar ve metal okside ait olduğu düşünülmektedir. Gerçekleşen TGA analiz sonuçları literatürdeki benzer çalışmalarla uyum içerisinde [32].



Şekil 5. SNS-Cu kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 6. SNS-Ni kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 7. SNS-Pd kompleksinin TGA eğrisi

Bileşiklerin UV-Vis spektrumları DMF çözücüsünde, 2x10⁻⁵ M konsantrasyonda 190-1100 nm aralığında kaydedilmiştir. SNS ligand ve komplekslere ait UV-Vis sonuçlarına bakıldığında hem liganda hem de SNS-(Cu, Pd, Ni) komplekslerinde meydana gelen 270 nm'deki pik; fenil halkasına ait π-π* geçişlerini göstermektedir. Burada fenil halkasına ait SNS ligandında 277 nm'de ki görülen absorpsiyon bandı, SNS-Cu kompleksinde; 290, 301, 357 nm dalga boylarındaki absorpsiyon bandları, SNS-Ni kompleksinde 286, 299 nm dalga boylarındaki absorpsiyon bandları ve SNS-Pd kompleksindeki 285, 300, 351 nm dalga boylarındaki absorpsiyon banlarının, piridin halkasına ait π-π* ve n-π* geçişlerine ait olduğunu göstermektedir. SNS-Cu ve SNS-Ni komplekslerinin UV-Vis sonuçlarında, yük transfer geçişleri net olarak gözlemlenmemiştir.

Bunun maskelenmeden dolayı olduğu düşünülmektedir. SNS-Pd UV-Vis sonuçlarında ise 400 nm'deki absorpsiyon bandı, yük transfer geçişlerinin varlığını göstermektedir. Bu da kompleks oluşumuna işaret etmektedir [24, 27].

Sentezlenen SNS komplekslerinin yapısal karakterizasyonu incelendiğinde, komplekslerin üçgen bipiramidal yapıda olduğu düşünülmektedir [24, 30, 33, 34]

Tablo 1. Komplekslerin TGA eğrileri (ağırlık kaybı %; Hesaplanan (Bulunan))

Bileşikler	Birinci basamak (% ağırlık kaybı)	İkinci basamak (% ağırlık kaybı)	Üçüncü basamak (% ağırlık kaybı)	Dördüncü basamak (% ağırlık kaybı)
SNS-Cu	20-147 °C	147-217 °C	217-311 °C	311-606 °C
	2.94 (2.8)	11.92 (12)	47.4 (45)	10.47 (11)
SNS-Ni	20-123 °C	123-211 °C	211-311 °C	311-588 °C
	5.71 (5.5)	11.42 (11.5)	46.66 (46.5)	14.7 (14.8)
SNS-Pd	20-150 °C	150-250 °C	250-361 °C	-
	4.26 (4)	12.79 (13)	51.86 (49)	-

4. Sonuç

Bu çalışmada pincer (kısaç) bileşiklerinin doğası üzerinde durulmuştur. Gerçekleştirilen çalışmada 2,6-biskloropiridin ve 2-triflorometilbenzentiyo'l'den türeyen yeni SNS tipi bileşik olarak, 2,6-bis(((triflorometil)fenil)tiyo)metil)piridin ligandı ve bu ligandın Cu(II), Pd(II) ve Ni(II) klorür tuzları ile 1:1 sitokiyometrik oranında reaksiyonlarından metal komplekslerinin sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen komplekslerin merkezinde bulunan metalin (M), hem azot (N) atomuna hem de iki taraftan kükürt (S) atomlarına meridyonel olarak bağlanması ile SNS kompleksleri elde edilmiştir. Komplekslerin üçgen bipiramit yapıda olduğu düşünülmektedir.

Elde edilen SNS ligand ve komplekslerin karakterizasyonları, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, NMR (sadece ligand) ve TGA analizleri ile yapılmıştır. Sentezlenen maddeler orijinal olup literatür çalışmalarıyla uyum göstermektedir. Literatürde SNS pincer bileşikleri üzerine yapılan çalışmaların fazla olmamasından dolayı, sentezlenen SNS ligand ve komplekslerinin, pincer bileşiklerinin doğası ile ilgili olan çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Moulton, C. J., Shaw, B. L. 1976. Transition metal-carbon bonds. Part XLII. Complexes of nickel, palladium, platinum, rhodium and iridium with the tridentate ligand 2,6-bis[(di-t-butylphosphino)methyl] phenyl. Journal of the Chemical Society Dalton Transactions, 11, 1020-1024.
- [2] Van Koten, G., Timmer, K., Noltes, J. G., Spek, A. L. 1978. A novel type of Pt-C interaction and a model for the final stage in reductive elimination processes involving C-C coupling at Pt; synthesis and molecular geometry of [1,N,N'-η-2,6-bis((dimethylamino) methyl)-toluene]iodoplatinum(II)Tetrafluoroborate. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 6, 249-250.
- [3] Hussein, A. Y., Nazir, A., Wei, S., Francis, V. 2014. Ruthenium pincer complexes: Ligand design and complex synthesis. Coordination Chemistry Reviews, 276, 112-152.
- [4] Albrecht, M., Van Koten, G. 2001. Platinum group organometallics based on pincer complexes:

sensors, switches, and catalysts in memory of Prof. Dr. Luigi M. Venanzi and his pioneering work in organometallic chemistry, particularly in PCP pincer chemistry. Angewandte Chemie International Edition, 40, 3750-3781.

- [5] Van der Boom, M. E., Milstein, D. 2003. Cyclometalated phosphine-based pincer complexes: mechanistic insight in catalysis, coordination, and bond activation. Chemical Reviews, 103, 1759-1792.
- [6] Creaser, C. S., Kaska, W. C. 1978. Complexes of 1,3-bis(dimethylphosphinomethyl) benzene with nickel(II), palladium(II) and iron(II) halides. Inorganica Chimica Acta, 30, 325-326.
- [7] Empsall, H. D., Hyde, E. M., Markham, R., McDonald, W. S., Norton, M. C., Shaw, B. L., Weeks, B. 1977. Synthesis and X-ray structure of an unusual iridium ylide or carbene complex. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 589-590.
- [8] Kelly, W. S. J., Ford, G. H., Nelson, S. M. 1971. Studies on the magnetic crossover in five-coordinate complexes of iron(II), cobalt(II), and nickel(II). Part I. Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 388-396.
- [9] Moulton, C. J., Shaw, B. L. 1976. Transition metal-carbon bonds. Part XLII. Complexes of nickel, palladium, platinum, rhodium and iridium with the tridentate ligand 2,6-bis[(di-t-butylphosphino) methyl]phenyl. Journal of the Chemical Society Dalton Transactions, 1020-1024.
- [10] Khusnutdinova, J. R., Milstein, D. 2015. Metal-ligand cooperation. Angewandte Chemie International Edition, 54, 12236-12273.
- [11] Albrecht, M., Van Koten, G. 2001. Platinum group organometallics based on "pincer" complexes: sensors, switches, and catalysts. Angewandte Chemie International Edition, 40, 3750-3781.
- [12] Zohreh, N., Hosseini, S. H., Tavakolizadeh, M., Busuioc, C., Negrea, R. 2018. Palladium pincer complex incorporation onto the Fe₃O₄-entrapped cross-linked multilayered polymer as a high loaded nanocatalyst for oxidation. Journal of Molecular Liquid, 266, 393-494.
- [13] Rimoldi, M., Fodor, D., Van Bokhoven, J. A., Mezzetti, A. 2015. Catalytic hydrogenation of liquid alkenes with a silica-grafted hydride pincer iridium(III) complex: support for a heterogeneous mechanism. Catalysis Science & Technology, 5, 4575-4586.
- [14] Zeng, T., Yang, L., Hudson, R., Song, G., Moores, A. R., Li, C. J. 2011. Fe₃O₄ Nanoparticle-supported Copper(I) pybox catalyst: magnetically recoverable catalyst for enantioselective direct-addition of terminal alkynes to imines. Organic Letter, 13, 442-445.

- [15] Zohreh, N., Jahani, M. 2017. NNN-pincer-copper complex immobilized on magnetic nanoparticles as a powerful hybrid catalyst for aerobic oxidative coupling and cycloaddition reactions in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 426, 117-129.
- [16] Machado, K., Mishra, J., Suzuki, S., Mishra, G. S. 2014. Synthesis of superparamagnetic carbon nanotubes immobilized Pt and Pd pincer complexes: highly active and selective catalysts towards cyclohexane oxidation with dioxygen. *Dalton Transactions*, 43, 17475-17482.
- [17] Tamami, B., Mohaghegh Nezhad, M., Ghasemi, S., Farjadian, F. 2016. Modified Merrifield resin supported PCP pincer palladium nanoparticles as a new polymeric catalyst for cyanation of aryl iodides. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 191, 123-128.
- [18] Baran, T., Menteş, A. 2017. Construction of new biopolymer (chitosan)-based pincer-type Pd (II) complex and its catalytic application in Suzuki cross coupling reactions. *Journal of Molecular Structure*, 1134, 591-598.
- [19] Pintado-Sierra, M., Rasero-Almansa, A. M., Corma, A., Iglesias, M., Sánchez, F. 2013. Bifunctional iridium-(2-aminoterephthalate)-Zr-MOF chemoselective catalyst for the synthesis of secondary amines by one-pot three-step cascade reaction. *Journal of Catalysis*, 299, 137-145.
- [20] McGuinness, D. S., Wasserscheid, P., Keim, W., Morgan, D., Dixon, J. T., Bollmann, A., Maumela, H., Hess, F., Englert, U. 2003. First Cr(III)-SNS complexes and their use as highly efficient catalysts for the trimerization of ethylene to 1-hexene. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 5272-5273.
- [21] McGuinness, D. S., Wasserscheid, P., Morgan, D. H., Dixon, J. T. 2005. Ethylene trimerization with mixed-donor ligand (N,P,S) chromium complexes: effect of ligand structure on activity and selectivity. *Organometallics*, 24, 552-556.
- [22] Downing, S. P., Hanton, M. J., Slawin, A. M. Z., Tooze, R. P. 2009. Bis(alkylthioethyl)amine complexes of molybdenum. *Organometallics*, 28, 2417-2422.
- [23] Shaffer, D. W., Szigethy, G., Ziller, J. W., Heyduk, A. F. 2013. Synthesis and characterization of a redox-active Bis(thiophenolato)amide ligand, [SNS]³⁻, and the homoleptic tungsten complexes, W[SNS]₂ and W[ONO]₂. *Inorganic Chemistry*, 52, 2110-2118.
- [24] Sogukomerogulları, H. G., Aytar, E., Ulusoy, M., Demir, S., Dege, N., Richeson, S. D., Sönmez, M. 2017. Synthesis of complexes Fe, Co and Cu supported by "SNS" pincer ligands and their ability to catalytically form cyclic carbonates. *Inorganica Chimica Acta*, 471, 290-296.
- [25] Maravalli, P. B., Dhumwad, S. D., Goudar, T. R. 1999. Synthetic, spectral, thermal and biological studies of lanthanide(III) complexes with a Schiff base derived from 3-N-methylpiperidino-4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 29, 525-540.
- [26] Wong, K. N., Colson, S. D. 1984. The FT-IR spectra of pyridine and pyridine-d₅¹. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 104, 129-151.
- [27] Sogukomerogulları, H. G., Şen, F., Dinçer, M., Özdemir, N., Sönmez, M. 2017. Tridentate SNS pincer type ligand: synthesis, structural and spectroscopic analysis of a novel pyridine and m-xylene compound with thioether-bridge. *Journal of Molecular Structure*, 1136, 271-280.
- [28] Miecznikowski, J. R., Lynn, M. A., Jasinski, J. P., Reinheimer, E., Bak, D. W., Pati, M., Butrick, E. E., Drozdowski, A. E. R., Archer, K. A., Villa, C. E., Lemons, E. G., Powers, E., Siu, M., Gomes, C. D., Morio, K. N. 2014. Synthesis, characterization, and computational study of three-coordinate SNS-copper(I) complexes based on bis-thione precursors. *Journal of Coordination Chemistry*, 67, 29-43.
- [29] Zhang, J., Pan, M., Jiang, J., She, Z., Fan, Z., Su, C. 2011. Syntheses, crystal structures and antimicrobial activities of thioether ligands containing quinoline and pyridine terminal groups and their transition metal complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 374, 269-277.
- [30] Sogukomerogulları, H. G., Yalçın, Ş. P., Ceylan, Ü., Aytar, E., Aygün, M., Richeson, D. S., Sönmez, M. 2019. Synthesis of Fe and Cu metal complexes derived from 'SNS' Pincer type ligands and their efficient catalyst precursors for the chemical fixation of CO₂. *Journal of Chemical Sciences*, 131, 32-44.
- [31] Sönmez, M., Çelebi, M., Levent, A., Berber, İ., Şentürk, Z. 2010. A new pyrimidine-derived ligand, N-pyrimidine oxalamic acid, and its Cu (II), Co (II), Mn (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II), and Pd (II) complexes: synthesis, characterization, electrochemical properties, and biological activity. *Journal of Coordination Chemistry*, 63, 848-860.
- [32] Bai, S. Q., Quek, G. Y. H., Koh, L. L., Hor, T. S. A. 2010. Crystallographic analysis of different water-halide cluster blends in cationic [(SNS)Pd(II)] pincer complexes. *CrystEngComm*, 12, 226-233.
- [33] Miecznikowski, J. R., Lynn, M. A., Jasinski, J. P., Lo, W., Bak, D. W., Pati, M., Butrick, E. E., Drozdowski, A. E. R., Archer, K. A., Villa, C. E., Lemons, E. G., Powers, E., Siu, M., Gomes, C. D., Bernier, N. A.,

- Morio, K. N. 2014. Synthesis and characterization of five-coordinate copper(II) complexes based on tridentate SNS pincer ligand precursors. *Polyhedron*, 80, 157-165.
- [34] Karam, A. R., Catari, E. L., Lopez-Linares, F., Agrifoglio, G., Albano, C.L., DiazBarrios, A., Lehmann, T. E., Pekerar, S. V., Albornoz, L. A., Atencio, R., Gonzalez, T., Ortega, H. B., Joskowics, P. 2005. Synthesis, characterization and olefin polymerization studies of iron(II) and cobalt(II) catalysts bearing 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridines and 2,6-bis(pyrazol-1-ylmethyl)pyridines ligands. *Applied Catalysis A: General*, 280, 165-173.

[Pd(SCN)₄]⁻² ve Boroksin İçeren Yeni [C₁₅H₁₆B₃N₃O₅].[Pd(SCN)₄].2(H₂O) Bileşiğın Sentezi ve 3D Kristal Yapısı

Fümet Duygu ÜSTÜNDAĞ¹, Hülya KARA SUBAŞAT², Elif GÜNGÖR³

¹Marmara Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Temel Tıp Bilimleri Bölümü, 34854, İstanbul, Türkiye

²Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 48000, Muğla, Türkiye

³Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 10145, Balıkesir, Türkiye

(Alınış / Received: 04.02.2021, Kabul / Accepted: 06.05.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Boroksin bileşiği,
Tek kristal yapı,
Hidrojen bağ etkileşimleri

Özet: Bu çalışmada yeni [C₁₅H₁₆B₃N₃O₅].[Pd(SCN)₄].2(H₂O) bileşiği sentezlendi ve bileşiğın kristal yapısı X-ışını kırınım yöntemiyle belirlendi. Kristalin X-ışınları analizi bileşiğın monoklinik P2₁/c uzay grubu ile, a=10.515 Å, b= 24.947 Å, c= 15.078 Å, α=90°, β=134.215°, γ=90°, V=2834.8 Å³, Z=4 birim hücre parametrelerinde kristallendiğini gösterdi. Bileşikteki [Pd(SCN)₄]⁻² anyonu, Pd atomunun merkezi etrafında hafifçe bozulmuş bir kare geometriye sahiptir. Boroksin yapısında üç kovalent bağlı bor atomu hafifçe bozulmuş trigonal düzlemsel geometriye sahipken, dört kovalent bağlı bor atomları hafifçe bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir. Boroksin ile [Pd(SCN)₄]⁻² 'nın kombinasyonundaki Pd-SCN...HO (boroksin), Pd-SCN...HO (su) ve O-H...O hidrojen bağ etkileşimleri 1D, 2D ve 3D periyodik yapılar oluşturmaktadır.

Synthesis and 3D Crystal Structure of New [C₁₅H₁₆B₃N₃O₅].[Pd(SCN)₄].2(H₂O) Compound of Containing [Pd(SCN)₄]⁻² and Boroxine

Keywords

Boroxine compound,
Single crystal structure,
Hydrogen bonds
interactions

Abstract: In this work, [C₁₅H₁₆B₃N₃O₅].[Pd(SCN)₄].2(H₂O) has been synthesized and the crystal structure of the compound was determined by the X-ray diffraction method. X-Rays analysis shows the compound crystallizes in monoclinic system, space group P2₁/c, a=10.515 Å, b= 24.947 Å, c= 15.078 Å, α=90°, β=134.215°, γ=90°, V=2834.8 Å³, Z=4. The anion [Pd(SCN)₄]⁻² in the compound has a slightly distorted square geometry around the center of the Pd atom. In the boroxine structure, the three covalent linked boron atom has a slightly distorted trigonal planar geometry while the four covalent linked boron atoms have a slightly distorted tetrahedral geometry. Pd-SCN...HO (boroxine), Pd-SCN...HO (water) and OH...O hydrogen bond interactions in combination of boroxine with [Pd(SCN)₄]⁻² forms 1D, 2D and 3D periodic structures.

1. Giriş

Son yıllarda boronik asitler tarım kimyasallarında, tıpta ilaç yapımında, tedavi edici ajanlarda, enzim inhibitörlerinde, optik ve elektrokimyasal sensörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [1-5]. Boronik asitler, bor atomunun sahip olduğu boş orbitalden dolayı yumuşak Lewis asidi özelliği göstermektedir ve bu özelliği boronik asitleri reseptör, koruyucu grup ve biyolojik olarak çekici kılmaktadır [6]. Boronik asitler hidrojen bağı türevleri açısından zengin olduğundan metallerle çeşitli çapraz bağlanma reaksiyonu verebilmektedir. Bu özellik, gelişen teknolojinin ihtiyacı olan ve içeriğinde boronik asit bulunan malzeme çeşitliliğini sağlamaktadır. Boronik asit, insan vücudu için zararsız olduğundan tıpta birçok tıbbi ilacın yapısında bulunmaktadır [7]. Benzersiz reaktiviteleri

ve uyarıcıya duyarlı davranışları ile tedavi edici ajanlar, kendi kendini düzenleyen ilaç verme sistemleri, nükleotid emici, şeker ve glikoproteinler için sensörler, HIV ve kanser tedavisi gibi birçok potansiyel uygulamalarına sahiptir [3, 8-13]. Aynı zamanda, boronik asitler hidrojen bağ kaynağı olarak süper moleküllerin tasarımı ve sentezinde kullanıldığından kristal mühendisliği ve malzeme biliminin umut verici yapı taşlarıdır. [14-17]. Bütün bu alanlarda teknolojinin gelişmesi, uygulama alanlarının artması ve çeşitlenmesi yeni moleküllerin üretim gereksinimini arttırmaktadır. Bu nedenle, moleküllerin yeni alternatiflerini oluşturmak araştırmacıların hedefi haline gelmiştir.

Son birkaç yıldır, araştırma grubumuz çeşitli aromatik karboksilat ve piridin türevleri içeren organik yapılı moleküllerin sentezi, yapısal ve

fotoluminesans özellikleri üzerine çalışmalar yaptı [18–22]. Ayrıca, piridinyum ve bipyridinyum katyon ve [MCL₄]⁻² (M = Ni, Cu, Pt ve Pd) anyonik tuzlar arasında oluşan bileşiklerin geometrik ve yapısal özelliklerini inceledi [1, 23]. Bu çalışmalar, 4-piridinyum katyonunun izometrik ve izosterik kullanımından dolayı katyonların hidrojen bağı donör kabiliyetine göre 1D, 2D ve 3D ağların oluşumuna sebep olduğunu gösterdi. Katyonlardaki hidrojen bağı donör grubu stereokimyasının kristal yapının belirlenmesinde önemli rol oynadığı ve farklı davranışlara neden olduğu rapor edildi.

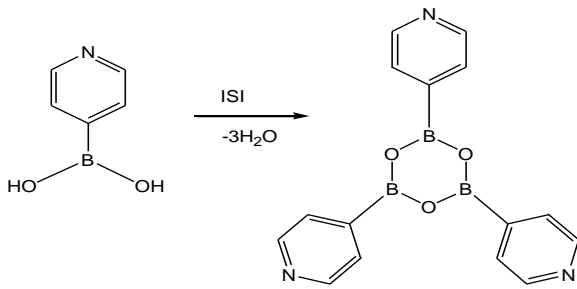
Bu çalışmada, [C₁₅H₁₆B₃N₃O₅].[Pd(SCN)₄].2(H₂O) bileşiği 4-piridinyl boronik asidin dehidrasyonu sonucu oluşan boroksin ve [Pd(SCN)₄]⁻² anyon metal tuzuyla sentezlendi, kristal yapısı ve molekül içi ve molekül dışı hidrojen bağı etkileşimleri incelendi.

2. Materyal ve Metot

Deneyde kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler Sigma–Aldrich firmasından ticari olarak alındı ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulamadan kullanıldı. Bileşiğin element analizi LECO-CHNS-932 marka cihazı ile gerçekleştirildi. Bruker Apex II X-ışınları Tek Kristal Difraktometre cihazı (MoK α) ile kırınım verileri elde edildi. Verilere SAINT [24] programında absorpsiyon, lorentz ve polarizasyon düzeltmeleri uygulandı. Bileşiğin yapısı OLEX2 programında [25], SHELXTL [26] ara yüzü ile çözüldü ve SHELXTL üzerinde küçük kareler yöntemi kullanıldı. Hidrojen olmayan tüm atomlar anizotropik olarak arıtıldı. Hidrojen atomları, izotropik yer değiştirme parametreleri ile ideal konumlara yerleştirildi. Bileşiğin şekilleri MERCURY [27] programı ile oluşturuldu ve moleküller arası etkileşimleri belirlemek için kullanıldı.

2.1. Boroksin sentezi

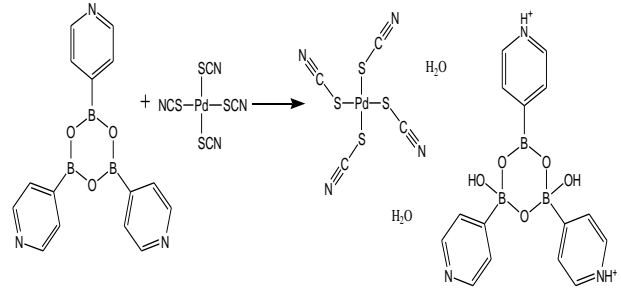
1 mmol 4-piridinyl boronik asit içerisine, 1 mmol hidroklorik asit ve 20 ml saf su eklenerek ultrasonik banyoda çözüldü, daha sonra kaynama sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 30 dk karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığında bırakılıp bir süre bekledikten sonra çökme gözlemlendi. Çöken beyaz renkli kristaller etil alkol ile süzülüp açık havada kurutuldu.



Şekil 1. 4-piridinyl boronik asit dehidrasyonu sonucu oluşan boroksinin şematik gösterimi

2.1. [C₁₅H₁₆B₃N₃O₅].[Pd(SCN)₄].2(H₂O) sentezi

1 mmol (0.315 g) boroksin ve 1 mmol (0.338 g) [Pd(SCN)₄]⁻² tuzu ayrı ayrı 10 ml saf suda oda sıcaklığında çözüldü. Çözünen boroksin manyetik karıştırıcıda karıştırılırken üzerine [Pd(SCN)₄]⁻² damla damla eklendi ve 30 dk karıştırıldı. Hazırlanan çözelti oda sıcaklığında beklemeye bırakıldı. Oluşan kırmızı renkli kristaller, vakumla süzülerek toplandı, sırayla soğuk su (5 ml), etanol (5 ml), diethyl eter (5 ml) ile yıkandı ve kurutuldu. Verim (80%): Teorik Element Analizi: C, 31.453; H, 2.778; N, 13.513. Deneysel Element Analizi: C, 31.449; H, 2.775; N, 13.512.



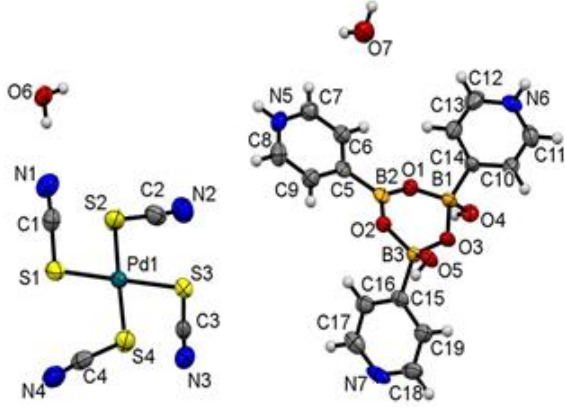
Şekil 2. [C₁₅H₁₆B₃N₃O₅].[Pd(SCN)₄].2(H₂O) bileşiğinin şematik gösterimi

3. Bulgular

X-ışını kırınım analizi sonucu, bileşiğin monoklinik kristal sisteminde ve P2₁/c uzay grubunda kristallendiğini göstermektedir. Bileşiğin asimetric biriminde bir [Pd(SCN)₄]⁻² anyonu, bir boroksin katyonu ve iki su molekülü bulunmaktadır (Şekil 3). Anyonun Pd^{II} iyonu inversiyon simetrisi merkezindedir ve dört adet SCN bağı ile dördü koordinasyona sahiptir. Anyondaki ideal kare geometriden (90°) sapan cis S-Pd-S bağı açıları 83.28(11)° - 95.25(12)° arasındadır. Bu nedenle [Pd(SCN)₄]⁻² anyonu, hafifçe bozulmuş kare düzlemsel geometriye sahiptir. Bileşiğin ortalama Pd-S, S-C ve C \equiv N bağı uzunlukları sırasıyla 2.32(7) Å, 1.68(8) Å ve 1.15(10) Å' dur (Tablo 2). S-Pd-S bağı açısı 83.28(11)° ve 95.25(12)° aralığında değişmektedir. Pd-S bağı, 100.86(8)° ve 110.13(12)° arasında değişen Pd-S-C açısıyla bükülmektedir (Tablo 2).

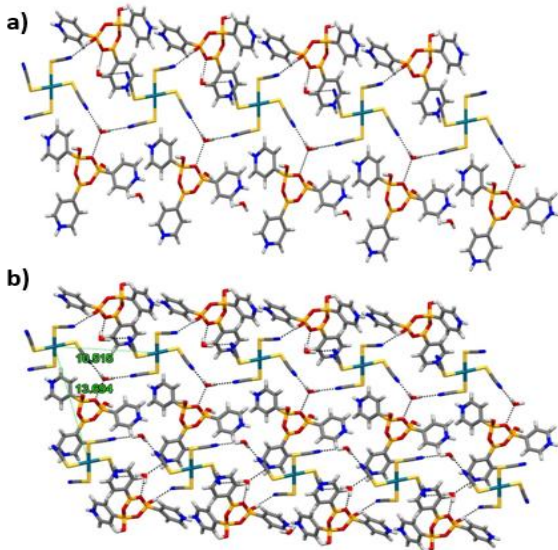
Bileşikteki boroksin katyonu, bir tane üç kovalent bağı, iki tane dört kovalent bağı bor atomu içermektedir. Boroksin yapısında üç kovalent bağı B atomuna bağı fenil halkaları B₃O₃ halkası ile eş düzlemlidir. B₃O₃ halkasında ortalama B-O-B açıları 124.25(10)° dir. Bu bağı açıları sp² hibritleşmesinden dolayı beklenen 120° değerinden sapmaktadır. B₃O₃ halkasındaki dört kovalent bağı B atomunun düzlemselliği, OH ile koordinasyon yaptıktan sonra bozulmuştur. Bu nedenle, üç kovalent bağı bor atomu hafifçe bozulmuş trigonal düzlemsel geometriye sahipken, dört kovalent bağı bor atomları hafifçe bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir.

Şekil 4a'da gösterildiği gibi bileşik, katyonik ve anyonik birimlerin hidrojen bağları ile karşılıklı olarak birbirine bağlanmasıyla sonsuz şeritler halinde bir boyutlu yapıyı (1-D) oluşturmaktadır. [Pd(SCN)₄]²⁻ anyonunun dört ucu, bir Pd-SCN...HO (boroksin) ve üç Pd-SCN...HO (su) hidrojen bağı ile dört katyona bağlanmaktadır. Pd-SCN...HO (boroksin) ve Pd-SCN...HO (su) uzaklıkları 2.857 Å ve 2.927 Å ve bu hidrojen bağları güçlüdür.

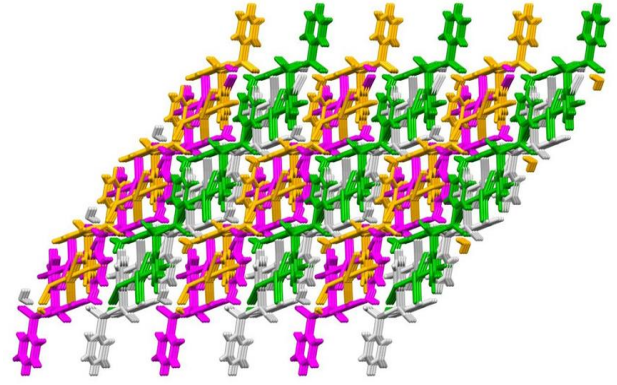


Şekil 3. [C₁₅H₁₆B₃N₃O₅].[Pd(SCN)₄].2(H₂O) bileşiğinin moleküler yapısı

Şekil 4b'de gösterildiği gibi, bileşiğin bir boyutlu yapısı anyon ve katyonları O-H...O hidrojen bağları ile birbirine bağlanarak, *ab* düzleminde çift şerit olarak düzenlenmektedir ve iki boyutlu yapıyı (2D) oluşturmaktadır. Bileşikteki iki boyutlu yapı, *b* ekseninde boyunca ve *ac* düzleminde paralel bir şekilde paketlenmektedir. 1-D yapı içindeki iki metal merkez arasındaki uzaklık 10.515 Å iken, iki şerite ait iki metal merkez arasındaki uzaklık 13.694 Å gözlenmektedir (Şekil 4b). Ayrıca, şeritler SCN...HN ve BO...HN hidrojen bağı etkileşimleri ile katı hal yapısının kararlılığını artırır ve üç boyutlu yapıyı (3D) oluşturur (Şekil 5).



Şekil 4. (a) Bileşiğin [Pd(SCN)₄]²⁻ anyon ve katyonu arasında oluşan bir boyutlu (1D) yapısı (b) Bileşiğin Pd-SCN...HO (boroksin) ve Pd-SCN...HO (su) hidrojen bağlarıyla oluşan iki boyutlu (2D) yapısı



Şekil 5. [C₁₅H₁₆B₃N₃O₅].[Pd(SCN)₄].2(H₂O) bileşiğinin üç boyutlu (3D) paketlenmiş yapısı

Tablo 1. Bileşiğe ait kristalografik veriler

Kimyasal Formül	C ₁₅ H ₁₆ B ₃ N ₃ O ₅ .C ₄ N ₄ PdS ₄ .2(H ₂ O)
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
<i>a</i> / Å	10.515(2)
<i>b</i> / Å	24.947(5)
<i>c</i> / Å	15.078(4)
α / °	90
β / °	134.215(17)
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	2834.8(14)
<i>T</i> / K	100
<i>Z</i>	4
μ / mm ⁻¹	1.002
Toplam Yansıma Sayısı	19904
Bağımsız Yansıma Sayısı	6486 [Rint = 0.0425]
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0295

Tablo 2. Seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (°)	
Pd1-S1	2.326(9)	S2-Pd1-S4	177.29(3)
Pd1-S2	2.315(12)	S3-Pd1-S4	83.45(3)
Pd1-S3	2.331(9)	S1-Pd1-S3	176.13(2)
Pd1-S4	2.332(12)	S1-Pd1-S4	94.86(3)
S1-C1	1.679(4)	S1-Pd1-S2	87.38(3)
S2-C2	1.679(3)	S2-Pd1-S3	94.41(3)
S3-C3	1.674(3)	Pd1-S1-C1	104(9)
S4-C4	1.676(3)	Pd1-S2-C2	107.15(12)
O1-B1	1.465(3)	Pd1-S3-C3	100.86(8)
O1-B2	1.360(3)	Pd1-S4-C4	110.13(12)
O2-B2	1.353(4)	B1-O1-B2	122 (2)
O2-B3	1.462(3)	B2-O2-B3	123.99(1)
O3-B1	1.527(4)	B1-O3-B3	127.15(1)
O3-B3	1.530(3)	O1-B1-O3	107.20(2)
N1-C1	1.154(5)	O1-B2-O2	123.30(2)
N2-C2	1.147(3)	O2-B3-O3	107.90(2)
N3-C3	1.151(4)	S1-C1-N1	177.20(2)
N4-C4	1.152(4)	S2-C2-N2	176.10(3)
		S3-C3-N3	177 (2)
		S4-C4-N4	174.50(3)

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, yeni bileşik [C₁₅H₁₆B₃N₃O₅].[Pd(SCN)₄].2(H₂O) sentezlendi ve kristal yapısı incelendi. Bileşiğin asimetric biriminde bir [Pd(SCN)₄]²⁻ anyonu, bir boroksin katyonu ve iki su molekülü bulunmaktadır. Katyonun ve anyonun yapısal özelliklerinde dolayı Pd-SCN...HO (boroksin) ve Pd-SCN...HO (su) hidrojen bağları sonsuz 1-D

Tablo 3. Hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

D-H...A*	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Symmetry
O5-H5...N3	0.84	2.03	2.864	172	2-x,1/2+y,1/2-z
N5-H5A...O7	0.88	2.01	2.723	138	-1+x,y,-1+z
N5-H5A...N3	0.88	2.56	3.171	127	1-x,1-y,-z
N6-H6...O5	0.88	1.80	2.659	165	1-x,2-y,1-z
O6-H6B...N4	0.87	1.96	2.827	172	-1+x,y,z
O6-H6C...N1	0.87	2.05	2.909	170	
N7-H7...O4	0.88	1.82	2.672	161	1-x,2-y,-z
C7-H7A...O7	0.95	2.59	3.013	107	-1+x,y,-1+z
C10-H10...N4	0.95	2.56	3.493	166	-1+x,1+y,z
C11-H11...N2	0.95	2.48	3.320	147	x,3/2-y,1/2+z
C13-H13...O1	0.95	2.60	2.944	102	
C16-H16...O2	0.95	2.58	2.927	102	
C19-H19...N1	0.95	2.62	3.380	137	x,1+y,z

yapıyı oluşturmaktadır. Bileşiğın 2D yapısı, anyon ve katyonların O-H...O hidrojen bağları ile *ab* düzleminde çift şerit olarak düzenlenmesinden kaynaklanmaktadır. 3D yapı, SCN...HN ve BO...HN hidrojen bağı etkileşimleri ile oluşmaktadır. Boroksin ile [Pd(SCN)₄]⁻² kombinasyonu hidrojen bağı 1-D, 2-D ve 3D periyodik sonsuz yapıların oluşumuna sebep olmaktadır.

Teşekkür

Projemizi maddi olarak destekleyen Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (BAP 2013/23) teşekkür ederiz.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Kara, H., Adams, C. J., Orpen, A. G., Podesta, T. J. 2006. Pyridinium Boronic Acid Salts in Crystal Synthesis. *New Journal of Chemistry*, 30(10), 1461-1469.
- [2] Dai, C., Cheng, Y., Cui, J., Wang, B. 2010. Click Reactions and Boronic Acids: Applications, Issues, and Potential Solutions. *Molecules*, 15(8), 5768-5781.
- [3] Brooks, W. L., Sumerlin, B. S. 2016. Synthesis and Applications of Boronic Acid-Containing Polymers: from Materials to Medicine. *Chemical Reviews*, 116(3), 1375-1397.
- [4] Pedireddi, V. R., Seetha Lekshmi, N. 2004. Boronic Acids in the Design and Synthesis of Supramolecular Assemblies. *Tetrahedron Letters*, 45(9), 1903-1906.
- [5] Whyte, G. F., Vilar, R., Woscholski, R. 2013. Molecular Recognition with Boronic Acids-

Applications in Chemical Biology. *Journal of Chemical Biology*, 6(4), 161-174.




- [6] Hall, D. G. 2011. In *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*, 2nd Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- [7] Cai, D., Larsen, R. D., Reider, P. J. 2002. Effective Lithiation of 3-bromopyridine: Synthesis of 3-Pyridine Boronic Acid and Variously 3-Substituted Pyridines. *Tetrahedron Letters*, 43(23), 4285-4287.
- [8] Cambre, J. N., Sumerlin, B. S. 2011. Biomedical Applications of Boronic Acid Polymers. *Polymer*, 52(21), 4631-4643.
- [9] Yang, W., Gao, X., Wang, B. 2003. Boronic Acid Compounds as Potential Pharmaceutical Agents. *Medicinal Research Reviews*, 23(3), 346-368.
- [10] Lee, J. H., Kim, Y., Ha, M. Y., Lee, E. K., Choo, J. 2005. Immobilization of Aminophenylboronic Acid on Magnetic Beads for the Direct Determination of Glycoproteins by Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 16(9), 1456-1460.
- [11] Murabayashi, S., Nishide, T., Mitamura, Y. 2002. In Vitro Evaluation of Newly Developed Adsorbent for Selective Removal of Glycosylated Low-Density Lipoprotein. *Therapeutic Apheresis*, 6(6), 425-430.
- [12] Özdemir, A., Tuncel, A. 2000. Boronic Acid-Functionalized HEMA-Based Gels for Nucleotide Adsorption. *Journal of Applied Polymer Science*, 78(2), 268-277.
- [13] Bhat, S. S., Kumbhar, A. A., Heptullah, H., Khan, A. A., Gobre, V. V., Gejji, S. P., Puranik, V. G. 2011. Synthesis, Electronic Structure, DNA and Protein Binding, DNA Cleavage, and Anticancer Activity of Fluorophore-Labeled Copper (II) Complexes. *Inorganic Chemistry*, 50(2), 545-558.
- [14] Braga, D., Polito, M., Braccacini, M., D'Addario, D.,

- Tagliavini, E., Sturba, L., Grepioni, F. 2003. Novel Organometallic Building Blocks for Molecular Crystal Engineering. 2. Synthesis and Characterization of Pyridyl and Pyrimidyl Derivatives of Diboronic Acid, [Fe(η⁵-C₅H₄-B(OH)₂)₂], and of Pyridyl Boronic Acid, [Fe(η⁵-C₅H₄-4-C₅H₄N)(η⁵-C₅H₄-B(OH)₂)]. *Organometallics*, 22(10), 2142-2150.
- [15] Aakery, C. B., Salmon, D. J. 2005. Building Co-Crystals with Molecular Sense and Supramolecular Sensibility. *CrystEngComm*, 7, 439-448.
- [16] Hassan, H. 2016. Preparation, Structural and Thermal Studies of Boroxine Adducts Having Aryl Boronic Acids and Pyrazoles. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 10(4), 42-55.
- [17] Campos-Gaxiola, J. J., García-Grajeda, B. A., Hernández-Ahuactzi, I. F., Guerrero-Álvarez, J. A., Höpfl, H., Cruz-Enríquez, A. 2017. Supramolecular Networks in Molecular Complexes of Pyridine Boronic Acids and Polycarboxylic Acids: Synthesis, Structural Characterization and Fluorescence Properties. *CrystEngComm*, 19(27), 3760-3775.
- [18] Erkarlan, U., Donmez, A., Kara, H., Aygun, M., Coban, M. B. 2018. Synthesis, Structure and Photoluminescence Performance of a New Er 3+-Cluster-Based 2D Coordination Polymer. *Journal of Cluster Science*, 29(6), 1177-1183.
- [19] Coban, M. B., Erkarlan, U., Oylumluoglu, G., Aygun, M., Kara, H. 2016. Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescent Properties; 3D Holmium (III) Coordination Polymer. *Inorganica Chimica Acta*, 447, 87-91.
- [20] Kocak, C., Oylumluoglu, G., Donmez, A., Coban, M. B., Erkarlan, U., Aygun, M., Kara, H. 2017. Crystal Structure and Photoluminescence Properties of a New Monomeric Copper (II) Complex: Bis (3-[(3-hydroxypropyl) imino] methyl)-4-nitrophenolato-κ3O, N, O') Copper (II). *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 73(5), 414-419.
- [21] Erkarlan, U., Oylumluoglu, G., Coban, M. B., Öztürk, E., Kara, H. 2016. Cyanide-Bridged Trinuclear MnIII-FeIII Assembly: Crystal Structure, Magnetic and Photoluminescence Behavior. *Inorganica Chimica Acta*, 445, 57-61.
- [22] Donmez, A., Oylumluoglu, G., Coban, M. B., Kocak, C., Aygun, M., Kara, H. 2017. Ferromagnetic Interactions in New Double end-on-Azide-Bridged Dinuclear Ni (II) Complex: Synthesis, Crystal Structures, Magnetic and Photoluminescence Properties. *Journal of Molecular Structure*, 1149, 569-575.
- [23] Kara, H., Adams, C. J., Schwarz, B., Orpen, A. G. 2011. The Use of [Fe (dithiooxalate)₂(NO)]²⁻ as a Tecton in Crystal Engineering. *CrystEngComm*, 13(16), 5082-5087.
- [24] Sadabs. 2008. SAINT V7. 60A, SHELXTL V6. 14. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [25] Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A., Puschmann, H. 2009. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *Journal of Applied Crystallography*, 42(2), 339-341.
- [26] Sheldrick, G. M. 2008. A short History of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 64(1), 112-122.
- [27] Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Streek, J. V. D. 2006. Mercury: Visualization and Analysis of Crystal Structures. *Journal of Applied Crystallography*, 39(3), 453-457.

Ekler

Bu makalede verilen kristalografik veriler, Cambridge Crystallographic Data Centre'da depolanmış olup talep üzerine, e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk> adresinden CCDC 1993504 No ile ücretsiz olarak temin edilebilir.

Detailed Fruit Anatomy of the Genus *Grammosciadium* DC. (Apiaceae)

Muhammet Ali KARAKAYA¹, Dudu Özlem MAVİ İDMAN^{*2}, Barış BANI³

^{1,3}Kastamonu University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Biology, 37200, Kastamonu, Turkey

²Republic of Turkey Ministry of Agriculture and Forestry, National Botanical Garden of Turkey, 06800, Ankara, Turkey

(Alınış / Received: 15.02.2021, Kabul / Accepted: 18.05.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Keywords

Anatomy,
Fruit,
Grammosciadium,
Apiaceae

Abstract: The genus *Grammosciadium* is a member of the family Apiaceae and has four taxa namely *G. daucooides*, *G. macrodon* subsp. *macrodon*, *G. macrodon* subsp. *nezaketiae* and *G. cornutum* distributed in Turkey. Because the fruit anatomical characters are distinctly important for the taxonomy of the family Apiaceae, this study includes the detailed anatomy of the fruits of the genus. Moreover, some measurements from the fruit anatomy are given. Besides the general anatomy of them, the taxa are evaluated by both qualitative characters such as mericarp types and clarity of ribs and quantitative characters such as number of vascular bundles, number of vittae, size of mericarp, vittae, endosperm and vascular bundles. All the data presented in this research study may be used as a basis for all possible research on the taxonomy of the family and the genus.

Grammosciadium DC. (Apiaceae) Cinsinin Detaylı Meyve Anatomisi

Anahtar Kelimeler

Anatomi,
Meyve,
Grammosciadium,
Apiaceae

Özet: *Grammosciadium* cinsi, Apiaceae ailesinin bir üyesidir ve Türkiye'de yayılış gösteren *G. daucooides*, *G. macrodon* subsp. *macrodon*, *G. macrodon* subsp. *nezaketiae* ve *G. cornutum* isimlerinde dört taksonla temsil edilmektedir. Meyve anatomik karakterleri Apiaceae ailesinin taksonomisinde oldukça önemli olduğu için, bu çalışma cinsin detaylı meyve anatomisini içermektedir. Ayrıca, çalışmada meyve anatomisinden bazı ölçümler de verilmiştir. Meyvelerin genel anatomilerinin yanısıra, taksonlar hem merikarp tipi ve rib belirginliği gibi kalitatif karakterler ve hem de iletim demetleri sayısı, vitta sayısı, merikarp, vitta, endosperm ve iletim demeti boyutları gibi kantitatif karakterler ile değerlendirilmiştir. Bu araştırma çalışmasında ortaya konan tüm veriler, familyanın ve cinsin taksonomisi ile ilgili yapılabilecek tüm araştırmalara temel oluşturabilecek niteliktedir.

1. Giriş

The anatomical characters of the genus *Grammosciadium* DC. were firstly discussed by Townsend [1], Tamamschian, and Vinogradova [2] who indicated the importance of fruit anatomy. There are also several current studies that explain the differences in the Apiaceae fruit anatomy [3-9]. For example, Ghahremaninejad et al. [10] studied 14 Iranian species of the genus *Bupleurum* L. and separate them into two groups according to the absence or presence of vallecular vittae in their fruits. In another study, Yılmaz et al. [11] show the importance of the presence of secretory ducts in the wings of the genus *Heptaptera* Marg. & Reuter. Moreover, according to Lee et al. [12], rib numbers and the shape of mericarp are diagnostic for the tribe

Selineae. Also, Zakharova et al. [8] studied with three taxa, one of which is *Carum piovanii* and they proposed a new combination as *Afroligusticum piovanii* because of some carpological similarities. In another study, Bani et al. [13] indicated detailed morphological and anatomical characters of genus *Grammosciadium* and made some taxonomical regulations by using statistical applications with these characters. Moreover, Zakharova et al. [14], used also fruit anatomy to support the molecular investigations to clarify the taxonomy of the genus *Hellenocarum* H.Wolff.

The genus *Grammosciadium* is a member of the family Apiaceae and has four taxa namely *G. daucooides* DC., *G. macrodon* Boiss. subsp. *macrodon*, *G. macrodon* Boiss. subsp. *nezaketiae* B.Bani and *G.*

*Corresponding author: ozlem.idman@tarimorman.gov.tr

cornutum (Nábělek) C.C.Towns. distributed in Turkey [15]. Based on the importance of the distinctive property of fruit anatomical characters in the Apiaceae family, detailed fruit anatomy of these 4 taxa belonging to the genus *Grammosciadium* is given in this study. Also, the characters that may be diagnostic have been identified.

2. Material and Method

The materials in Table 1, used for anatomical studies, were gathered from the taxa collected in 22 different localities [16]. All the fruits were sectioned from their middle part by modified Paraffin Sectioning Method [17] using Thermo Shandon Finesse325 microtome. The slices were dyed by applying safranin and fast green [18]. Images were obtained with a Leica

DFC295 camera attached to a Leica DM3000 microscope. The measurements given in Table 2, were performed from 10 different slices of three different fruits, and the average values were calculated from a minimum of 30 values for each character. The terminology for the characters has been written by using previous studies [2, 19, 20]. In this study, some data from a previous master's thesis were used [21].

3. Results

3.1. *Grammosciadium daucoides*

In the cross-section of the fruits, a thin cuticle at the outermost and just below single-layered epidermis cells are established. There are 5 primary vascular

Table 1. Taxon Locality, collection date and collection number [16]

<i>G. daucoides</i>	B7 Erzincan: 1357 m, 04 June 2012, B.B.6816 A9 Kars: 2050 m, 05 June 2012, B.B.6821 B9 Muş: 1580 m, 09 June 2012, B.B.6826 B9 Ağrı: 1650 m, 04 July 2012, B.B.6871 A8 Bayburt: 2380 m, 04 July 2012, B.B.6876 A8 Bayburt: 1870 m, 05 July 2012, B.B.6877 C6 Kahramanmaraş: 1500 m, 19 May 2014, B.B.6959 B6 Sivas: 1700 m, 21 May 2014, B.B.6963 C4 Konya: 1500 m, 22 May 2014, B.B.6964 B7 Tunceli: 1250 m, 13 June 2014, B.B.6978 B6 Sivas: 1926 m, 02 July 2014, B.B.6984 B9 Bitlis: 2263 m, 09 July 2014, B.B.6998
<i>G. macrodon</i> subsp. <i>macrodon</i>	C7 Adıyaman: 1250 m, 02 May 2013, B.B. 6908 B9 Diyarbakır: 1240 m, 06 May 2013, B.B.6917 B7 Elazığ: 1345 m, 03 May 2013, B.B.6915 C6 Kahramanmaraş: 2000 m, 19 May 2014, B.B.6958 B8 Bingöl: 1600 m, 09 July 2014, B.B.7000
<i>G. macrodon</i> subsp. <i>nezaketiae</i>	B9 Bitlis: 1350 m, 13 June 2012, B.B.6844 B9 Van: 2300 m, 09 July 2014, B.B.6995 B9 Van: 2000 m, 10 June 2012, B.B.6837 B9 Van: 1450 m, 10 June 2012, B.B.6832
<i>G. cornutum</i>	B10 Hakkari: 2200 m, 20 June 2012, B.B.6857

Table 2. Fruit measurements of the taxa (mm)

Characters	<i>G. daucoides</i>	<i>G. macrodon</i> subsp. <i>macrodon</i>	<i>G. macrodon</i> subsp. <i>nezaketiae</i>	<i>G. cornutum</i>
Mericaip length	1.05 ± 0.187	0.98 ± 0.420	1.60 ± 0.525	1.55 ± 0.032
Mericaip width (Commissure area)	1.62 ± 0.356	1.68 ± 0.740	1.72 ± 0.254	2.33 ± 0.013
Mericaip length/width ratio	0.6	0.5	0.9	0.6
Commissure length	0.14 ± 0.051	0.13 ± 0.039	0.20 ± 0.196	0.14 ± 0.027
Endosperm width	1.08 ± 0.352	1.12 ± 0.416	1.03 ± 0.295	1.63 ± 0.017
Endosperm length	0.68 ± 0.155	0.65 ± 0.259	0.68 ± 0.131	0.88 ± 0.051
Integument thickness	0.03 ± 0.010	0.02 ± 0.013	0.03 ± 0.009	0.02 ± 0.004
Number of vascular bundles	5	5	5	9
Distance between dorsal vittae	0.59 ± 0.129	0.55 ± 0.165	0.59 ± 0.076	0.25 ± 0.005
Distance between primary bundles	0.42 ± 0.122	0.92 ± 0.067	0.11 ± 0.093	0.91 ± 0.063
Dorsal vittae (oil duct) length	0.03 ± 0.010	0.06 ± 0.043	0.05 ± 0.084	0.04 ± 0.009
Dorsal vittae (oil duct) width	0.02 ± 0.008	0.03 ± 0.021	0.03 ± 0.008	0.02 ± 0.005
Vallecular vittae length	0.03 ± 0.140	0.03 ± 0.013	0.03 ± 0.015	0.02 ± 0.004
Vallecular vittae width	0.18 ± 0.072	0.04 ± 0.016	0.05 ± 0.024	0.09 ± 0.015
Vallecula length (with vittae)	0.17 ± 0.033	0.21 ± 0.082	0.29 ± 0.110	0.11 ± 0.021
Dorsal bundle width	0.15 ± 0.034	0.38 ± 0.134	0.43 ± 0.056	0.27 ± 0.011
Dorsal bundle length	0.09 ± 0.025	0.06 ± 0.015	0.09 ± 0.016	0.16 ± 0.012
Lateral bundle length	0.14 ± 0.026	0.29 ± 0.090	0.38 ± 0.090	0.29 ± 0.009
Lateral bundle width	0.10 ± 0.018	0.06 ± 0.022	0.84 ± 0.011	0.16 ± 0.013

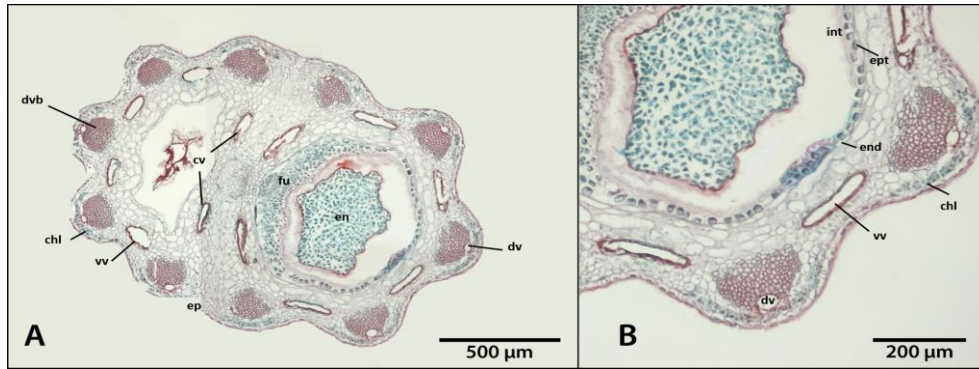


Figure 1. *G. daucoides* fruit cross section. A) General view (4X), B) Close view (10X); **chl**: chlorenchyma, **cv**: commissural vittae, **dv**: dorsal vittae, **dvb**: dorsal vascular bundle, **en**: endosperm, **end**: endepidermis, **ep**: epidermis, **ept**: epitegma, **fu**: funiculus, **int**: integument, **vv**: vallecular vittae

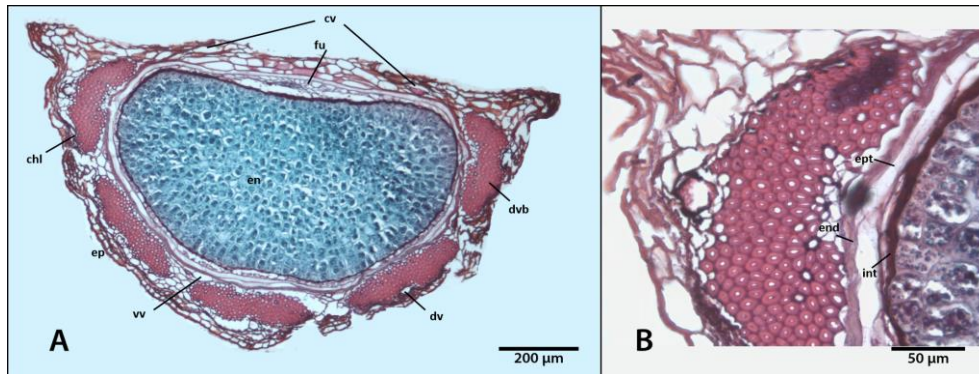


Figure 2. *G. macrodon* subsp. *macrodon* fruit cross section. A) General view (4X), B) Close view (10X); **chl**: chlorenchyma, **cv**: commissural vittae, **dv**: dorsal vittae, **dvb**: dorsal vascular bundle, **en**: endosperm, **end**: endepidermis, **ep**: epidermis, **ept**: epitegma, **fu**: funiculus, **int**: integument, **vv**: vallecular vittae

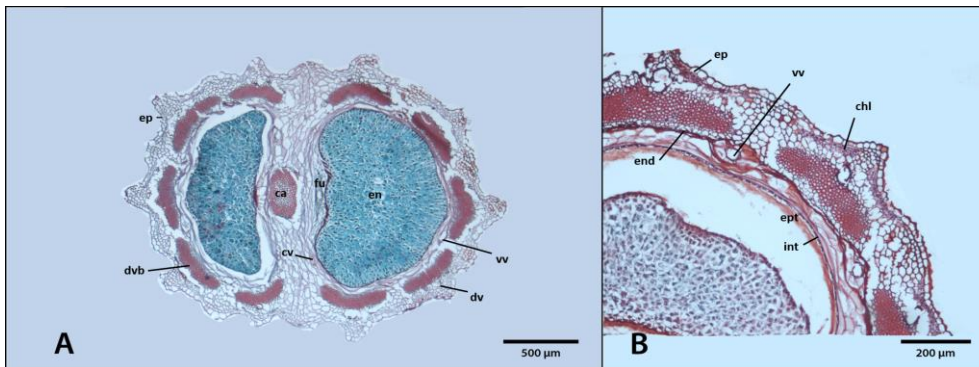


Figure 3. *G. macrodon* subsp. *nezaketiae* fruit cross section. A) General view (4X), B) Close view (10X); **ca**: carpophore, **chl**: chlorenchyma, **cv**: commissural vittae, **dv**: dorsal vittae, **dvb**: dorsal vascular bundle, **en**: endosperm, **end**: endepidermis, **ep**: epidermis, **ept**: epitegma, **fu**: funiculus, **int**: fragmented integument, **vv**: vallecular vittae

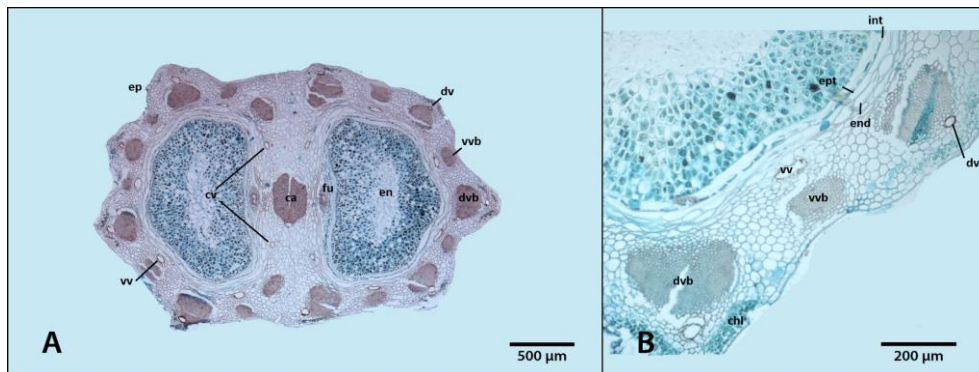


Figure 4. *G. cornutum* fruit cross section. A) General view (4X), B) Close view (10X); **ca**: carpophore, **chl**: chlorenchyma, **cv**: commissural vittae, **dv**: dorsal vittae, **dvb**: dorsal vascular bundle, **en**: endosperm, **end**: endepidermis, **ep**: epidermis, **ept**: epitegma, **fu**: funiculus, **int**: fragmented integument, **vv**: vallecular vittae, **vvb**: vallecular vascular bundle

bundles, making ribs, in a single mericarp, 3 of which are dorsal and 2 of which are lateral (Figure 1.). There is one orbicular rib oil duct (named as dorsal vittae) on each of the bundles and a large, elliptical vallecular vitta between the bundles. Also, there are 2 elliptical-shaped, wide commissural vittae. The pericarp ends with a single row of endepidermis cells innermost. Around the endosperm, there is an epitegma and a fragmented integument.

3.2. *Grammosciadium macrodon* subsp. *macrodon*

In the cross-section of the fruits, the outermost layer is a thin cuticle and below this cuticle a single layered epidermis is observed (Figure 2.). In one mericarp, 3 dorsal and 2 lateral vascular bundles have formed inconspicuous ribs. There is one rib orbicular oil duct in the upper part of the vascular bundles. There are 2 commissural vittae and 4 vallecular vittae in each mericarp of the fruit. The pericarp layer ends with a single row of endepidermis cells innermost. At the outermost part of the seed attached to the pericarp and the epitegma and the fragmented integument layer surround the endosperm as mentioned in Tamamschian and Vinogradova [2].

3.3. *Grammosciadium macrodon* subsp. *nezaketiae*

In the cross-section of the fruits, below a thick cuticle at the outermost layer, there is a single layer of epidermis cells is seen. There are 5 primary vascular bundles, 3 of which are dorsal and 2 of which are lateral, that have formed obvious ribs in the pericarp (Figure 3). In the upper part of each bundle, towards the epidermis, there is one orbicular oil duct and there are several layers of chlorenchyma and parenchyma between this vitta and the epidermis. The vallecula has a multilayered crushed elliptical-shaped vitta close to the endepidermis. The pericarp ends with a single-layered endepidermis cells innermost. Epitegma and fragmented integument layers surround the endosperm on the outermost part of the seed attached to the pericarp. In addition, there are 2 commissural vittae close to the lateral bundles.

3.4. *Grammosciadium cornutum*

In the cross-sections of the fruits, the cuticle surrounds the single-layered epidermis cells. There are 9 primary vascular bundles in the pericarp, 3 of which are dorsal, 2 are lateral, and 4 are vallecular. There are 1 orbicular rib oil duct in the upper part of each dorsal and lateral bundle and a few layers of chlorenchyma and parenchyma tissue over these vittae protrudes outward (Figure 4). There are also vallecular vittae under the vallecular bundles, independently of each other. The pericarp layer ends with a single layer of endepidermis cells innermost. Epitegma and fragmented integument layer surround the endosperm. In addition, there are 2 commissural vittae.

4. Discussion and Conclusion

Because of the presence of the vallecular vascular bundles, the mericarps of *G. cornutum* have 9 vascular bundles. However, the other taxa have 5 vascular bundles in their mericarps. Moreover, fruit primary ridges are generally prominent. However, *G. macrodon* subsp. *macrodon* seems to have obscure primary ridges. Tuncay and Yeşil [22] studied the fruit anatomy of *G. daucooides* and mentioned that there are 4 vallecular and 2 commissural vittae in its mericarps. Although not as distinct as in *G. daucooides* mericarp, there are 4 vallecular and 2 commissural vittae in the mericarps of all the taxa. Also, *G. daucooides* has the widest vallecular vittae, measured as 0.18 ± 0.072 mm. According to Zakharova et al. [8], morphological similarity including the obtuse-keeled ribs and winged-marginal ribs can be used as a diagnostic character. From this point of view, in the mericarps of *G. macrodon* subsp. *macrodon* the primary ribs seem to be inconspicuous. However, the other taxa have prominent primary ribs in their mericarps. On the other hand, subsp. *macrodon* only has prominent marginal ribs. Bani et al. [23] distinguished *G. macrodon* subsp. *nezaketiae* from the other taxa, with its tuberculate-striate type of fruit surface. It is also seen from the anatomical slices that, *G. macrodon* subsp. *nezaketiae* has wing-like small striate on the dorsal side primary ribs.

Wojewódzka et al. [24] used several quantitative characters such as mericarp length to width ratio, and dorsal bundle thickness to width ratio to show the evolutionary shift in tribe *Scandiceae* of the family. Also, there are many measurements made in this study that is similar to the previous study. In this research, measurements gathered from the fruits, shown in Table 2. According to these measurements, the fruits of *G. cornutum* have the widest mericarp measured from the commissure area. Also, the length of the dorsal bundle and the size of the endosperm have the highest values. However, in some measurements such as distance between dorsal vittae, length of vallecula the species has the smallest values (Table 2). Moreover, in the fruits of *G. macrodon* subsp. *nezaketiae* the distance between two primary bundles has the shortest value. On the other hand, the fruits of the taxon have the highest values within the measurements as the width of dorsal and lateral bundles and length of commissure and vallecular area. These findings support the previous studies that justified the large vascular bundles of the fruits of *G. macrodon* subsp. *nezaketiae* [15, 25].

In conclusion, the general anatomy of taxa has 4 vallecular and 2 commissural vittae. However, there are differences between the measurements of these that, *G. daucooides* has the widest vallecular vittae. Moreover, only *G. cornutum* has 9 vascular bundles and the other taxa have 5 vascular bundles. And *G.*

macrodon subsp. *nezaketiae* has the widest vascular bundles located both dorsally and laterally. Also, all the taxa have prominent primary ribs, while *G. macrodon* subsp. *macrodon* has just marginal prominent ribs.

Acknowledgment

We wish to thank the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK-114Z094) for their financial support.

Declaration of Ethical Code

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

Kaynakça

- [1] Townsend, C. C. 1966. Notes on the Umbelliferae of Iraq : III. Kew Bulletin, 20(1), 77-85.
- [2] Tamamschian, S. G., Vinogradova, V. M. 1969. A contribution to the taxonomy of the genus *Grammosciadium* DC. (Umbelliferae). Botanicheskii Zhurnal (Leningrad) 54, 1197-1212.
- [3] Van Wyk, B. E., Tilney, P. M. 1994. The taxonomic value of fruit wall structure in the genus *Annesorhiza* (Apiaceae). South African Journal of Botany, 60(5), 240-244.
- [4] Khajepiri, M., Ghahremaninejad, F., Mozaffarian, V. 2010. Fruit anatomy of the genus *Pimpinella* L. (Apiaceae) in Iran. Flora, 205, 344-356.
- [5] Yembaturova, E. Y., Van Wyk, B. E., Tilney, P. M., Winter, P. J. D. 2010. The taxonomic significance of fruit morphology and anatomy in the genus *Alepidea delarochae* (Apiaceae, subfamily Saniculoideae). Plant Diversity and Evolution, 128(3-4), 369-385.
- [6] Zakharova, E. A., Degtjareva, G. V., Pimenov, M. G. 2012. Redefined generic limits of *Carum* (Umbelliferae, Apioideae) and new systematic placement of some of its taxa. Willdenowia, 42, 149-168.
- [7] Özdemir, E., Kültür, Ş. 2014. Fruit anatomy of some Apiaceae plant species from Niğde-Aladağlar/Turkey. Journal of Faculty of Pharmacy of Istanbul University, 44, 215-223.
- [8] Zakharova, E. A., Degtjareva, G. V., Kljuykov, E. V., Tilney, P. M. 2014. The taxonomic affinity of *Carum piovanii* Chiov. and some *Bunium* species (Apiaceae). South African Journal of Botany, 94, 122-128.
- [9] Pimenov, M. G., Ostroumova, T. A., Degtjareva, G. V., Samigullin, T. H. 2016. *Sillaphyton*, a new genus of the Umbelliferae, endemic to the Korean Peninsula. Botanica Pacifica, 5, 31-41.
- [10] Ghahremaninejad, F., Hoseini, E., Mozaffarian, V. 2014. Fruit anatomy of the genus *Bupleurum* L. (Apiaceae) in Iran. Iranian Journal of Botany, 20(1), 51-70.
- [11] Yılmaz, G., Kaya, A., Koyuncu, M. 2016. Fruit morphology and anatomy of *Heptaptera* marg. & reuter (Apiaceae) species grown in Turkey. Journal of Faculty of Pharmacy of Ankara University, 40(2), 26-42.
- [12] Lee, C., Kim, J., Darshetkar, A. M., Choudhary, R. K., Park, S. H., Lee, J., Choi, S. 2018. Mericarp morphology of the tribe Selineae (Apiaceae, Apioideae) and its taxonomic implications in Korea. Bangladesh Journal of Plant Taxon, 25(2), 175-186.
- [13] Bani, B., Ulusoy, F., Karakaya, M. A., Koch, M. A. 2016. Taxonomic implications from morphological and anatomical studies in the section *Stenodiptera* from the genus *Grammosciadium* (Apiaceae). Phytokeys, 68, 73-89.
- [14] Zakharova, E. A., Kljuykov, E. V., Degtjareva, G. V., Samigullin, T. H., Ukrainskaya, U. A., Downie, S. R. 2016. A taxonomic study of the genus *Hellenocarum* H.Wolff (Umbelliferae-Apioideae) based on morphology, fruit anatomy, and molecular data. Turkish Journal of Botany, 40, 176-193.
- [15] Koch, M. A., Bani, B., German, D. A., Huang, X. 2017. Phylogenetics, phylogeography and vicariance of polyphyletic *Grammosciadium* (Apiaceae: Careae) in Anatolia. Botanical Journal of the Linnean Society 185, 168-188.
- [16] Ulusoy, F., Karakaya, M. A., Mavi İdman, D. Ö., Bani, B. 2017. A new diagnostic character in the roots of the genus *Grammosciadium* DC. (Apiaceae). Phytotaxa, 292, 150-160.
- [17] Johansen, D. A. 1940. Plant microtechnique. McGraw-Hill, New York- USA, 523s.
- [18] Algan, G. 1981. Microtechnics for the plant tissues. Publication of Fırat University Science and Art Faculty, İstanbul-Turkey, 94s.
- [19] Kljuykov, E. V., Liu, M., Ostroumova, T. A., Pimenov, M. G., Tilney, P. M., Van Wyk, B. E. 2004. Towards a standardised terminology for taxonomically important morphological characters in the Umbelliferae. South African Journal of Botany, 70(3), 488-496.
- [20] Kızıllarslan-Hançer, Ç., Akalın-Uruşak, E. 2017. Apiaceae familyası meyve anatomisindeki "Vitta" terimi ve yerleşimleri. Avrasya Terim Dergisi, 5(2), 19-24.

- [21] Karakaya, M. A. 2018. Türkiye’de yayılış gösteren *Grammosciadium* DC. (Apiaceae) cinsine ait taksonların anatomik özellikleri. Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 70s, Kastamonu.
- [22] Tuncay, H. O., Yeşil, Y. 2019. Comparative fruit anatomy and morphology of four species known as cumin (Kimyon) in Turkey. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Journal of Agriculture and Nature, 22(4), 547-556.
- [23] Bani, B., Karakaya, M. A., Çeter, T. 2016. Fruit micromorphological characters of the genus *Grammosciadium* DC. (Apiaceae) in Turkey. Phytotaxa, 246, 184-191.
- [24] Wojewódzka, A., Baczyński, J., Banasiak, L., Downie, S. R., Czarnocka-Cieciura, A., Gierek, M., Frankiewicz, K., Spalik, K. 2019. Evolutionary shifts in fruit dispersal syndromes in Apiaceae tribe Scandiceae. Plant Systematics and Evolution, 305, 401-414.
- [25] Bani, B., Koch, M. A. 2015. A new subspecies of *Grammosciadium macrodon* Boiss. (Apiaceae) from Turkey, Phytotaxa, 224, 267-275.

Cyclo(Tyr-Tyr) Dipeptidinin Teorik IR, Raman ve Moleküler Yapı Analizi

Sefa ÇELİK^{*1}, Sevim AKYÜZ², Ayşen E. ÖZEL³

^{1,3}İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 34134, İstanbul, Türkiye

²İstanbul Kültür Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 34156, İstanbul, Türkiye

(Alınış / Received: 16.02.2021, Kabul / Accepted: 16.05.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Cyclo(Tyr-Tyr),
Dipeptit,
Diketopiperazin,
Konformasyon analizi,
Moleküler modelleme

Özet: Bu çalışmada HT-29, Hela ve MCF-7 hücre hatlarına karşı antikanser etki gösteren Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin olası en kararlı yedi konformasyonu tirozin aminoasitlerinin χ yan zincir dihedral açılara bağlı olarak konformasyon analizi yapılarak belirlenmiştir. Konformasyon analizi sonrasında belirlenen konformasyonlara ait geometrik yapılar, yan zincire ait dihedral açıdaki değişimler ve konformerlerin toplam ve bağlı enerjileri ile bu konformasyonların toplam enerjilerine katkı sağlayan van der Waals, elektrostatik, torsiyon enerji katkıları ayrı ayrı hesaplanmıştır. Konformasyon analizi ile belirlenen en kararlı konformer, Gaussian03 programı kullanılarak, DFT (Density Functional Theory), B3LYP fonksiyoneli ve 6-31++G(d,p) baz seti ile optimize edilmiş ve optimize yapının temel titreşim dalga sayıları aynı teori düzeyinde hesaplanmıştır. Ayrıca, IR şiddetleri, Raman aktiviteleri, potansiyel enerji dağılımları MOLVIB programı kullanılarak saptanmış, Simirra programı ile ölçeklendirilmiş Raman aktiviteleri, Raman şiddetlerine dönüştürülmüştür. Ek olarak bu dipeptidin dimerik formu oluşturulmuş ve DFT/B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde optimize edilerek halka yapıya ait w , ϕ , Ψ dihedral açıları monomer form ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Dimerik yapının oluşumunda rol oynayan moleküller arası hidrojen bağları belirlenmiştir.

Theoretical IR, Raman and Molecular Structure Analysis of Cyclo (Tyr-Tyr) Dipeptide

Keywords

Cyclo(Tyr-Tyr),
Dipeptide,
Diketopiperazine,
Conformational analysis,
Molecular modeling

Abstract: In this study, the most stable seven conformations of the Cyclo (Tyr-Tyr) dipeptide, which shows anticancer effect against HT-29, Hela, and MCF-7 cell lines, were determined by conformational analysis based on χ side-chain dihedral angles of the two tyrosine amino acids. The geometric structures of the conformations, determined after the conformation analysis, the changes in the dihedral angle of the side-chain, the total and relative energies of the conformers, and the van der Waals, electrostatic and torsion energy contributions, that contribute to the total energies, were calculated separately. The most stable conformer, determined by conformation analysis, was then optimized using density functional theory (DFT), B3LYP functional and the 6-31++G(d,p) basis set by using Gaussian03 program, and the fundamental vibrational wavenumbers of the optimized structure were calculated at the same level of theory. In addition, IR intensities, Raman activities, potential energy distributions were determined using the MOLVIB program, and the scaled Raman activities scaled were transformed into Raman intensities by Simirra program. Furthermore, the dimeric form of the dipeptide was created and optimized at the DFT/B3LYP/6-31G(d,p) level of theory. The w , ϕ , Ψ dihedral angles of the ring structure were given comparatively with the monomer form calculated with the same basis sets. The intermolecular hydrogen bonds that play role in the formation of the dimeric structure have been determined.

1. Giriş

Moleküler yapı ile molekülün fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri arasındaki ilişki nedeniyle

molekülün konformasyonunun belirlenmesi son derece önemlidir. Konformasyonel analiz ile esnek biyomoleküllerin ve ilaçların konformasyonel karakteristiği ve konformasyonel esneklik ile aktivite

*İlgili yazar: scelik@istanbul.edu.tr

arasındaki ilişki belirlenebilmektir [1]. Son yıllarda küçük peptitlerin biyolojik işlevde kritik öneme sahip modülatörlerin sınıfını oluşturduğuna dair çok sayıda çalışma yapılmıştır. Çok sayıda küçük peptidin, endokrin sistemdeki hormonların ve merkezi sinir sistemindeki nöromodülatörlerin veya nörotransmitterlerin biyolojik rolüne hizmet ettiği düşünülmektedir. Cinsel olgunlaşma ve üreme, enzim inhibisyonu, kan basıncı regülasyonu, glikoz metabolizması ve depolanması, termal kontrol, tokluk, analjezi ve öğrenme ve hafıza gibi çeşitli biyolojik fonksiyonların artık peptitler tarafından düzenlendiği ve modüle edildiği düşünülmektedir. Hücreler arası iletişimde ve diğer biyolojik süreçlerde küçük peptitlerin önemi göz önünde bulundurulduğunda, bu moleküller tarafından bilgi aktarımı için temelde yatan fiziksel ve kimyasal temele dayanan bir anlayış geliştirmeye büyük ilgi vardır. Canlı süreçler genellikle öklid uzayının üç boyutu (konformasyon ve topoloji) ve zaman olmak üzere dört boyuta sahiptir. Bu nedenle biyolojik canlılığı ve değişimi başlatmak ve sürdürmek için canlı sistemleri oluşturan moleküllerin üç boyutlu özellikleri ve üç boyutta meydana gelen değişimler açısından biyolojik süreçleri anlamak gerekir [2].

Diketopiperazin halka yapısına sahip olan halka dipeptitler ilk olarak 1900'lerin başlarında karakterize edilmiştir. İnsanlarda ve mikroorganizmalarda doğal olarak oluşan halka dipeptitlerin keşfedilmesinden bu yana biyolojik aktivitelerine ait araştırmalar gittikçe artmaktadır [3]. Aromatik yan zincirlere sahip amino asitlerden oluşan halka dipeptitlerin yapısının aydınlatılması, aromatik halkaların biyoaktif moleküllerde bulunması nedeniyle daha ilgi çekici bir alan olmuştur [4].

İyonoforlar, iyon kanalları, nükleik asit interkalatörleri vb. gibi davranan diğer birçok küçük halka peptit antibiyotiklerinin konformasyonel özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir [5]. Enzim inhibisyonu, bağışıklık sistemindeki aktivite vb. dahil olmak üzere çeşitli diğer biyolojik aktivitelere sahip halka peptitler üzerinde de çalışmalar yapılmıştır [2]. Cyclo(-Pro-Tyr) dipeptidi üzerine yapılan çalışmada PI3K, AKT'nin fosforilasyonunu inhibe ettiği ve PTEN ekspresyonunu arttırdığı bulunmuştur. Bu sonuçlar, Cyclo(-Pro-Tyr) dipeptidi'nin, mitokondriyal disfonksiyon yoluyla apoptozu başlatarak ve HepG2 hücrelerinde PI3K/Akt sinyal yolunu regüle ederek, normal fibroblast hücreleri üzerinde toksisite etkisi olmadan anti-kanser etkisine sahip olabileceği öne sürülmüştür. Bu nedenle Cyclo(-Pro-Tyr), hepatoselüler karsinomu tedavi etmek için potansiyel bir alternatif terapötik ajan olarak geliştirilebilir [6].

Endojen nöropeptid cyclo-L-prolylglycine, nörotrofik faktör seviyesi üzerindeki olumlu etkisinden ve büyüme faktörü-1 ve AMPA reseptörlerinin aktivitesinin modülasyonundan kaynaklanabilen

mnemotropik ve nöroprotektif özelliklere sahiptir. cyclo-L-prolylglycine, incelenen hücre hatlarında Ki-67 düzeyini ve hücrelerin hücre döngüsünün G1 ve G2 fazları üzerindeki dağılımını etkilemediği ancak S fazı hücrelerinin yüzdesini azalttığı bulunmuştur. Aynı zamanda, cyclo-L-prolylglycine, koruyucu etkisinin bir mekanizması olabilecek erken apoptotik hücrelerin sayısını azalttığı gösterilmiştir [7].

Cys-Cys ve Cys-Arg ACE inhibitör dipeptitlerdir. ACE kan basıncının düzenlenmesinde rol alan bir enzimdir [8]. Gao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada bu dipeptitler ile ACE arasındaki etkileşme moleküler kenetlenme ile belirlenmiştir. Bu hesaplama sonucunda Cys-Cys 'in karboksil oksijeni ile Zn (II) arasında koordinasyon, Ala354 (O), Ala356 (HN) ve Tyr523 (OH) kalıntılarıyla (rezidüleriyle) hidrojen bağları ve His387 (NE2) kalıntısıyla ACE nin aktif bölgesinde bir yumak oluşturduğu gösterilmiştir. Ayrıca Cys-Arg ile ACE nin aktif bölgesi arasında His353, Ala354, Glu384, Glu403 ve Arg522 rezidüleri ile 5 Hidrojen bağı etkileşmesinin olduğu gösterilmiştir. Bu bulgular, Cys-Cys'in yeni güçlü bir ACE inhibitörü olarak düşünülebileceğini ve karboksil oksijeni ile Zn (II) arasındaki koordinasyonun ACE inhibitör potansiyelini tanımlamada önemli bir rol oynadığını vurgulamıştır [9].

Cys-Phe, Glu-Tyr, Met-Phe ve Phe-Glu dipeptitlerinin ACE önleyici etkiye sahip oldukları Wu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada bulunmuştur [10]. Nakashima ve ark. tarafından ACE inhibitör Met-Asn-Pro-Pro-Lys ve Ile-Thr-Thr-Asn-Pro peptitleri üzerine yapılan çalışmada antihipertansif aktivite gösterdikleri bulunmuştur [11]. Lee ve ark. tarafından Gly-Asp-Leu-Gly-Lys-Thr-Thr-Thr-Val-Ser-Asn-Trp-Ser-Pro-Pro-Lys-Try-Lys-Asp-Thr-Pro peptidi üzerine yapılan çalışmada sistolik kanbasıncı üzerinde baskılayıcı etkiye sahip olduğu bulunmuştur [12].

Kimyasal yapılarına göre ilaç olarak ticarileşmiş peptitlerden bazıını şu şekilde sıralayabiliriz;

- Küçük peptitler içeren: Ninlar®, Macrilen® vb;
- Orta ölçekli peptidler içeren: Giapreza®, Scenese®, vb;
- Homodetik halka peptidler içeren: Vyleesi®, vb;
- Molekül içi ve moleküller arası disülfid içeren peptitler: Parsabiv®, Trulance®, vb;
- Büyük yapılı peptitler içeren: Tymlos®, Lixisenatide®, vb [13].

Kilian ve ark. tarafından yapılan çalışmada cyclo(tyr-tyr) dipeptidinin HT-29, Hela ve MCF-7 hücre hatlarına karşı antikanser aktivite gösterdiği bulunmuştur [14]. Rajput ve ark. tarafından cyclo(tyr-tyr) türevleri üzerine yapılan çalışma da ise antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir [15].

Bu dipeptidin sahip olduğu antikanser ve antimikrobiyal aktiviteyi açıklayabilmek için üç boyutlu yapısının ve en kararlı konformerlerin belirlenmesi gerekmektedir.

Cyclo(tyr-tyr) dipeptidinin en kararlı konformasyonlarının ve dimerik formunun yapısının aydınlatılmasına yönelik literatürde mevcut bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Teorik konformasyon analizi, moleküler mekanik hesaplamayı temel alarak ve Ramachandran haritalarını kullanarak en olası konformasyonları belirleyen bir metottür. Ramachandran haritaları olarak adlandırılan aminoasitlerin sahip olduğu ϕ , ψ ve χ dihedral açıları en kararlı konformasyonların belirlenmesinde önemli role sahiptir [16].

Bu çalışmada Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin olası en kararlı yedi konformasyonu hesaplanmış ve yedi konformere ait geometrik yapılar, yan zincire ait dihedral açıdaki değişim ve konformerlerin enerjileri Godjaev ve ark. tarafından yazılan moleküler mekanik hesaplama programı kullanılarak hesaplanmıştır [17]. Van der Waals, elektrostatik, torsiyon enerji katkıları ve toplam enerjileri hesaplanmıştır. Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin dimerik formu, kuantum kimyasal ab-initio hesaplamalarla optimize edilerek halka yapıya ait dihedral açı değerleri belirlenerek monomer form ile karşılaştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin en olası konformasyonları teorik konformasyon analizi ile belirlenmiştir. Bu hesaplama yöntemi, Van der Waals etkileşimleri, elektrostatik etkileşimleri, molekül içi hidrojen bağları ve yan zincirlerin tekli bağları etrafında sınırlı dönümlerini kapsamaktadır.

Lennard-Jones potansiyeli, Scott ve Scheraga tarafından önerilen veriye bağlı olarak bağ yapmayan etkileşimleri hesaplamak için kullanılmıştır [18]. Elektrostatik enerji ise monopol yaklaşıma bağlı olarak hesaplanmıştır [18]. Yan zincir bağlarını döndürmek üzere olan torsiyon potansiyeli ve bariyer enerjileri Scheraga tarafından verilmiştir [19]. Bağ uzunlukları, açıları ve dihedraller, Corey ve Pauling tarafından önerildiği gibi alınmış ve sabit tutulmuştur [19]. Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin konformasyonel analizi, Godjaev ve arkadaşları tarafından yazılan program kullanılarak belirlenmiştir [17].

Tirozin aminoasidinin χ yan zincir dihedral açıları kullanılarak teorik konformasyon analizi ile en olası yedi konformasyon belirlenmiştir. Bunlar arasından en düşük enerjili konformer Gaussian03 programı [20], DFT metodu [21], B3LYP fonksiyoneli ve 6-31G(d,p) ve 6-31++G(d,p) baz setleri kullanılarak optimize edilerek mulliken yükleri hesaplanmıştır.

Daha sonra iki monomerik form biraraya getirilerek elde edilen dimerik form DFT metodu, B3LYP fonksiyoneli ve 6-31G(d,p) baz seti ile optimize edilmiştir.

Monomerik forma ait en kararlı konformasyon, Gaussian03 programına tanıtılarak DFT (Density Functional Theory) yöntemi, B3LYP fonksiyonu, 6-31++G(d,p) baz seti ile geometri optimizasyonu yapılarak, molekülün temel titreşim dalga sayıları hesaplanmıştır. Cyclo-Tyr-Tyr dipeptidinin harmonik kuvvet alanı, MOLVIB programı kullanılarak ölçeklendirilmiş kuantum mekanik kuvvet alanı yöntemi ile B3LYP/6-31++G(d,p) baz setinde değerlendirilmiştir [22, 23]. IR şiddetleri, Raman aktiviteleri, potansiyel enerji dağılımları MOLVIB programı kullanılarak hesaplanmıştır. Simirra programı ile ölçeklendirilmiş Raman aktiviteleri, Raman şiddetlerine dönüştürülmüştür [24].

DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) teori seviyesi hesaplamalarında aşağıdaki ölçek faktörleri kullanılmıştır:

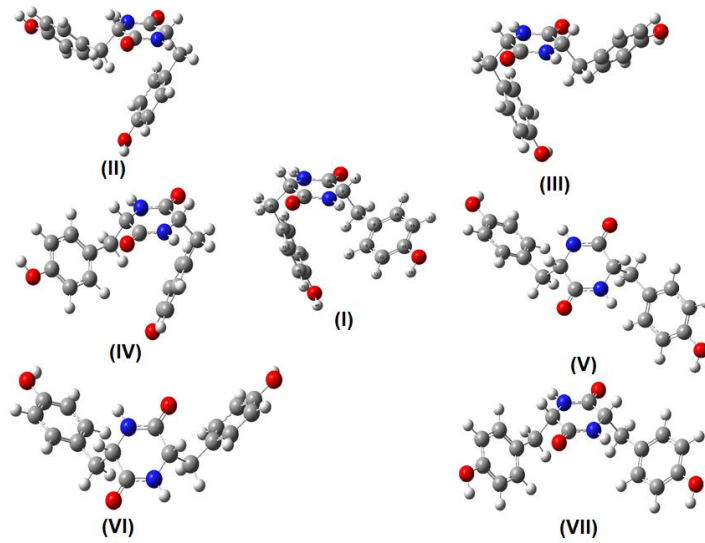
O-H bağ gerilmesi 0.87; N-H bağ gerilmesi 0.89; C-H bağ gerilmesi 0.91; C=O bağ gerilmesi 0.86; O-H, N-H and C-H deformasyon 0.92; diğerleri için 0.98.

3. Bulgular

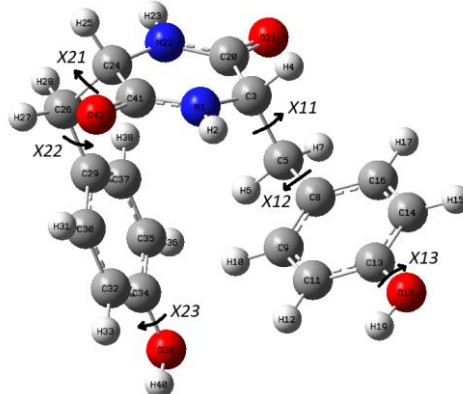
Corey, Degeilh ve Dorset tarafından yapılan çalışmalarda diketopiperazinin (DKP) kristal yapısı bulunmuş ve halkanın düzlemsel geometriye sahip olduğu belirlenmiştir [25-27]. Bu nedenle cyclo(tyr-tyr) dipeptidinin konformasyon analizinde, DKP halkasının düzlemsel olduğu varsayılarak analiz edilmiştir. Cyclo(tyr-tyr) için konformasyon enerjisi, χ_{11} , χ_{12} , χ_{13} , χ_{21} , χ_{22} ve χ_{23} ün bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Konformasyon analizi öncesi ve sonrası yedi olası kararlı konformasyonun dihedral açıları, enerjileri ve bağlı enerjileri Tablo 1'de verilmiştir. Ayrıca bu en düşük enerjiye sahip olası yedi konformer Şekil 1'de gösterilmiştir. Konformasyonların van der Waals, elektrostatik, torsiyon enerji katkıları ve toplam enerjileri Tablo 2'de verilmiştir. Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan optimize geometrisi, yan zincir dihedral açıların gösterimi ve yük dağılımı Şekil 2 ve Şekil 3'de verilmiştir. İki monomerik cyclo(tyr-tyr) dipeptidinin hidrojen bağı yaparak bir araya gelmesi sonucu elde edilen dimerik formun DFT/B3LYP/6-31G(d,p) teori seviyesinde optimizasyonu sonucunda elde edilen moleküler geometrisi Şekil 4'de verilmiştir ve monomerik ve dimerik formlara ait DKP halkası üzerindeki dihedral açılardaki değişim karşılaştırmalı olarak Tablo 3'de verilmiştir. Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin monomerik formuna ait hesaplanan dalgasayıları (cm^{-1}), IR ve Raman şiddetleri ve potansiyel enerji dağılımı (PED) Tablo 4'de verilmiştir.

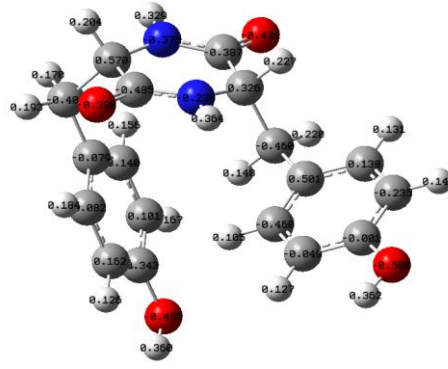
Tablo 1. Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin en kararlı yedi konformasyonuna ait yan zincir dihedral açı değerleri

Konformer	Bağlı Enerji (kcal/mol)	Enerji (kcal/mol)		χ 11	χ 12	χ 13	χ 21	χ 22	χ 23
1	0	-4.72	GİRİŞ	-60.0	90.0	60.0	60.0	90.0	60.0
			ÇIKIŞ	-52.6	97.9	-0.24	62.7	92.6	-0.30
2	0.2	-4.70	GİRİŞ	60.0	-90.0	60.0	-60.0	-90.0	-60.0
			ÇIKIŞ	62.7	-87.9	-0.21	-53.5	-82.5	0.09
3	1.62	-3.10	GİRİŞ	180.0	90.0	180.0	60.0	-90.0	60.0
			ÇIKIŞ	196.4	64.8	179.8	63.1	-83.4	-0.33
4	1.71	-3.01	GİRİŞ	60.0	90.0	60.0	180.0	90.0	60.0
			ÇIKIŞ	62.9	95.9	-0.33	196.7	64.5	-0.32
5	2.66	-2.06	GİRİŞ	-60.0	-90.0	180.0	-60.0	-90.0	180.0
			ÇIKIŞ	-57.1	-80.8	179.7	-56.9	-80.8	179.7
6	4.08	-0.64	GİRİŞ	180.0	90.0	180.0	-60.0	90.0	60.0
			ÇIKIŞ	197.4	64.7	179.8	-57.4	97.6	0.43
7	4.12	-0.60	GİRİŞ	-60.0	90.0	60.0	180.0	-90.0	60.0
			ÇIKIŞ	-57.5	98.0	-0.25	198.3	-115.2	-0.21

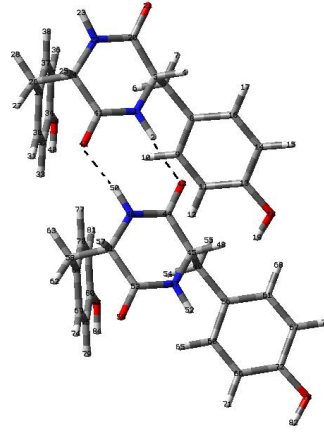
**Şekil 1.** Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin teorik konformasyon analizi sonrasında elde edilen en kararlı yedi konformasyonu**Tablo 2.** Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin en kararlı yedi konformerine ait enerji katkıları (kcal/mol)

Konformer	EvWalls	Elektrostatik	Etorsiyon	Etoplam	Ebağlı
1	-4.30	-0.55	0.13	-4.72	0
2	-4.25	-0.55	0.10	-4.70	0.2
3	-3.08	-0.56	0.54	-3.10	1.62
4	-3.02	-0.55	0.56	-3.01	1.71
5	-1.55	-0.55	0.04	-2.06	2.66
6	-0.68	-0.55	0.59	-0.64	4.08
7	-0.69	-0.55	0.65	-0.60	4.12

**Şekil 2.** Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan optimize geometrisi ve yan zincir dihedral açılarının gösterimi



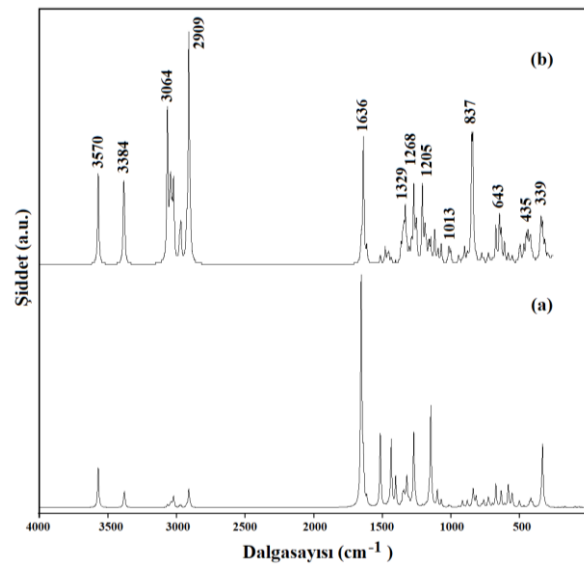
Şekil 3. Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan optimize geometrisinin yük dağılımı



Şekil 4. Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin dimerik formunun DFT/B3LYP/6-31G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan optimize geometrisi

Tablo 3. Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin DKP halkası üzerindeki dihedral açılardaki ($^{\circ}$) değişim

Cyclo(Tyr-Tyr)	$w_1(N1-C41)$	$w_2(C20-N22)$	$\varphi_1(N1-C3)$	$\varphi_2(N22-C24)$	$\psi_1(C3-C20)$	$\psi_2(C24-C41)$
Monomer DFT-B3LYP/6-31++G(d,p)	-8.32	-5.78	14.42	11.96	-6.94	-4.76
Monomer DFT-B3LYP/6-31G(d,p)	-8.25	-5.78	13.37	10.98	-5.97	-3.85
Dimer DFT-B3LYP/6-31G(d,p)	-2.68	-0.71	11.39	9.35	-9.34	-7.53



Şekil 5. Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin monomerik formunun DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan IR (a) ve Raman (b) spektrumu

Tablo 4. Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin monomerik formuna ait hesaplanan dalgasayıları (cm^{-1}), hesaplanan IR ve Raman şiddetleri ve potansiyel enerji dağılımı (PED)

ν^s	I(IR)	I(Ra)	PED %
3571	73	38	$\nu_{\text{OH}}(100)$
3570	54	39	$\nu_{\text{OH}}(100)$
3384	17	36	$\nu_{\text{NH}}(98)$
3378	44	25	$\nu_{\text{NH}}(98)$
3066	4	65	$\nu_{\text{CH}}(97)$
3064	5	66	$\nu_{\text{CH}}(94)$
3050	3	30	$\nu_{\text{CH}}(98)$
3043	7	40	$\nu_{\text{CH}}(99)$
3038	9	34	$\nu_{\text{CH}}(100)$
3030	7	29	$\nu_{\text{CH}}(94)$
3020	20	38	$\nu_{\text{CH}}(99)$
3020	15	38	$\nu_{\text{CH}}(99)$
2976	5	14	$\nu_{\text{CH}}(99)$
2967	6	19	$\nu_{\text{CH}}(100)$
2925	8	24	$\nu_{\text{CH}}(100)$
2909	48	100	$\nu_{\text{CH}}(99)$
2908	10	97	$\nu_{\text{CH}}(99)$
2898	9	33	$\nu_{\text{CH}}(99)$
1653	418	13	$\nu_{\text{CO}}(70) + \nu_{\text{CN}}(13) + \delta_{\text{CNH}}(5)$
1649	394	15	$\nu_{\text{CO}}(68) + \nu_{\text{CN}}(14)$
1636	59	55	$\nu_{\text{CC}}(59)$
1635	63	55	$\nu_{\text{CC}}(59)$
1611	13	9	$\nu_{\text{CC}}(65)$
1611	11	9	$\nu_{\text{CC}}(64)$
1512	142	4	$\nu_{\text{CO}}(8) + \nu_{\text{CC}}(19)$
1512	89	4	$\nu_{\text{CO}}(8) + \nu_{\text{CC}}(19)$
1477	4	8	$\nu_{\text{CN}}(27) + \nu_{\text{CC}}(17) + \nu_{\text{CO}}(8) + \delta_{\text{CNH}}(7)$
1460	4	5	$\delta_{\text{HCH}}(27) + \Gamma_{\text{NCCH}}(13) + \Gamma_{\text{CCCH}}(13) + \delta_{\text{CCH}}(6)$
1450	8	6	$\delta_{\text{HCH}}(20) + \delta_{\text{CCH}}(6) + \Gamma_{\text{CCCH}}(6) + \Gamma_{\text{NCCH}}(6) + \nu_{\text{CO}}(5) + \Gamma_{\text{HCCH}}(5)$
1436	12	3	$\nu_{\text{CC}}(25) + \delta_{\text{COH}}(5)$
1435	6	3	$\nu_{\text{CC}}(29) + \delta_{\text{COH}}(6) + \delta_{\text{CCH}}(5)$
1432	198	3	$\nu_{\text{CN}}(33) + \nu_{\text{CO}}(17)$
1400	93	2	$\delta_{\text{CNH}}(48) + \nu_{\text{CC}}(15)$
1360	7	10	$\delta_{\text{CNH}}(33) + \nu_{\text{CN}}(17)$
1347	32	16	$\nu_{\text{CC}}(65)$
1346	1	16	$\nu_{\text{CC}}(66)$
1339	35	19	$\nu_{\text{CC}}(14) + \nu_{\text{CN}}(7) + \delta_{\text{CCH}}(5)$
1329	18	26	$\delta_{\text{CCH}}(20) + \nu_{\text{CC}}(17)$
1318	91	12	$\nu_{\text{CN}}(20) + \delta_{\text{CNH}}(7)$
1304	13	7	$\delta_{\text{CCH}}(48) + \delta_{\text{COH}}(8)$
1300	6	8	$\delta_{\text{CCH}}(51) + \delta_{\text{COH}}(8)$
1284	6	12	$\nu_{\text{CN}}(34) + \delta_{\text{CNH}}(6)$
1268	124	35	$\nu_{\text{CO}}(56) + \nu_{\text{CC}}(13)$
1268	109	35	$\nu_{\text{CO}}(55) + \nu_{\text{CC}}(8)$
1255	14	17	$\nu_{\text{CC}}(13) + \delta_{\text{CCH}}(18)$
1248	2	20	$\nu_{\text{CC}}(20) + \delta_{\text{CCH}}(26)$
1205	3	35	$\nu_{\text{CC}}(41)$
1205	3	35	$\nu_{\text{CC}}(41)$
1187	2	18	$\delta_{\text{CCH}}(8) + \nu_{\text{CC}}(21)$
1177	6	13	$\delta_{\text{CCH}}(28)$
1158	16	11	$\delta_{\text{CCH}}(64)$
1156	13	11	$\delta_{\text{CCH}}(63)$
1144	197	12	$\delta_{\text{COH}}(66) + \nu_{\text{CC}}(5)$
1143	120	12	$\delta_{\text{COH}}(66) + \nu_{\text{CC}}(5)$
1116	1	15	$\nu_{\text{CN}}(28)$
1096	52	5	$\delta_{\text{CCH}}(12) + \nu_{\text{CC}}(6)$
1090	2	7	$\delta_{\text{CCH}}(7) + \nu_{\text{CC}}(11)$
1067	23	9	$\nu_{\text{CN}}(31) + \nu_{\text{CC}}(23)$
1013	5	8	$\nu_{\text{CC}}(42)$
1007	1	6	$\nu_{\text{CC}}(24) + \delta_{\text{CCH}}(8) + \delta_{\text{CCC}}(12)$
1006	1	6	$\nu_{\text{CC}}(17) + \delta_{\text{CCH}}(7) + \delta_{\text{CCC}}(19)$
999	4	7	$\nu_{\text{CC}}(53)$
965	0	1	$\Gamma_{\text{HCCH}}(38) + \Gamma_{\text{CCCH}}(25) + \Gamma_{\text{OCCH}}(8)$
962	1	1	$\Gamma_{\text{HCCH}}(43) + \Gamma_{\text{CCCH}}(21) + \Gamma_{\text{OCCH}}(6)$

946	0	2	$\Gamma_{\text{HCCH}}(36) + \Gamma_{\text{CCCH}}(16)$
941	3	4	$\Gamma_{\text{HCCH}}(17) + \Gamma_{\text{CCCH}}(7)$
938	1	4	$\nu_{\text{CC}}(32) + \Gamma_{\text{HCCH}}(9)$
913	20	3	$\nu_{\text{CN}}(6) + \delta_{\text{CCCH}}(5)$
898	3	8	$\nu_{\text{CC}}(15) + \delta_{\text{CCC}}(7)$
877	22	6	$\delta_{\text{CCC}}(12) + \nu_{\text{CC}}(5)$
846	4	57	$\nu_{\text{CO}}(14) + \nu_{\text{CC}}(43)$
837	15	55	$\nu_{\text{CO}}(18) + \nu_{\text{CC}}(20) + \delta_{\text{CCC}}(7)$
835	43	45	$\Gamma_{\text{OCCH}}(14) + \Gamma_{\text{CCCH}}(24) + \nu_{\text{CO}}(7)$
827	9	14	$\Gamma_{\text{OCCH}}(11) + \Gamma_{\text{CCCH}}(14) + \nu_{\text{CO}}(5)$
814	21	5	$\Gamma_{\text{OCCH}}(21) + \Gamma_{\text{CCCH}}(37)$
812	13	5	$\Gamma_{\text{OCCH}}(22) + \Gamma_{\text{CCCH}}(37)$
773	9	5	$\nu_{\text{CC}}(19) + \nu_{\text{CO}}(14) + \delta_{\text{CCC}}(5)$
758	23	3	$\nu_{\text{CC}}(12) + \delta_{\text{CCN}}(7) + \nu_{\text{CN}}(6)$
725	25	5	$\nu_{\text{CC}}(9)$
720	10	4	$\nu_{\text{CC}}(9)$
714	5	3	$\nu_{\text{CC}}(20) + \nu_{\text{CO}}(7) + \delta_{\text{CCC}}(5)$
694	9	3	$\nu_{\text{CC}}(9) + \Gamma_{\text{OCNH}}(15)$
669	73	17	$\Gamma_{\text{OCNH}}(15) - \Gamma_{\text{CCNH}}(14) - \Gamma_{\text{HNCH}}(6)$
643	0	22	$\delta_{\text{CCC}}(46)$
643	1	22	$\delta_{\text{CCC}}(44)$
631	51	16	$\Gamma_{\text{CCNH}}(31) + \Gamma_{\text{OCNH}}(13) + \Gamma_{\text{HNCH}}(9) + \nu_{\text{CC}}(7)$
606	9	10	$\delta_{\text{NCO}}(22) + \delta_{\text{CCO}}(16)$
579	71	5	$\Gamma_{\text{CCNH}}(53) + \Gamma_{\text{HNCH}}(16) + \Gamma_{\text{OCNH}}(13)$
552	35	4	$\Gamma_{\text{CCNH}}(17) + \delta_{\text{CCC}}(7) + \Gamma_{\text{HNCH}}(7)$
547	13	4	$\nu_{\text{CC}}(7) + \delta_{\text{CCC}}(6)$
499	19	6	$\delta_{\text{CCC}}(4)$
491	3	9	$\delta_{\text{CCC}}(12)$
465	4	9	$\delta_{\text{CNC}}(17) + \delta_{\text{CCO}}(7)$
447	1	14	$\delta_{\text{CCN}}(26) + \nu_{\text{CN}}(15) + \delta_{\text{CCO}}(6)$
435	3	15	$\nu_{\text{CC}}(6) + \delta_{\text{CCC}}(11)$
425	4	11	$\delta_{\text{CCO}}(31) + \delta_{\text{CCC}}(12)$
423	8	12	$\delta_{\text{CCO}}(36) + \delta_{\text{CCC}}(12)$
418	1	13	$\delta_{\text{CCO}}(10)$
418	2	13	$\delta_{\text{CCO}}(14) + \Gamma_{\text{CCCC}}(14)$
413	23	11	$\delta_{\text{CCO}}(27) + \delta_{\text{NCO}}(8)$
402	13	6	$\delta_{\text{CCO}}(12) + \delta_{\text{NCO}}(11)$
346	4	14	$\delta_{\text{CCC}}(12) + \Gamma_{\text{CCCH}}(22)$
339	21	21	$\Gamma_{\text{CCOH}}(17)$
329	93	19	$\Gamma_{\text{CCOH}}(90)$
328	106	19	$\Gamma_{\text{CCOH}}(93)$
312	6	11	$\delta_{\text{CCC}}(5)$
290	4	5	$\delta_{\text{CCC}}(28)$
214	1	14	$\Gamma_{\text{CNCC}}(10) + \delta_{\text{CCC}}(25) + \delta_{\text{CCN}}(7)$
186	1	26	$\nu_{\text{CC}}(13) + \delta_{\text{CCC}}(20)$
164	3	19	$\delta_{\text{CCC}}(17) + \Gamma_{\text{CNCC}}(7) + \Gamma_{\text{CCCN}}(5)$
155	0	27	$\delta_{\text{CCC}}(16) + \Gamma_{\text{OCNC}}(6) + \Gamma_{\text{CNCH}}(5)$
95	1	106	$\Gamma_{\text{CNCC}}(21) + \Gamma_{\text{OCNC}}(9) + \Gamma_{\text{CCCN}}(8) + \Gamma_{\text{CNCH}}(7)$
91	2	129	$\Gamma_{\text{CNCC}}(23) + \Gamma_{\text{CCCN}}(10) + \Gamma_{\text{NCO}}(10) + \Gamma_{\text{CNCH}}(9) + \Gamma_{\text{NCCH}}(6)$
68	1	311	$\Gamma_{\text{CCCH}}(12) + \Gamma_{\text{CCCC}}(6) + \Gamma_{\text{CCCN}}(5)$
60	2	384	$\Gamma_{\text{CCCH}}(18) + \Gamma_{\text{CCCC}}(12)$
45	1	1100	$\Gamma_{\text{CCCH}}(44) + \Gamma_{\text{CCCC}}(21)$
39	0	1260	$\Gamma_{\text{CCCN}}(8) + \Gamma_{\text{CNCC}}(12) + \Gamma_{\text{CCCH}}(5)$
32	0	2370	$\Gamma_{\text{CCCN}}(7) + \Gamma_{\text{CCCC}}(7) + \Gamma_{\text{NCCH}}(12) + \Gamma_{\text{CCCH}}(11)$
25	0	3370	$\Gamma_{\text{CCCH}}(32) + \Gamma_{\text{CNCC}}(7) + \Gamma_{\text{CCCC}}(7)$
16	0	1880	$\Gamma_{\text{CCCN}}(11) + \Gamma_{\text{NCCH}}(6) + \Gamma_{\text{CCCO}}(6) + \Gamma_{\text{CNCC}}(6)$

Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin monomerik formunun hesaplanan IR ve Raman spektrumu Şekil 5' de verilmiştir. Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin iki O-H gerilme titreşimi 3571 ve 3570 cm^{-1} hesaplanmıştır. Bu titreşimler Cyclo(Ser-Ser) için B3LYP/ Cc-pVDZ ile 3557 ve 3555 cm^{-1} hesaplanmıştır. Deneysel IR ve Raman spektrumunda ise sırasıyla 3323 ve 3321 cm^{-1} de işaretlenmiştir [28]. Bu çalışmada Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin iki N-H gerilme titreşimi 3384 ve 3378 cm^{-1} hesaplanmıştır. Cyclo(Ala-His) dipeptidinin

deneysel IR spektrumunda bu titreşimler 3320, 3228 ve 3190 cm^{-1} de gözlenmiştir [29].

Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin C-H gerilme titreşimleri 2898-3066 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Cyclo(Ala-His) dipeptidinin deneysel IR ve Raman spektrumunda bu titreşimler 3132 (Ra); 3080 (IR); 3002 (IR), 2999(Ra); 2985 (IR), 2982 (Ra); 2969 (Ra); 2940 (IR), 2942 (Ra); 2877(IR); 2875 (Ra) and 2859 cm^{-1} (IR, Ra) de gözlenmiştir [29].

Bu çalışmada $\nu_{C=O}$ (Amid I) gerilme titreşimleri 1653 ve 1649 cm^{-1} hesaplanmıştır. Cyclo(Gly-Leu) dipeptidinin deneysel IR spektrumunda bu titreşimler 1683 ve 1654 cm^{-1} de gözlenmiştir [30].

Amid II modu %27 PED katkısı ile 1477 cm^{-1} hesaplanmıştır.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada cyclo(tyr-tyr) dipeptidinin konformasyon analizi yapılarak en kararlı yedi konformasyonu belirlenmiştir. En kararlı konformasyon (I) incelendiğinde, tirozin amino asitine ait halka kısımlarının birbirlerine yaklaştığı yani dipeptidinin katlanmış formda bulunduğu belirlenmiştir. Tablo 3' de monomerik ve dimerik formların DFT/B3LYP/6-31G(d,p) teori seviyesinde hesaplanan dihedral açı değerleri karşılaştırıldığında dimerik formda DKP halkası üzerindeki bükülmenin daha düzleşmeyle yaklaştığı görülmektedir. Ayrıca dimerik formda elde edilen moleküller arası hidrojen bağlarının güçlü ve 1.864 ve 1.869 Å uzunluğunda olduğu hesaplanmıştır.

Cyclo(Tyr-Tyr) dipeptidinin monomerik formu için Amid II modu 1477 cm^{-1} hesaplanmıştır. Bu sonuç Amid II modu üzerine yapılan çalışmalarla uyumludur [28, 31].

3-Boyutlu yapı-aktivite ilişkileri analizlerini gerçekleştirmek için moleküle ait konformasyonel özellikleri içeren parametreleri tanımlamak ilaç tasarımı için yeni umut verici ön çalışmalardır.

Teşekkür

Bu çalışma, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin ÖNAP-2423 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Uthuppan, J., Soni, K. 2013. Conformational analysis: a review. International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 4(1), 34-41.
- [2] Udenfriend, S., Meienhofer, J., Hruby, V. J. 2014. Conformation in Biology and Drug Design: The Peptides: Analysis, Synthesis, Biology, 7, Elsevier.
- [3] Ström, K., Sjögren, J., Broberg, A., Schnürer, J. 2002. *Lactobacillus plantarum* MiLAB 393

produces the antifungal cyclic dipeptides cyclo (L-Phe-L-Pro) and cyclo (L-Phe-trans-4-OH-L-Pro) and 3-phenyllactic acid. Applied and Environmental Microbiology, 68(9), 4322-4327.

- [4] Yamazaki, T., Nunami, K. I., Goodman, M. 1991. Cyclic retro-inverso dipeptides with two aromatic side chains. II. Conformational analysis. Biopolymers: Original Research on Biomolecules, 31(13), 1513-1528.
- [5] Ovchinnikov, Y. A., Ivanov, V. T. 1982. The Proteins. ss 307-642. Neurath, H., Hill, R. L. ed. 1982. Academic Press, New York.
- [6] Karanam, G., Arumugam, M. K. 2020. Reactive oxygen species generation and mitochondrial dysfunction for the initiation of apoptotic cell death in human hepatocellular carcinoma HepG2 cells by a cyclic dipeptide Cyclo (-Pro-Tyr). Molecular Biology Reports, 47(5), 3347-3359.
- [7] Zainullina, L. F., Ivanova, T. V., Gudasheva, T. A., Vakhitova, Y. V., Seredenin, S. B. 2020. Effect of Neuropeptide Cyclo-L-Prolylglycine on Cell Proliferative Activity. Bulletin of Experimental Biology and Medicine, 169(3), 347-350.
- [8] Şimşek, A., Kılıç, B. 2016. Et kaynaklı biyoaktif peptitler ve fonksiyonel özellikleri. Gıda, 41(4), 267-274.
- [9] Gao, X., Li, X., Yan, P., Sun, R., Kan, G., Zhou, Y. 2018. Identification and functional mechanism of novel angiotensin I converting enzyme inhibitory dipeptides from *Xerocomus badius* cultured in shrimp processing waste medium. BioMed Research International, ID: 5089270.
- [10] Wu, H., He, H. L., Chen, X. L., Sun, C. Y., Zhang, Y. Z., Zhou, B. C. 2008. Purification and identification of novel angiotensin-I-converting enzyme inhibitory peptides from shark meat hydrolysate. Process Biochemistry, 43(4), 457-461.
- [11] Nakashima, Y., Arihara, K., Sasaki, A., Mio, H., Ishikawa, S., Itoh, M. 2002. Antihypertensive activities of peptides derived from porcine skeletal muscle myosin in spontaneously hypertensive rats. Journal of Food Science, 67(1), 434-437.
- [12] Lee, S. H., Qian, Z. J., Kim, S. K. 2010. A novel angiotensin I converting enzyme inhibitory peptide from tuna frame protein hydrolysate and its antihypertensive effect in spontaneously hypertensive rats. Food Chemistry, 118(1), 96-102.
- [13] de la Torre, B. G., Albericio, F. 2020. Peptide Therapeutics 2.0. Molecules, 25(10), 2293.
- [14] Kilian, G., Jamie, H., Brauns, S. C. A., Dyason, K., Milne, P. J. 2005. Biological activity of selected

- tyrosine-containing 2,5-diketopiperazines. *Die Pharmazie-An International Journal of Pharmaceutical Sciences*, 60(4), 305-309.
- [15] Rajput, S., McLean, K. J., Poddar, H., Selvam, I. R., Nagalingam, G., Triccas, J. A., Levy, C. W., Munro, A. W., Hutton, C. A. 2019. Structure-activity relationships of cyclo (L-tyrosyl-L-tyrosine) derivatives binding to Mycobacterium tuberculosis CYP121: iodinated analogues promote shift to high-spin adduct. *Journal of Medicinal Chemistry*, 62(21), 9792-9805.
- [16] IUPAC-IUB. 1971. Commission on Biochemical Nomenclature, *Biochim. Biochimica et Biophysica Acta*, 121.
- [17] Maksumov, I. S., Ismailova, L. I., Godjaev, N. M. 1983. The program for semiempirical calculation of conformations of the molecular complexes. *Journal of Structural Chemistry*, 24(4), 647-648.
- [18] Popov, E. M. 1985. An approach to the problem of the structuro-functional organization of natural peptides. *Molekuliarnaia Biologiya*, 19(4), 1107-1138.
- [19] Popov, E. M., Godjaev, N. M., Ismailova, L. I., Musaev, S. M., Aliev, R. E., Akhmedov, N. A., Maksumov, I. S. 1982. A-Priori calculation of spatial structure of bovine pancreatic trypsin-inhibitor. *Bioorganicheskaya Khimiya*, 8(6), 776-816.
- [20] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Replogle, J. A. 2003. Software for Computational Chemistry; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, USA.
- [21] Becke, A. D. 1993. Density-functional thermochemistry, III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648-5652.
- [22] Sundius, T. 1990. Molvib -A flexible program for force field calculations. *Journal of Molecular Structure*, 218, 321-326.
- [23] Sundius, T. 2002. Scaling of ab initio force fields by MOLVIB. *Vibrational Spectroscopy*, 29, 89-95.
- [24] Istvan, K. 2002. Simirra, A program for simulation of IR and Raman Spectra. Chemical Research Center.,Budapeşte.
- [25] Corey, R. B. 1938. The crystal structure of diketopiperazine. *Journal of the American Chemical Society*, 60(7), 1598-1604.
- [26] Degeilh, R., Marsh, R. E. 1959. A refinement of the crystal structure of diketopiperazine (2,5-piperazinedione). *Acta Crystallographica*, 12(12), 1007-1014.
- [27] Dorset, D. L. 2010. Direct methods and refinement in electron and X-ray crystallography-diketopiperazine revisited. *Zeitschrift für Kristallographie International Journal for Structural, Physical, and Chemical Aspects of Crystalline Materials*, 225(2-3), 86-93.
- [28] Mendham, A. P., Dines, T. J., Snowden, M. J., Withnall, R., Chowdhry, B. Z. 2009. IR/Raman spectroscopy and DFT calculations of cyclic diamino acid peptides. Part III: Comparison of solid state and solution structures of cyclo (L-Ser-L-Ser). *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(11), 1508-1520.
- [29] Celik, S., Yilmaz, G., Ozel, A. E., Akyuz, S. 2020. Structural and spectral analysis of anticancer active cyclo (Ala-His) dipeptide. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 1-13.
- [30] Celik, S., Ozel, A. E., Akyuz, S. 2016. Comparative study of antitumor active cyclo (Gly-Leu) dipeptide: a computational and molecular modeling study. *Vibrational Spectroscopy*, 83, 57-69.
- [31] Mendham, A. P., Dines, T. J., Snowden, M. J., Chowdhry, B. Z., Withnall, R. 2009. Vibrational spectroscopy and DFT calculations of diaminoacid cyclic peptides. Part I: Cyclo(Gly-Gly), cyclo(L-Ala-L-Ala) and cyclo(L-Ala-Gly) in the solid state and in aqueous solution. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(11), 1478-1497.

İlerleyen Sansürlü Örneklemelere Dayalı Olarak Weibull Dağılımının Şekil Parametresinin Sağlam Tahmin Edicileri

Arzu Altın YAVUZ*¹

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

(Alınış / Received: 17.02.2021, Kabul / Accepted: 08.03.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

İstatistik,
Güvenilirlik analizi,
Weibull dağılımı,
İlerleyen sansürlü örneklem,
Sağlam tahmin edici

Özet: Yaşam modellerinde parametre tahmini oldukça önemli bir konudur. Uygulamada karşılaşılan veri tipi genellikle ilerleyen sansürlenmiş veri şeklindedir. İlerleyen sansürlü örneklemelere dayalı parametre tahmini, klasik tam örneklem durumundan farklıdır. Bu çalışmanın amacı ilerleyen sansürlü veriye dayalı olarak Weibull dağılımının şekil parametresini tahmin etmektir. Bu amaçla Weibull dağılımının şekil parametresi basit doğrusal regresyon modeli kullanılarak tahmin edilmiştir. Tahmin yöntemi olarak En Küçük Kareler (EKK) ve sağlam (robust) tahmin yöntemi olan M (Huber, Tukey ve Hampel) tahmin edicileri ele alınmıştır. Bu tahmin yöntemlerinin etkinlikleri veri setinin aykırı değer içerip içermeme durumuna göre Monte-Carlo simülasyon çalışmasıyla karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, ilerleyen sansürlü örneklemeye dayalı olarak Weibull dağılımının şekil parametresinin tahmini için en etkili tahmin edicinin M tahmin ediciler olduğu belirlenmiştir.

Robust Estimators of the Shape Parameter of Weibull Distribution Based on Progressively Censored Sample

Keywords

Statistics,
Reliability analysis,
Weibull distribution,
Progressive censored sample,
Robust estimator

Abstract: Parameter estimation is a very important issue in lifetime models. The data type encountered in practice is usually in the form of progressive censored data. Parameter estimation based on progressive censored samples is different from the classical full sample case. The aim of this study is to estimate the shape parameter of the Weibull distribution based on the progressive censored sample. For this purpose, the shape parameter of the Weibull distribution was estimated using a simple linear regression model. Least Squares (OLS) and robust estimation method M (Huber, Tukey and Hampel) estimators are used as estimation method. The efficiencies of these estimation methods were compared with the Monte-Carlo simulation study according to whether the data set contains outliers or not. As a result, M estimators was determined as the most effective estimators for the estimation of the shape parameter of the Weibull distribution based on the progressive censored sample.

1. Giriş

Güvenilirlik çalışmaları, ölüm, bozulma, çürüme gibi başarısızlık (failure) olarak adlandırılan olayların meydana çıkmasına kadar geçen sürenin modellenmesi ile ilgilenmektedir. Güvenilirlik analizi tıp, mühendislik, sosyal bilimler ve sigortacılık gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Günümüzde sistemlerin, alt sistemlerin ve bileşenlerin yaşam analizi önemli bir konudur [1].

Mühendislik alanındaki güvenilirlik çalışmaları, sistemlerdeki arızaları ve onarımları araştırarak,

arıza olasılığını ve güvenlik risklerini azaltmayı amaçlamaktadır. Buna bağlı olarak sistemin ömrü içerisindeki kullanılabilir zamanını artırmayı hedeflemektedir. Güvenilirlikle ilgili çeşitli tanımlamalar yapılmıştır. Güvenilirlik, bir ürünün kendinden beklenen uygulamaları belirli bir zaman periyodunda yeterli bir şekilde gerçekleştirme olasılığı olarak tanımlanmaktadır [1]. Ayrıca güvenilirlik, bir bileşenin, aygıt, ekipman veya sistemin belirli koşullar altında, belirli bir zaman periyodu için kendinden beklenen işlevleri gerçekleştirme olasılığı olarak ifade edilebilir [2]. Güvenilirlik, kalitenin zamana bağlı fonksiyonudur.

*İlgili yazar: aaltin@ogu.edu.tr

Bu tanım, güvenilirlik kaliteyle olan yakın ilişkisine vurgu yapmaktadır. Güvenilirlik ürünün çalışma sürecindeki performansdır [3]. Genel olarak güvenilirlik, bir ürünün, parçanın ya da sistemin tanımlanmış olan görevini belirlenen bir zaman aralığında, tam olarak yerine getirme olasılığı olarak tanımlanmaktadır [4, 5]

Günümüzde endüstriyel ve teknolojik gelişmelerin hız kazanmasıyla birlikte kesintisiz ve sorunsuz bir hizmet sağlama önemli bir amaç haline gelmiş ve güvenilirlik kavramı daha da önem kazanmıştır. Güvenilirlik analizinin temelinde yaygın olarak istatistik bilimi ve olasılık dağılımları yer almaktadır. Sistemlerin veya bileşenlerin bozulma ya da arızalanma sürelerini modellemek için olasılık dağılımları yaygın biçimde kullanılmaktadır [4, 6, 7]. Güvenilirlik analizinde, belirli bir zaman aralığında gerçekleşen hata sayıları için kesikli dağılımlar, zamana karşı dayanma süresi gibi herhangi bir değer alan değişkenleri modellemek için ise sürekli dağılımlar kullanılmaktadır [2]. Mühendislik yöntemleri ve istatistik bilimindeki gelişmeler sayesinde bir donanımın ya da sistemin güvenilirliğinin hesaplanması yani geçmişteki verilerin incelenerek geleceğe yönelik tutarlı ve doğru tahminlerde bulunulması konusundaki çalışmalar hız kazanmıştır.

Güvenilirlik analizinde en önemli unsur malzemenin, bireyin ya da bileşenin yaşam süresidir [2]. Yaşam süresinin dağılımı için literatürde yaygın olarak Weibull dağılımı kullanılmaktadır. Weibull dağılımı şekil parametresinin aldığı değere göre simetrik, pozitif ya da negatif çarpık verilerin modellenmesinde esneklik sağlamaktadır. Yaşam dağılımının parametre tahmini çalışmalarında yaygın olarak kullanılan tahmin yöntemleri; En Küçük Kareler (EKK), momentler, en çok olabilirlik ve L-momentler tahmin yöntemleridir. Weibull dağılımının parametrelerini tahmin etmek için, farklı yazarlar tarafından çeşitli tahmin yöntemleri önerilmiştir [8-10]. Bunların arasında, En çok olabilirlik (EÇO), teorik açıdan en popüler olanıdır. Medyan Sıra Regresyon (MSR) yöntemi hesaplamalar için basit kapalı form çözümleri sunmaktadır. EÇO ve MSR arasındaki karşılaştırmalar bazı araştırmacılar tarafından yapılmıştır [11-14]. Tam örneklem durumu, Tip II ya da Tip I sansürlü örneklem durumu için birçok tahmin yöntemi simülasyonlarla karşılaştırılmıştır. Bununla birlikte, bu çalışmalar, çeşitli sansürleme seviyelerinde farklı veri üretme mekanizmalarıyla yapıldıkları için, bir yöntemin diğerine tercih edilmesine ilişkin çelişkili görüşlere yol açmıştır [15].

İlerleyen sansürlü örneklem durumunda parametre tahmini için genellikle EÇO tahmin edicileri ya da parametrik olmayan tahmin ediciler kullanılmıştır. Cacciari ve Montanari [16], bazı parametrik olmayan yöntemler ile EÇO tahmin edicilerini farklı örneklem

hacimleri ve sansürleme oranlarıyla karşılaştırmıştır. Montanari ve ark. [17], sansürlenmiş veriler için küçük örneklem hacimlerinde EÇO tahmin edicilerini %30 ve %50 sansürleme oranında yanlılıkları bakımından karşılaştırmışlardır. NG ve ark. [18], Weibull dağılımı için optimal ilerleyen sansürlü örneklem planı önermişlerdir. Zhang ve ark. [19], Weibull dağılımının şekil parametresi için aykırı gözlem içeren tam örneklem durumunda sağlam M tahmin edicilerini önermişlerdir. Boudt ve ark. [20], tam örneklem durumunda Weibull parametreleri için sağlam tahmin ediciler önermişlerdir. Olteanu ve Freeman [21], sağdan sansürlü veriler için Weibull dağılımının EÇO ve MSR tahmin edicilerini büyük örneklem hacimleri için karşılaştırmışlardır. Genschel ve Meeker [22], tip I ve tip II sansürlü veri durumunda Weibull dağılımının EÇO ve MSR tahmin edicilerini MSE ve LOSS kriterleri bakımından karşılaştırmışlardır. Asgharzadeh ve ark. [23], ilerleyen sansürlü örneklemelere dayalı olarak Weibull dağılımının stres-dayanıklılık modelinin güvenilirliği için tahmin yöntemlerini önermiş ve karşılaştırmışlardır. Mohan ve ark. [24], Weibull dağılımının EKK ve MSR tahmin edicilerini tam örneklem durumunda karşılaştırmışlardır. Tüm bu yöntemlerde etkin sonuç elde etmek için örneklem hacminin oldukça büyük olması gerekmektedir. Oysa ki güvenilirlik çalışmalarında maliyet ve zaman gibi kısıtlardan dolayı gözlemlenen arıza verisi sayısı oldukça azdır. Bu nedenle olasılık kağıtları güvenilirlik analizinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Olasılık kağıdının amacı, uygun bir arıza-zaman dağılımını tanımlamak ve bu dağılımın parametre tahminlerini elde etmektir. Test edilen ürünlerin maliyetleri düşünüldüğünde, güvenilirlik analizinde büyük örneklem gerektirmeyen ve güvenilir sonuçlar veren olasılık kağıdı oldukça önemlidir. Arıza verilerinin az olması nedeniyle, olasılık kağıdı kullanımı çoğu zaman güvenilirlik mühendislerinin sahip olduğu tek araçtır [25]. Ayrıca, bir sistemin güvenilirliği hakkında sonuç çıkarımı yapmak istenildiğinde, bu sisteme ilişkin elemanların yaşam zamanlarını gözlemek her zaman mümkün olmayabilir. Güvenilirlik analizinde yaşam süreleri tam olarak bilinmeyen gözlemler sansürlü gözlemler olarak adlandırılmaktadır. Sansürlenmiş verilerin varlığı, yaşam analizini diğer istatistiksel modellerden ayıran en belirgin özelliktir. Yaşam modellerinde sansürlenmiş veri durumunda parametrik olmayan yaklaşımlar çoğunluktadır. Ancak parametrik yöntemler daha güvenilir sonuçlar vermektedir. Parametrik yaşam modellerinde tam ve sansürlü örnekleme dayalı olarak tahmin yapmak için genel olarak En Çok Olabilirlik (EÇO) tahmin yöntemi kullanılmaktadır. Ancak EÇO tahmin edicisinin etkinliği örneklem hacminin yeterli kadar büyük olmaması durumunda azalmaktadır. Güvenilirlik çalışmalarında olduğu gibi küçük ve sansürlü örneklem hacimlerinde klasik tahmin edicilerin etkinliği azalmaktadır. Ayrıca yaşam modellerinde parametre tahmini yapılırken bazı önemli durumların

göz önünde bulundurulması gerekir. Arıza verilerinin dağılımı hatalı belirlenebilir ya da veri setinde aykırı değerler bulunabilir. Bu durum EÇO veya diğer klasik tahmin edicilerin etkinliğini azaltan bir faktördür. Sağlam tahmin ediciler varsayımsal bozulmaların üstesinden gelmek için geliştirilmiş tahmin edicilerdir. Modelin varsayımları sağlanmadığında veya aykırı değerler nedeniyle klasik tahmin edicilerin etkinliğinin azaldığı durumlarda tercih edilmektedir.

Yaşam modellerinde alandan gelen veri genellikle ilerleyen sansürlenmiş veri şeklindedir. Dolayısıyla ilerleyen sansürlü örneklemelere dayalı parametre tahmini oldukça önemlidir. Yukarıdaki problemler göz önünde bulundurulduğunda parametre tahmini için sağlam istatistiksel yöntemlerin tercih edilmesi daha doğru olacaktır. Bu çalışmada ilerleyen sansürlenmiş örneklem durumunda parametre tahmini için EKK tahmin edicisine alternatif olacak sağlam tahmin ediciler ele alınmıştır. Weibull dağılımının şekil parametresi basit doğrusal regresyon modeli kullanılarak tahmin edilmiştir. Tahmin yöntemi olarak EKK ve sağlam (robust) tahmin yöntemi olan M (Huber, Tukey ve Hampel) tahmin edicileri ele alınmıştır. Weibull dağılımını şekil parametresinin tahmini için, bu tahmin yöntemlerinin etkinlikleri sansürleme oranına ve veri setinin aykırı değer içerip içermeme durumuna göre simülasyon çalışması ile karşılaştırılmıştır.

Çalışmanın 2'inci bölümünde Weibull dağılımı doğrusal regresyon analizi yardımıyla parametre tahmini açıklanmıştır. Klasik olarak kullanılan EKK tahmin edicisi ve ona alternatif olarak önerilen M tahmin edicileri açıklanmıştır. 3'üncü bölümde Weibull dağılımının şekil parametresinin tahmininde ele alınan bu tahmin ediciler farklı koşullar altında Monte Carlo simülasyonu ile karşılaştırılmışlardır. Tahmin edicilerin karşılaştırılmasında yanlılık ve hata kareler ortalaması ölçütlerinden yararlanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4'te verilmiştir. Bu çalışmada ilerleyen sansürlü örnekleme dayalı olarak Weibull dağılımının şekil parametresinin aykırı değer durumuna göre en etkin tahmin edicisi belirlenmeye çalışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Güvenilirlik analizi için en yaygın kullanım alanına sahip dağılım, Weibull olasılık dağılımıdır. Bu dağılım, bileşen ömrünü dalgalı tehlike oranı fonksiyonlarıyla modellemek ve çeşitli mühendislik uygulamalarını temsil etmek için uygundur.

2.1. Weibull dağılımı

Weibull dağılımı içerdiği parametre sayısına göre iki parametrelili veya üç parametrelili Weibull dağılımı olarak adlandırılmaktadır. Weibull dağılımı sadece şekil ve ölçek parametresini içeriyorsa iki

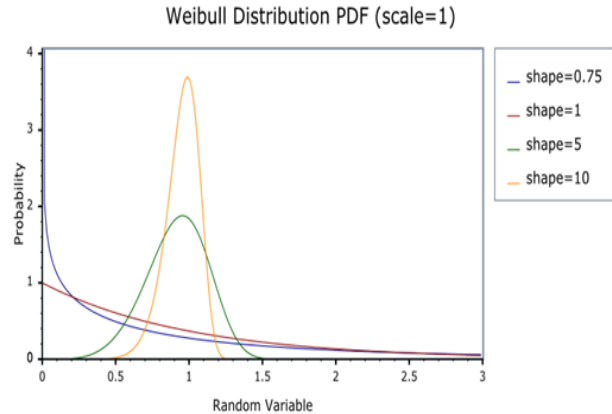
parametrelili Weibull dağılımı olarak adlandırılır. Eğer arıza verileri için bir eşik (threshold) değeri söz konusu ise, konum, ölçek ve şekil parametresi içeren üç parametrelili Weibull dağılımı kullanılmalıdır. Weibull dağılımı şekil parametresinin aldığı farklı değerlere göre oldukça farklı veri yapılarını modellemede başarılı bir dağılımdır. Şekil parametre değeri 1 olduğunda üstel dağılım, 2 olduğunda Rayleigh dağılımı, 3.4 olduğunda ise normal dağılıma dönüşmektedir. Bu nedenle arıza verilerinin modellenmesi aşamasında şekil parametresinin doğru tahmini büyük öneme sahiptir. Şekil parametresinin tahminine bağlı olarak yapılacak çıkarsamaların ve olasılık hesaplarının tamamı buna bağlıdır. İki parametrelili Weibull dağılımının oyf Eşitlik (1)'de verilmiştir.

$$f(t; \alpha, \mu) = \frac{\alpha(t)^{\alpha-1}}{\sigma^\alpha} e^{-\left(\frac{t}{\sigma}\right)^\alpha} \quad t \geq \mu \geq 0 \quad (1)$$

Weibull dağılımının birikimli dağılım fonksiyonu ise,

$$F(t; \alpha, \mu) = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\sigma}\right)^\alpha} \quad t \geq \mu \geq 0 \quad (2)$$

biçimindedir [2]. Çeşitli şekil parametre değerleri için standart Weibull dağılımının oyf grafiği Şekil-1 de verilmiştir.



Şekil 1. Weibull dağılımının oyf

2.2. Doğrusal regresyon analizi ile parametre tahmini

Literatürde Weibull dağılımının parametre tahminine ilişkin birçok çalışma mevcuttur. Ancak ilerleyen sansürlü küçük örneklem durumunda veri setinin aykırı değer içermesi durumuna ilişkin az sayıda çalışma söz konusudur. Bu çalışma kapsamında ilerleyen sansürlü örnekleme dayalı olarak parametre tahmini için regresyon analizinden yararlanılmıştır.

X_1, X_2, \dots, X_n Eşitlik 1'de verilen Weibull dağılımından n birimlik rassal bir örneklem olsun. $X_{(1)} < X_{(2)} < \dots < X_{(n)}$ Weibull dağılımından sıra istatistiklerini gösterebilir. Eşitlik 2'de verilen Weibull dağılımının birikimli dağılım fonksiyonunun iki kez logaritması alınarak doğrusallaştırıldığında.

$$\ln\{-\ln[1 - F(x_{(i)})]\} = -\beta \ln \alpha + \beta \ln x_{(i)}, \quad (3)$$

$$i = 1, \dots, n$$

elde edilir. Burada, $y = \ln\{-\ln[1 - F(x_{(i)})]\}$ olarak alınabilir. Bu durumda, Eşitlik 3'te verilen ifade doğrusal regresyon denklemi biçiminde yazılabilir [3].

$$y = \beta \ln \alpha + \beta \ln x_{(i)}, \quad i = 1, \dots, n \quad (4)$$

Eşitlik 4'te verilen doğrusal regresyon modeli kullanılarak Weibull dağılımının şekil ve ölçek parametreleri tahmin edilebilir. Burada önemli olan bir nokta $F(x)$ 'in tahminidir. $F(x)$ nonparametrik tahmini için birçok yöntem vardır. Bu çalışmada ilerleyen sansürlü örneklem durumu ele alındığından Herd-Johnson tahmin edicisi kullanılmıştır. Herd-Johnson tahmin edicisi sansürlü veriler için başarısızlık olasılıklarını tahmin etmede yaygın olarak kullanılmaktadır. Herd Johnson tahmin edicisi Eşitlik 5'te verilmiştir.

$$\begin{aligned} & \text{Herd - Johnson Estimator} \\ & = \begin{cases} \hat{R}_{f,(j)} = \left(\frac{n+1-I_j}{n+2-I_j}\right) x \hat{R}_{f,(j-1)} \\ \hat{F}_{f,(j)} = 1 - \hat{R}_{f,(j)} \end{cases} \quad (5) \end{aligned}$$

I_j ; örneklemdaki j^{th} arızanın sayısını belirtmektedir. Hem başarısızlık hem de sansür oluşumu olay olarak kabul edilir. $\hat{R}_{f,(j)}$; $\hat{F}_{f,(j)}$ 'nin tümleyenidir ve $\hat{R}_{f,(0)} = 1$.

2.3. En küçük kareler yöntemi

En Küçük Kareler (Ordinary Least Squares-EKK) yöntemi, modelden elde edilen tahmin edilen değerleri ile gözlemlenen değerler arasındaki sapmaların karelerinin en aza indirgenmesine dayanmaktadır. Bir başka ifadeyle artık kareler toplamının minimizasyonuna dayalı olarak parametre tahminini gerçekleştirmektedir. Eşitlik 4'te verilen basit doğrusal regresyon modeli için EKK tahmin edicileri,

$$S(\beta_0, \beta_1) = \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i)^2 \quad (6)$$

şeklinde ifade edilen amaç fonksiyonu yardımıyla elde edilir. Eşitlik 6'daki amaç fonksiyonu kullanılarak, Weibull dağılımının şekil parametresinin EKK tahmin edicisi aşağıdaki gibi elde edilir [4].

$$\hat{\alpha}_{OLS} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (7)$$

2.4. M regresyon yöntemi

Sağlam regresyon yöntemlerinden biri M tahmin yöntemidir. M harfi, maksimum olabilirlik tipi bir

tahmin edici olduğunu göstermektedir. M regresyonda regresyon katsayıları, aşağıdaki amaç fonksiyonunun en aza indirilmesiyle elde edilir.

$$\begin{aligned} \min_{\beta} \sum_{i=1}^n \rho(u_i) &= \min_{\beta} \sum_{i=1}^n \rho\left(\frac{e_i}{\sigma}\right) \\ &= \min_{\beta} \sum_{i=1}^n \rho\left(\frac{y_i - \sum_{j=0}^k x_{ij} \beta_j}{\sigma}\right) \end{aligned} \quad (8)$$

Burada, $\hat{\sigma} = \frac{MAD}{0.645} = \frac{\text{median}|e_i - \text{median}(e_i)|}{0.645}$ ve ρ sıfır noktasında sabit bir minimumu olan türevlenebilir ve simetrik bir fonksiyondur. Amaç fonksiyonu ve ağırlık değerleri için çeşitli fonksiyonlar önerilmiştir. En popüler olanlardan bazıları Huber, Tukey ve Hampel'dir. Ancak, hangi metodun seçileceği konusunda standart bir kriter yoktur ve bu nedenle seçimi araştırmacıya bırakılmıştır [26, 27].

Huber M tahmin edicisi için ağırlık fonksiyonu ve k değeri,

$$w = \begin{cases} 1, & |r| \leq k \\ \frac{k}{r}, & |r| > k \end{cases} \quad k = 1.345 \quad (9)$$

Tukey Bi-Square tahmin edicisi için ağırlık fonksiyonu ve k değeri

$$w = \begin{cases} \left(1 - \left(\frac{r}{k}\right)^2\right)^2, & |r| \leq k \\ 0, & |r| > k \end{cases} \quad k = 4.685 \quad (10)$$

ve Hampel M tahmin edicisi için ağırlık fonksiyonu,

$$w = \begin{cases} 1 & 0 < |r| \leq a \\ \frac{a}{r} \text{sgn}(r) & a < |r| \leq b \\ \frac{a}{r} \left[\frac{c - |r|}{c - b}\right] \text{sgn}(r) & b < |r| \leq c \\ 0 & c < |r| \end{cases} \quad (11)$$

şeklinde. Burada $a=1.7$, $b=3.4$ ve $c=8.5$ 'tir. M-tahmin edicileri iteratif olarak elde edilebilen tahmin edicilerdir. M tahmin edicilerin hesaplanmasında genel olarak İteratif Yeniden Ağırlıklandırılmış En Küçük Kareler yöntemi kullanılmaktadır [5]. İteratif yeniden ağırlıklandırılmış EKK yönteminin adımları kısaca aşağıdaki gibidir.

a) İlk olarak θ parametresinin tahmin değeri $\hat{\theta}$ elde edilir.

b) Bu tahmin değeri kullanılarak artıklar hesaplanır.

c) Artıklara ilişkin standart hata değerinin hesaplanmasında sağlam bir ölçü olan MAD kullanılır.

d) Ağırlık fonksiyonları aracılığıyla gözlemlere verilecek ağırlıklar hesaplanır.

e) Ağırlıklandırılmış EKK yöntemi yardımıyla $\hat{\theta}$ nin güncel değeri hesaplanır.

f) İki tahmin değeri arasındaki fark 0.0001 olana kadar iterasyona devam edilir.

3. Simülasyon Çalışması

Simülasyon çalışmasında, ilerleyen sansürlü rassal örneklem Weibull dağılımının çeşitli şekil parametreleri için standart Weibull dağılımı kullanılarak üretilmiştir. Güvenilirlik analizinde

küçük veri setleri ile çalışıldığından örneklem büyüklüğü için, $n=20, 30, 50$ ve 100 ; şekil parametresinin gerçek değerleri için $c=1, 2$ ve $3, 4$; sansürleme seviyeleri (censored level-CL) için ise $CL=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ değerleri ele alınmıştır. EKK ve M tahmin edicilerinin Weibull şekil parametresini tahmin etmedeki performansları küçük, ilerleyen sansürlü veri kümelerinde aykırı değer içeren ve içermeyen durumlar göz önünde bulundurularak karşılaştırılmıştır. Genelliği bozmamak için simülasyonlarda $\sigma, 1$ olarak alınmıştır. Simülasyonlar, örneklem hacminin, şekil parametresinin, sansürleme

Tablo 1. $\alpha=1$ olan Weibull dağılımının şekil parametresinin tahmin edicilerine ilişkin HKO ve yan değerleri

Aykırı Değersiz Veri								
Tahmin Ediciler	%20 Sansürlü Veri							
	n=20		n=30		n=50		n=100	
Sansür Oranı	Yan	HKO	Yan	HKO	Yan	HKO	Yan	HKO
EKK	-0.0904	0.0594	-0.0714	0.0438	-0.0546	0.0267	-0.0273	0.0147
HUBER	-0.0813	0.0542	-0.0521	0.0375	-0.0276	0.0209	-0.0103	0.0100
TUKEY	-0.0789	0.0542	-0.0483	0.0382	-0.0274	0.0213	-0.0102	0.0106
HAMPEL	-0.0853	0.0542	-0.0546	0.0388	-0.0291	0.0215	-0.0106	0.0107
%40 Sansürlü Veri								
EKK	-0.0701	0.0767	-0.0532	0.0559	-0.0340	0.0350	-0.0158	0.0187
HUBER	-0.0613	0.0648	-0.0373	0.0457	-0.0172	0.0268	-0.0097	0.0144
TUKEY	-0.0609	0.0650	-0.0370	0.0487	-0.0151	0.0277	-0.0095	0.0147
HAMPEL	-0.0628	0.0657	-0.0390	0.0494	-0.0186	0.0279	-0.0098	0.0154
%60 Sansürlü Veri								
EKK	-0.0530	0.1168	-0.0413	0.0821	-0.0266	0.0478	0.0218	0.0269
HUBER	-0.0406	0.0948	-0.0321	0.0710	-0.0158	0.0344	-0.0106	0.0175
TUKEY	-0.0394	0.0947	-0.0318	0.0713	-0.0139	0.0347	-0.0102	0.0179
HAMPEL	-0.0410	0.0961	-0.0324	0.0715	-0.0173	0.0348	-0.0117	0.0182
%80 Sansürlü Veri								
EKK	0.1161	0.4436	0.0587	0.1762	0.0492	0.0954	0.0380	0.0653
HUBER	0.0919	0.3445	0.0452	0.1573	0.0344	0.0894	0.0191	0.0545
TUKEY	0.0912	0.3447	0.0439	0.1572	0.0343	0.0895	0.0173	0.0565
HAMPEL	0.0922	0.3444	0.0457	0.1575	0.0347	0.0894	0.0193	0.0598
Aykırı Değerli Veri								
%20 Sansürlü Veri								
Tahmin Ediciler	n=20		n=30		n=50		n=100	
	Yan	HKO	Yan	HKO	Yan	HKO	Yan	HKO
EKK	-0.4395	0.2132	-0.3866	0.1642	-0.3185	0.1107	-0.2193	0.0540
HUBER	-0.2861	0.1211	-0.1587	0.0555	-0.0788	0.0249	-0.0226	0.0111
TUKEY	-0.2831	0.1221	-0.1559	0.0562	-0.0769	0.0254	-0.0219	0.0119
HAMPEL	-0.2873	0.1237	-0.1630	0.0598	-0.0807	0.0259	-0.0235	0.0118
%40 Sansürlü Veri								
EKK	-0.4469	0.2280	-0.4010	0.1789	-0.3331	0.1227	-0.2289	0.0602
HUBER	-0.2982	0.1379	-0.2028	0.0777	-0.0873	0.0327	-0.0310	0.0160
TUKEY	-0.2985	0.1388	-0.2018	0.0785	-0.0851	0.0329	0.0295	0.0181
HAMPEL	-0.2996	0.1393	-0.2053	0.0796	-0.0884	0.0379	0.0316	0.0174
%60 Sansürlü Veri								
EKK	-0.4540	0.2440	-0.4370	0.1840	-0.3572	0.1440	-0.2549	0.0753
HUBER	-0.3044	0.1493	-0.2229	0.0873	-0.0930	0.0537	0.0409	0.0216
TUKEY	-0.3024	0.1523	-0.2208	0.0882	-0.0894	0.0568	0.0398	0.0232
HAMPEL	-0.3049	0.1532	-0.2244	0.0895	-0.0953	0.0581	0.0416	0.0231
%80 Sansürlü Veri								
EKK	-0.4935	0.5065	-0.4396	0.4353	-0.3780	0.1777	-0.3098	0.1127
HUBER	-0.3409	0.2406	-0.3220	0.2241	-0.2655	0.1074	-0.0779	0.0447
TUKEY	-0.3403	0.2406	-0.3209	0.2245	-0.2590	0.1073	-0.0649	0.0467
HAMPEL	-0.3406	0.2407	-0.3234	0.2269	-0.2763	0.1077	-0.0786	0.0476

oranının ve veri setinin aykırı değer içermesi durumunun tüm kombinasyonları için, 100000/n tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Tüm hesaplamalar MATLAB programı kullanılarak yapılmıştır. Tahmin edicilerin performansını değerlendirmek için yan ve hata kareler ortalaması ölçütü kullanılmıştır.

$$Yan(\hat{\alpha}) = E(\hat{\alpha}) - \alpha \quad (12)$$

$$HKO(\hat{\alpha}) = \frac{1}{(100000/n)} \sum (\hat{\alpha} - \alpha)^2 \quad (13)$$

Elde edilen sonuçlar Tablo 1-3 de verilmiştir.

Tablo 1-3 HKO açısından incelendiğinde; EKK tahmin edicisinin M tahmin edicilerine göre etkin olmadığı görülmektedir. Genellikle M tahmin edicilerinin HKO değeri EKK tahmin edicisinden küçüktür. Şekil parametresi c=1 olduğu durumlarda Weibull dağılımı negatif çarpık olduğundan, en etkin sonucu veren M tahmin edicisi Huber M tahmin edicisidir. Veri setinde aykırı değer bulunmadığı durumda tahmin edicilerin HKO değerleri daha küçüktür. Ayrıca sansür oranı arttıkça yanlışlık miktarı belirli bir seviyeye kadar azalsa da tahmin edicilerin HKO değerleri artmaktadır. n'in tüm değerlerinde ve tüm sansür oranlarında, veri setinin aykırı değer içerip

Tablo 2. $\alpha=2$ olan Weibull dağılımının şekil parametresinin tahmin edicilerine ilişkin HKO ve yan Değerleri

Aykırı Değersiz Veri								
%20 Sansürlü Veri								
Sansür Oranı	Tahmin Ediciler							
	n=20		n=30		n=50		n=100	
	Yan	HKO	Yan	HKO	Yan	HKO	Yan	HKO
EKK	-0.1691	0.2499	-0.1485	0.1624	-0.1041	0.1053	-0.0385	0.0365
HUBER	-0.1515	0.2457	-0.1187	0.1546	-0.0824	0.0922	-0.0128	0.0195
TUKEY	-0.1503	0.2464	-0.1179	0.1554	-0.0810	0.0932	0.0112	0.0211
HAMPEL	-0.1546	0.2468	-0.1196	0.1562	-0.0838	0.0942	0.0147	0.0223
%40 Sansürlü Veri								
EKK	-0.1428	0.2904	-0.1080	0.2057	-0.0701	0.1341	0.0083	0.0486
HUBER	-0.1335	0.2838	-0.0811	0.1915	-0.0521	0.1125	0.0045	0.0239
TUKEY	-0.1314	0.2849	-0.0805	0.1905	-0.0512	0.1143	0.0039	0.0245
HAMPEL	-0.1349	0.2855	-0.0840	0.1925	-0.0572	0.1173	0.0052	0.0277
%60 Sansürlü Veri								
EKK	-0.0822	0.4418	-0.0396	0.2952	-0.0147	0.1743	0.0074	0.1027
HUBER	-0.0747	0.4180	-0.0343	0.2790	-0.0113	0.1417	0.0041	0.0734
TUKEY	-0.0739	0.4187	-0.0340	0.2795	-0.0108	0.1435	0.0037	0.0738
HAMPEL	-0.0767	0.4195	-0.0345	0.2812	-0.0115	0.1445	0.0043	0.0742
%80 Sansürlü Veri								
EKK	0.0243	1.7585	0.1120	0.6686	0.1075	0.3625	0.0970	0.2199
HUBER	0.0208	1.7023	0.0990	0.5329	0.0865	0.2825	0.0200	0.1695
TUKEY	0.0203	1.7079	0.0911	0.5383	0.0864	0.2831	0.0193	0.1741
HAMPEL	0.0212	1.7159	0.1008	0.5403	0.0870	0.2894	0.0204	0.1788
Aykırı Değerli Veri								
%20 Sansürlü Veri								
Sansür Oranı	Tahmin Ediciler							
	n=20		n=30		n=50		n=100	
	Yan	HKO	Yan	HKO	Yan	HKO	Yan	HKO
EKK	-0.6487	0.9837	-0.5771	0.7651	-0.4634	0.4389	-0.3281	0.2110
HUBER	-0.5217	0.3732	-0.3166	0.2155	-0.1542	0.0978	-0.0540	0.0403
TUKEY	-0.5209	0.3898	-0.3098	0.2318	-0.1402	0.0986	0.0522	0.0453
HAMPEL	-0.5227	0.3966	-0.3200	0.2460	-0.1615	0.0992	0.0602	0.0441
%40 Sansürlü Veri								
EKK	-0.6589	1.9052	-0.5828	1.4719	-0.4867	0.8494	-0.3546	0.4242
HUBER	-0.5248	0.7386	-0.3229	0.4319	-0.1770	0.1288	-0.0774	0.0749
TUKEY	-0.5225	0.7446	-0.3218	0.4575	0.1716	0.1320	0.0738	0.0765
HAMPEL	-0.5265	0.7689	-0.3285	0.4629	-0.1841	0.1452	0.0849	0.0846
%60 Sansürlü Veri								
EKK	-0.6756	2.1993	-0.6148	1.7964	-0.5038	1.1158	-0.3821	0.7297
HUBER	-0.5422	0.9835	-0.3472	0.6818	-0.2073	0.3841	0.0973	0.1077
TUKEY	-0.5419	1.0022	-0.3463	0.6952	-0.2107	0.3892	0.0959	0.1108
HAMPEL	-0.5453	1.0200	-0.3480	0.7072	-0.2119	0.3918	0.0991	0.1145
%80 Sansürlü Veri								
EKK	-0.8234	4.6470	-0.7971	3.4962	-0.7546	2.2720	-0.6061	1.4367
HUBER	-0.6982	1.6352	-0.4036	1.1298	-0.2730	0.7039	-0.1384	0.3661
TUKEY	-0.6974	1.6552	-0.4031	1.1330	-0.2704	0.7094	0.1257	0.3769
HAMPEL	-0.7018	1.6770	-0.4129	1.1400	-0.2751	0.7185	-0.1408	0.3898

Tablo 3. $\alpha=3.4$ olan Weibull dağılımının şekil parametresinin tahmin edicilerine ilişkin HKO ve yan değerleri

Sansür Oranı		Aykırı Değersiz Veri							
		%20 Sansürlü Veri							
Tahmin Ediciler	n=20		n=30		n=50		n=100		
	Yan	HKO	Yan	HKO	Yan	HKO	Yan	HKO	
EKK	-0.3267	0.7071	-0.2738	0.4856	-0.1962	0.3006	-0.1113	0.1246	
HUBER	-0.3130	0.6902	-0.2613	0.4770	-0.1879	0.2931	-0.1025	0.1151	
TUKEY	-0.3126	0.6912	-0.2615	0.4776	-0.1874	0.2933	0.1020	0.1163	
HAMPEL	-0.3134	0.6915	-0.2620	0.4793	-0.1889	0.2948	-0.1036	0.1168	
		%40 Sansürlü Veri							
EKK	-0.2839	0.8438	-0.2465	0.6012	-0.1513	0.4048	0.0520	0.1849	
HUBER	-0.2781	0.8346	-0.2382	0.5913	-0.1458	0.3929	0.0427	0.1746	
TUKEY	-0.2779	0.8355	-0.2367	0.5936	0.1447	0.3935	0.0415	0.1754	
HAMPEL	-0.2786	0.8361	-0.2386	0.5941	-0.1452	0.3946	0.0437	0.1768	
		%60 Sansürlü Veri							
EKK	0.1887	1.3062	-0.1513	0.7936	-0.0639	0.4844	0.0442	0.2654	
HUBER	-0.1782	1.0491	-0.1445	0.7827	0.0580	0.4639	0.0347	0.2406	
TUKEY	-0.1770	1.0529	-0.1440	0.7833	0.0578	0.4649	0.0322	0.2417	
HAMPEL	-0.1796	1.0614	-0.1453	0.7839	0.0593	0.4653	0.0352	0.2425	
		%80 Sansürlü Veri							
EKK	0.2298	4.6792	0.1681	1.9189	0.0782	0.9366	0.0689	0.5318	
HUBER	0.2233	4.3500	0.1590	1.7353	0.0691	0.9224	0.0529	0.5230	
TUKEY	0.2226	4.4903	0.1576	1.7532	0.0688	0.9231	0.0524	0.5238	
HAMPEL	0.2238	4.4920	0.1596	1.7776	0.0701	0.9239	0.0533	0.5241	
		Aykırı Değerli Veri							
Sansür Oranı		%20 Sansürlü Veri							
Tahmin Ediciler	n=20		n=30		n=50		n=100		
	Yan	HKO	Yan	HKO	Yan	HKO	Yan	HKO	
EKK	-2.0506	4.5167	-1.3186	2.3903	-1.0775	1.2674	-0.7532	0.8636	
HUBER	-0.9862	1.5943	-0.4154	0.6298	-0.2753	0.3529	-0.2095	0.1799	
TUKEY	-0.9846	1.6176	-0.4132	0.6452	-0.2550	0.3652	0.2059	0.1824	
HAMPEL	-0.9928	1.6316	-0.4346	0.6563	-0.2912	0.3728	-0.2170	0.1862	
		%40 Sansürlü Veri							
EKK	-2.1537	4.8671	-1.3921	2.8453	-1.1449	1.4536	-0.7991	0.9721	
HUBER	-1.0037	1.8317	-0.4727	0.9335	-0.3054	0.3749	-0.2361	0.2827	
TUKEY	-1.0023	1.8596	-0.4632	0.9790	-0.2962	0.3863	0.2396	0.2899	
HAMPEL	-1.0095	1.9361	-0.4840	0.9954	-0.3186	0.4136	0.2487	0.2936	
		%60 Sansürlü Veri							
EKK	-2.5403	7.9668	-1.4416	3.4091	-1.2853	1.8769	-0.9821	1.1927	
HUBER	-1.2553	2.3883	-0.6258	1.0612	-0.3469	0.4616	-0.2519	0.3214	
TUKEY	-1.2554	2.4209	-0.5911	1.0971	-0.3279	0.4641	0.2478	0.3298	
HAMPEL	-1.2638	2.7438	-0.7014	1.1135	-0.3646	0.4932	0.2656	0.3400	
		%80 Sansürlü Veri							
EKK	-2.8844	9.2849	-1.8399	4.1926	-1.6394	3.2118	-1.2631	2.1342	
HUBER	-1.4340	2.6858	-0.8409	1.3975	-0.5935	0.7152	-0.4226	0.4834	
TUKEY	-1.4143	2.7345	-0.8241	1.4021	-0.5325	0.7477	0.4182	0.4973	
HAMPEL	-1.4384	2.9849	-0.8739	1.4947	-0.6233	0.8204	-0.4298	0.5085	

içermemesine bağlı olmaksızın Weibull dağılımının şekil parametresini en etkin şekilde tahmin eden tahmin edici M tahmin edicileri olarak belirlenmiştir. Şekil parametre değeri 3.4 olduğunda Weibull dağılımı simetrik hale geldiğinden örneklem hacmi arttıkça EKK tahmin edicisi M tahmin edicileri ile yaklaşık olarak benzer sonuçlar vermektedir. Genel olarak bakıldığında veri setinin çarpık olma durumuna göre farklı ağırlıklar kullanılabilen M tahmin edicilerin HKO değerleri en küçüktür.

Tablo 1-3 yanlılık açısından incelendiğinde; şekil parametresi $\alpha = 1$ olduğu durumda, M tahmin edicileri

tüm örneklem hacimlerinde ve sansürleme oranlarında en küçük yan değerine sahip tahmin edicilerdir. Aykırı değerlerin varlığı durumunda da yine bu tahmin ediciler en az etkilenen tahmin ediciler olmuştur. Yanlılık miktarı sansür oranından ve aykırı değerlerden en fazla etkilenen tahmin edici ise klasik olarak kullanılan EKK tahmin edicisidir. Şekil parametresi değeri arttığında tahmin edicilerin yanlılık miktarı da artmaktadır. Sansürleme oranı örneklemde gözlemlenen veri sayısını azalttığı için yine tahmin edicilerin yanlılık değeri üzerinde negatif etkiye sahiptir.

Hem HKO hem de yan değerlerine bakıldığında Weibull dağılımının birçok karakteristik özelliğini belirleyen şekil parametresinin tahmininde M tahmin edicilerinin EKK tahmin edicisinden daha etkin sonuçlar verdiği görülmektedir. M tahmin edicilerinin, şekil parametresinin, örneklem hacminin ve sansürleme oranının farklı değerlerine bağlı olarak gösterdiği performanslar farklılık gösterse bile, klasik olarak kullanılan EKK tahmin edicisine göre en etkin sonucu veren tahmin ediciler olduğu belirlenmiştir. M tahmin edicileri içerisindeki sıralama ise Huber, Tukey ve Hampel M tahmin edicileri şeklindedir. Parametre tahmininde yaygın olarak kullanılan EKK tahmin edicilerinin etkinliği ise örnek hacminin artmasına rağmen azalmaktadır. EKK tahmin edicisi Weibull dağılımının şekil parametresinin tahmininde yanlılığı en yüksek olan ve HKO değeri en büyük olan tahmin edicidir.

3.1. Gerçek veri uygulaması

Bu bölümde, önerilen tahmin edicilerin performansını göstermek için gerçek hayattan bir veri seti üzerinde uygulama gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Tobias ve Trindade (1995) veri seti kullanılmıştır. Bu veri seti 20 kapasitör için 5 adet sansürlü, 15 adet bozulma süresinden oluşmaktadır [28]. Sansürlenmiş veriler için "+" sembolü kullanılmıştır. Bozulma ve sansürleme zamanları Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. 20 adet kapasitöre ait yaşam süreleri

62.29	75.07	104.99	184.73	185.49
209.76	219.22	225.13	250+	250+
250+	250+	250+	999.95	1126.22
1398.03	1528.17	1708.08	1741.19	1897.15

Bu veri seti için Herd Johnson tahmin edicisi kullanılarak $F(x)$ değerleri hesaplanmış ve Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Herd-Johnson tahmin edicisine göre $\overline{F}(x)$ değerleri

0.05	0.10	0.14	0.19	0.24
0.29	0.33	0.38		
			0.46	0.54
0.61	0.69	0.77	0.85	0.92

Çalışmanın devamında Tablo 4'te verilen yaşam süreleri ve Tablo 5'te verilen tahmin değerleri kullanılarak EKK ve M tahmin edicilere dayalı şekil parametre değerleri hesaplanmıştır. EKK şekil parametre değeri 960 olarak belirlenmiştir. Huber M tahmin edicisi için 995.2, Tukey için 982.4 ve Hampel için 970.5 olarak hesaplanmıştır.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada güvenilirlik analizinde en çok kullanılan Weibull dağılımının en önemli karakteristik belirleyicisi olan şekil parametresinin tahmini ele

alınmıştır. Güvenilirlik analizinde veriler genellikle zaman ve maliyet nedeniyle sansürlü olarak ortaya çıkmaktadır. Sansür oranı parametre tahmini üzerinde olumsuz etkiye neden olur. Başlangıçta belirlenen hedeften daha az sayıda veri ile analiz yapılması, küçük örneklemle tutarlı sonuçlar elde edilmesi gibi bir zorunluluğu ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca her alanda olduğu gibi güvenilirlik analizinde de veri seti aykırı değer içerebilir. Tüm bu koşullar göz önünde bulundurulduğunda güvenilirlikle ilgili birçok tahmin için etkin ve tutarlı sonuçlar verecek bir tahmin yönteminin olması yapılacak çalışmaların geçerlilik ve güvenilirliğini arttıracaktır. Bu çalışmada ilerleyen sansürlü veri setinin aykırı değer içerip içermediği durumlarda Weibull dağılımının şekil parametresinin tahmini için EKK tahmin edicisi ve sağlam M tahmin edicileri karşılaştırılmıştır. Weibull dağılımının şekil parametresinin doğrusal regresyon aracılığı ile tahmin edilmesinde EKK tahmin edicisi kullanıldığı takdirde yanlı ve etkin olmayan sonuçlar elde edilmektedir. Çünkü EKK tahmin edicisinin etkinliği, model varsayımlarının sağlanamaması ve veri setinin aykırı değer içermesi durumunda azalmaktadır. Bu durumda parametre tahmini için sağlam yöntemler tercih edilmelidir.

Bu çalışmada, sağlam tahmin ediciler arasında en yaygın kullanıma sahip M tahmin yöntemi ele alınmıştır. Gerçekleştirilen simülasyon çalışmasının sonuçları incelendiğinde M tahmin edicilerinin aykırı değersiz ve aykırı değerli veri setleri için Weibull dağılımının şekil parametresini tahmin etmede EKK tahmin edicisinden daha etkin olduğu görülmüştür. Benzer şekilde Zhang vd. tam ve sansürlü örneklem durumunda Huber M tahmin edicisinin etkin sonuçlar verdiğini göstermiştir [19]. Sonuç olarak güvenilirlik analizinde, ilerleyen sansürlü veri setlerinde aykırı değer olup olmaması durumuna bağlı olmaksızın M tahmin edicilerinin tercih edilmesi önerilir.

Teşekkür

Bu çalışma, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu 2018-1935 kodlu proje kapsamında desteklenmiştir.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Amstedter, B. L. 1971. Reliability Mathematics. McGraw-Hill, New York.
- [2] Lewis, E. E. 1987. Introduction to Reliability Engineering. John Wiley & Sons, Canada.

- [3] Shafer, S. M., Meredith, J. R. 1998. *Operations Management*. John Wiley & Sons, New York.
- [4] Bentley, J. P. 1993. *An introduction to Reliability and Quality Engineering*. Logman Scientific and Technical. John Wiley & Sons, Inc, New York.
- [5] Andrews, J. D., Moss, T. R. 2002. *Reliability and Risk Assessment*. Second Edition. Professional Engineering Publishing Limited: London and Bury St. Edmunds, UK, 540s.
- [6] Hahn, G. J., Shapiro, S. S. 1967. *Statistical Models in Engineering*. John Wiley & Sons, Inc. New York, Chichester, Brisbane, Toronto.
- [7] Moss, T. R. 2005. *The Reliability Data Handbook*. Professional Engineering Publishing Limited: London and Bury St Edmunds, UK, 287s.
- [8] Klein, J. 2003. *Survival analysis: techniques for censored and truncated data*. 2nd ed. New York, London: Springer.
- [9] Li, W. 2004. Evaluating Mean Life of Power System Equipment with Limited End-of-Life Failure Data. *IEEE Transactions on Power Systems*, (18), 236-242.
- [10] Maciejewski, H., Anders, G., Endrenyi, J. 2011. On the use of statistical methods and models for predicting the end of life of electric power equipment. *International Conference on Power Engineering, Energy and Electrical Drives (POWERENG)*.
- [11] Abernethy, R. 2006. *The New Weibull Handbook*. 5th ed. Florida.
- [12] Genschel, U., Meeker, W. 2010. A Comparison of Maximum Likelihood and Median-Rank Regression for Weibull Estimation. *Quality Engineering*, (22), 236-255.
- [13] Olteanu, D., Freeman, L. 2010. The Evaluation of Median-Rank Regression and Maximum Likelihood Estimation Techniques for a Two-Parameter Weibull Distribution. *Quality Engineering*, (22), 256-272.
- [14] Abernethy, R. 2010. Discussion of the Papers by Olteanu and Freeman and Genschel and Meeker. *Quality Engineering*, (22), 281-283.
- [15] Zhou, D. 2013. Comparison of Two Popular Methods for Transformer Weibull Lifetime Modelling. *International Journal of Advanced Research in electrical, Electronics and Instrumentation Engineering*, 2(4), 2320-3765.
- [16] Cacciari, M., Montanari, G. C. 1987. A method to Estimate the Weibull Parameters for Progressively Censored Tests. *IEEE Transaction on Reliability*, (36), 87-93.
- [17] Montanari, G. C., Mazzanti, G., Cacciari, M., Forhergill, J. C. 1997. Optimum Estimators for the Weibull Distribution of Censored Data. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, (4), 462-469.
- [18] Ng, H. K. T., Chan, P. S., Balakrishnan, N. 2004. Optimal Progressive Censoring Plans for the Weibull Distribution. *Technometrics*, (46), 470-481.
- [19] Zhang, L. F., Xie, M., Tang, L. C. 2006. Robust Regression using Probability Plots for Estimating the Weibull Shape Parameter. *Quality and Reliability International*, (22), 905-917.
- [20] Boudt, K., Caliskan, D., Croux, C. 2011. Robust Explicit Estimators of Weibull Parameters. *Metrika*, (73), 187-209.
- [21] Olteanu, D., Freeman, L. 2010. The Evaluation of Median-Rank Regression and Maximum Likelihood Estimation Techniques for a Two-Parameter Weibull Distribution. *Quality Engineering*, (22), 256-272.
- [22] Genschel, U., Meeker, W. Q. 2010. A Comparison of Maximum Likelihood and Median-Rank Regression for Weibull Estimation. *Quality Engineering*, (22), 236-255.
- [23] Asgharzadeh, A., Valiollahi, R., Raqab, M. Z. 2011. Stress-strength Reliability of Weibull Distribution based on Progressively Censored Samples. *SORT*, (35), 103-124.
- [24] Mohan, C. R., Rao, A. V., Anjaneyulu, G. V. S. R. 2013. Comparison of Least Square Estimators with Rank Regression Estimators of Weibull Distribution-A Simulation Study. *Journal of Statistics*, (20), 1-10.
- [25] Lawson, C., Keats, J. B., Montgomery, D. C. 1997. Comparison of Robust and Least Squares Regression in Computer-Generated Probability Plots. *IEEE Transactions on Reliability*, 46(1), 108-121.
- [26] Huber, P. J. 1981. *Robust Statistics*. John Wiley: New York.
- [27] Hoaglin, D., Mosteller, F., Tukey, J. W. 1983. *Understanding Robust and Exploratory Data Analysis*. John Wiley & Sons, Inc.: New York.
- [28] Tobias, P. A., Trindade, D. C. 1995. *Applied Reliability (Second Edition)*, Van Nostrand Reinhold.:New York.

Microstructure Investigation of Thermally Induced Phase Transformation in Fe-Mn-Mo-Si Alloys

Osman ARMAĞAN¹, Talip KIRINDI²

¹Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Optisyenlik Programı, 70200, Karaman, Türkiye

²Kırıkkale Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Eğitim Bilimleri ve Matematik Bölümü, 71450, Kırıkkale, Türkiye

(Alınış / Received: 22.02.2021, Kabul / Accepted: 20.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Keywords

Bainite,
Ferrite,
Cementite,
Pearlite,
Crystallographic properties,
TEM

Abstract: In this study, structural and crystallographic properties of phase transformations in Fe-Mn-Mo-Si (Mn = 15.14 wt.% and 18.45 wt.%) alloys were investigated. The effects of heat treatment temperature on microstructure were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Metallurgical Microscopy (MM). In addition to this, crystallographic properties of phase transformations were revealed by using Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-Ray Diffraction (XRD) methods. In the samples subjected to heat treatment at 750 °C, it was observed that bainite structure was formed in the alloy where Mn amount was low and ferrite structure in the alloy where Mn amount was higher. In addition, it was found that both alloys heat-treated at 900 °C had the same microstructure (pearlite structure) in SEM and MM microscopy. At the same time, microstructure observations revealed that bainite and pearlite structures contain a mixture of ferrite and cementite. In the TEM studies it was revealed by electron diffraction pattern analyses that bainite and ferrite phase crystallized in b.c.c. structure and cementite phase in orthorhombic structure. $\gamma \rightarrow \alpha$ type transformation was observed for α -bainite formation, and orientation relationship was found as $(\bar{1}11)_\gamma // (011)_\alpha$, $[101]_\gamma // [\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$.

Fe-Mn-Mo-Si Alaşımlarında Termal Etkili Faz Dönüşümlerinin Mikro Yapı İncelemeleri

Anahtar Kelimeler

Beynit,
Ferrit,
Sementit,
Perlit,
Kristalografik özellikler,
TEM

Özet: Bu çalışmada, Fe-%XMn-Mo-Si (X=15,14 ve 18,45) alaşımlarında termal etki ile meydana gelen faz dönüşümlerinin yapısal ve kristalografik özellikleri incelenmiştir. Isıl işlem sıcaklığının mikro yapısı üzerine etkileri Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Metalürji Mikroskopu (MM) incelemeleri ile yapıldı. Bunun yanı sıra kristalografik özellikleri ise Geçirmeli Elektron Mikroskopu (TEM) ve X-Işımları Kırınımı (XRD) yöntemleri kullanılarak ortaya çıkarılmıştır. 750 °C' de ısıl işleme tabi tutulan numunelerde Mn miktarının az olduğu alaşımda beynit yapı oluşurken Mn miktarının daha fazla olduğu alaşımda ferrit yapının oluştuğu gözlemlendi. Ek olarak, 900 °C'de ısıl işlem görmüş her iki alaşımın da SEM ve MM mikroskopisinde aynı mikro yapıya (perlit yapı) sahip olduğu bulundu. Aynı zamanda, beynit ve perlit yapılarının ferrit ve sementit karışımını içerdiği mikro yapı gözlemleri ile ortaya konuldu. TEM incelemelerinde elektron kırınım deseni analizleri sayesinde beynit ve ferrit fazın b.c.c. yapısında, sementit fazın ise ortorombik yapıda kristalleştiği ortaya konuldu. α -beynit oluşumu için $\gamma \rightarrow \alpha$ türü dönüşüm gözlemlendi ve dönme bağımlılığı $(\bar{1}11)_\gamma // (011)_\alpha$, $[101]_\gamma // [\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$ olarak bulundu.

1. Introduction

Nowadays, the most important reason for the use of Fe based alloys in numerous industrial applications is their mechanical properties. The development of

these properties due to the changes in the microstructure of the alloys has been the subject of many studies [1, 2]. The reason for the changes in mechanical and physical properties caused by the applied deformation or thermal effect can only be

explained by considering the internal structure. On the other hand, various physical methods such as heat treatment applications, deformation applications, cold forming and quenching have been applied in industry, especially in metal alloys, in order to adjust according to requirements by changing internal structure [3-8]. The microstructures of the same type of Fe based alloys formed by casting, heat treatment or deformation are formed in very different structures according to the applied process conditions, and these different structures are reflected in the physical properties in different ways [1]. Besides, the composition of the alloys is highly effective on the type and formation of phase transformations that occur with the effect of thermal and deformation. Particularly in Fe-Mn based alloys, diffusion and non-diffusion phase transformations occur due to physical effects or alloy composition. In iron and steel alloys, phases such as bainite, ferrite, cementite occur during diffusion and non-diffusion phase transformations. At the same time, martensite structures in such alloys are formed only by non-diffusion phase transformations [6-8].

Microstructures in steel, iron and cast iron have a ferrite, pearlite, bainite, cementite, martensite and austenite phase, however, only a few commercial steels have a fully ferrite phase [5, 9-14]. In experimental applications, it is observed that austenite structure is transformed into bainite as a result of transformation of Fe based alloys by an isothermal cooling [5, 11]. Furthermore, the bainite structure is a diffusion or non-diffusive phase transformation under high conversion temperatures [15]. The bainite structure, which is defined as supersaturated ferrite, exhibits a cubic structure like ferrite in crystallographic form. In many studies, crystallographic orientation relations of austenite-bainitic ferrite phase transformations in steel type alloys have been found as G-T (Greninger-Troiano), N-W (Nishiyama-Wassermann), K-S (Kurdjumov-Sachs) [16-18]. In addition, in the formation of bainite, carbide-containing alloying elements such as Mo, Cr and V, which are added to low-carbon alloys, are known to transform the structure into bainitic [19].

Klier and Lyman stated that this meant that austenite became compound unstable before it became a bainite, divided into carbon-rich and carbon-depleted volumes [20]. According to Bhadesiha, the carbon-low regions must be transformed into the over-saturated bainite with a subsequent martensite-like knitting arrangement shortly after the iron carbide precipitation [21]. M. X. Zhang and P. M. Kelly examined the structural and crystallographic properties of martensite and bainite structures formed as product phase in their study on Fe-20 wt.%Ni-6wt.%Mn-0.009wt.%C and Fe-19wt.%Ni-3.5wt.%Mn-0.009wt.%C alloys. By applying isothermal conversion method, they observed the

alloy containing 6 wt.% Mn ratio in the martensite structure (-70 °C) while observing the formation of bainite structure (400 °C) in the alloy containing 3.5 wt.% Mn ratio [22]. L. C. Chang has done a study on the Fe-2.12wt.%Mn-2wt.%Ni-1.77wt.%Si-0.1wt.%C, Fe-2.16wt.%Mn-2.07wt.%Ni-2.01wt.%Si-0.27 wt.%C and Fe-2.15wt.%Mn-2.10wt.%Si-0.46wt.%C alloys, and he investigated the microstructure and transformation reaction kinetics of upper and lower bainite in high-medium to low-grade C and also in high Si ratios [15]. In some studies, it is reported that bainite has a diffusion and non-diffusion phase transformation occurring at high conversion temperatures and also reported the formation of cementite in the lower bainite [12, 23]. Lee and et al., the acicular ferrite and allotriomorphic structures have been observed in Fe-2.05wt.%Si-3.07wt.%Mn-0.7wt.%Mo-0.22wt.%C alloy when different heat treatment temperatures and different heat treatment times were applied. In addition, they have been explained the crystallography of this product phases [24]. The effect of Co (wt%) on the microstructure and mechanical properties of low Cr-W Steels with a very low Mn(wt %) and C (wt %) ratio was studied, and microstructure analysis revealed martensite, bainite, and precipitates clearly [25]. As with chrome molybdenum (tungsten) [Cr-Mo (W)] Steels, bainite and martensite structures are formed depending on the amount of Cr (wt%) in steels with different compositions [26].

Almost all of the previous studies have been done under diffusion phase transformations and usually in percent (by mass) certain carbon ratios (low, medium and high) at steel alloys. In particular, in this study, microstructures formed depending on the amount of Mn are examined in Fe-Mn-Mo-Si alloys with a high Mn(wt) ratio. It is aimed to produce product phases (bainite, ferrite, etc.) which are obtained by diffusion phase transformations in steel alloys, general, in Fe-Mn based alloys i.e. steel alloys with much less percent of carbon ratios (C<0.05) and diffusion less phase transformations.

2. Material and Method

2.1. Experimental

The alloys employed in the present study were prepared in TÜBİTAK-Gebze by vacuum induction melting under an argon atmosphere from pure (99.9%) alloying elements. The chemical composition (wt.%) of the alloys is given in Table 1. These chemical rates were determined using Electron Dispersion Spectroscopy (EDS). The ingot-shaped alloys were cut with a diamond cutter at room temperature. The samples were sealed into evacuated quartz tubes and then heat treated. Samples placed in vacuumed silica tubes were put in an oven at room temperature and increased by 10 degrees per minute to 750 and 900 degrees and

Table 1. Chemical composition of the studied alloys (wt.%)

Alloys (wt.%)	Chemical compositions (wt.%)				
	Fe	Mn	Mo	Si	C
Fe-15.14 Mn-5.10 Mo-2.18 Si (A)	77.17	15.14	5.10	2.18	0.015
Fe-18.45 Mn-4.69 Mo-1.99 Si (B)	74.43	18.45	4.69	1.99	0.048

Table 2. Heat treatments of alloys

Samples	Nature of heat treatments
A ₁ , B ₁	Homogenized at 750 °C for 2 h and quenched in water bath at room temperature
A ₂ , B ₂	Homogenized at 900 °C for 2 h and quenched in water bath at room temperature

annealed at these temperatures for 2 hours. The heat treatments of sealed samples were given in Table 2. Samples taken from the oven were subjected to rapid cooling by breaking the silica tubes and throwing them into water at room temperature without wasting time. For SEM studies, first the surfaces of the samples were mechanically polished and then made ready to be imaged by etching in a solution consisting of 5% nitric acid and 95% methanol for 30 s. For SEM observations, a JEOL 5600 device operated at 20 kV were used. EDS analyzes were performed while micro photographs were taken from samples prepared for SEM examination. For Metallurgical Microscopy (MM) analyzes, samples were subjected to mechanical cleaning, and picric acid solution (4 g of picric acid and 100 ml ethanol) was used for the etching of the surface cleaned and polished samples. Picric acid solution was used to obtain color micro photographs with MM.

For the TEM studies, samples cut from ingot-shaped alloys with a diamond cutter were highly thinned with emery papers. These samples were prepared with a diameter of 3mm and a thickness of 50-60 µm. Then for these samples were prepared a solution consisting of 90% acetic acid and 10% perchloric acid. With this solution, double jet electro-polishing (drilling) were applied in the Streurs-tenupol Jet unit at a temperature of between -15 °C to 10 °C and with a voltage of 20V. In the TEM study, a JEOL 3010 device was used operating at 300 kV.

Volume fractions of α (bainite, ferrite) and θ cementites phases were measured by XRD method. The Rigaku Geigerflex D-MaxB X-Ray diffractometer was used as the XRD device (Cu K α radiation and monochromatic from an angle of 20–80° (2 θ) with a step size of 0.02° 2 θ and a counting time of 6 s step⁻¹). In previous studies, lattice parameters were calculated using the following formula:

$$a_{\gamma} = \frac{\lambda \sqrt{h^2 k^2 l^2}}{2 \sin \theta_{hkl}} \quad (1)$$

where λ , (hkl), and θ_{hkl} are the wavelength of the radiation, the three Miller indices of a plane and the Bragg angle, respectively [27, 28].

3. Results and Discussion

3.1. Investigation of phases morphology

The SEM and MM images of the A₁ sample were given in Figure 1a and b respectively. In micro photographs, bainitic-ferrite lamellae and precipitates formed at the grain boundary were shown regionally. Bainitic-ferrite (BF), one of the varieties of bainite, was formed in the form of lamellae and the heat treatment temperature was found to be effective in this formation [21]. As can be seen from the two pictures, the most important feature of the bainite phase is that carbides are present as separate particles. In the SEM image given in Figure 1a, bainitic-ferrite lamellae appear to form in parallel to each other in some regions. However, it was seen that the lamella sets in these different orientations could not continue their extension in the regions where they intersected. In addition, a micro-mixture consisting of the so-called austenite phase (black regions) and retained austenite (RA) was observed in the regions where the energy required for the bainitic transformation was not achieved [29]. Ferrite has needle morphology, and carbides are individual particles at bainite phase. Due to these morphological differences, bainite has important characteristics. In general, the bainite is rich in carbon, has a high strength and toughness, and has a complex morphology [10]. Si as an alloying element, in bainite, is an element that suppresses a two-phase holding them precipitate cementite microstructure [30]. The transition of Si to iron is higher at high temperatures and the effect of Si is reduced due to the homogenization temperature which is not high enough in this sample [31, 32]. Mo, which is not an easily soluble element in γ and α phase formed in iron based alloys, is a strong carbide-forming element [33–35]. This effect is more clearly seen due to the high Mo ratio in this alloy. Each of the alloying elements can be considered to have effects on the phase conversion temperature of the alloy and on the percentage of carbon required for conversion.

Austenite grain size has a significant effect on the mechanical properties and phase transformations of metals. Barford, Owen and Umemoto et al. reported that bainite reaction rate increased with decreasing

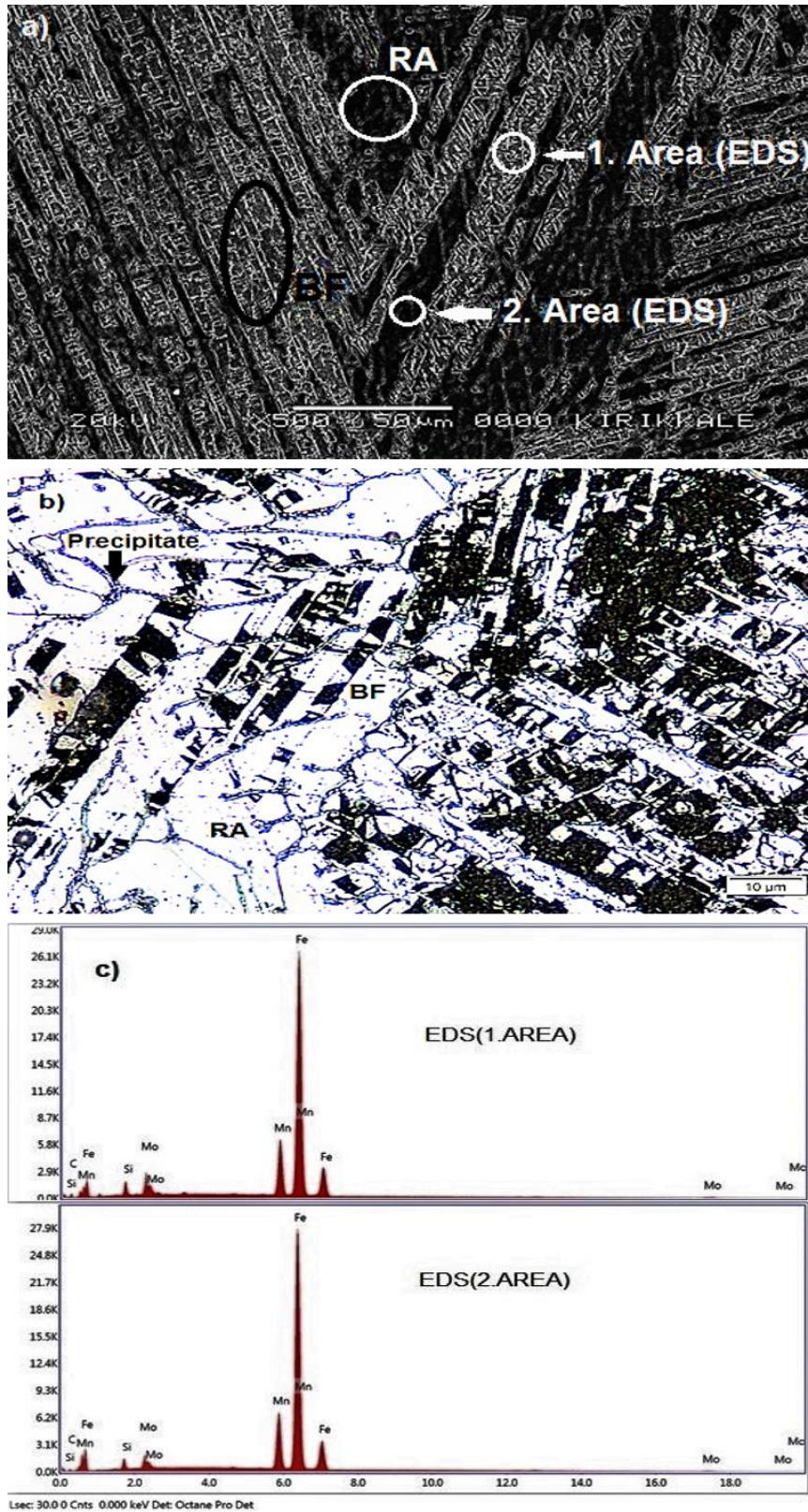


Figure 1. Bainitic-ferrite (BF) lamellae belonging to A₁ sample and microstructure images showing selected areas for EDS (a) SEM, (b) MM (RA : Retained Austenite), (c) EDS peaks taken from selected regions

austenite grain size [36, 37], while Graham and Axon suggested that a good austenite grain structure should delay the development of bainite [38].

By adding elements C, Mn and Cr to the alloy, the starting temperature of the bainite can be reduced. At

the same time, the stability of austenite can be increased [30]. Due to the high Mn ratio in the sample, it is not possible to say that bainite formation has occurred in all of the structure, because the remaining regions in the austenite phase are caused by the stabilizing feature of Mn in austenite. Bainite

Table 3. EDS analysis datas

Elements		Fe (wt.%)	Mn (wt.%)	Mo (wt.%)	Si (wt.%)	C (wt.%)	Total (wt.%)
A ₁	1. Area	76.60	17.20	3.74	1.93	0.53	100
	2. Area	79.74	18.22	0.23	1.58	0.30	100
B ₁	1. Area	61.17	16.13	15.81	5.88	1.01	100
	2. Area	73.77	22.30	2.18	1.63	0.12	100
A ₂	1. Area	69.72	16.55	8.41	5.003	0.32	100
	2. Area	76.93	18.48	0.29	3.94	0.36	100
	3. Area	75.29	18.18	3.38	2.91	0.24	100
B ₂	1. Area	64.40	17.75	12.01	5.53	0.31	100
	2. Area	72.50	21.20	3.63	2.52	0.15	100

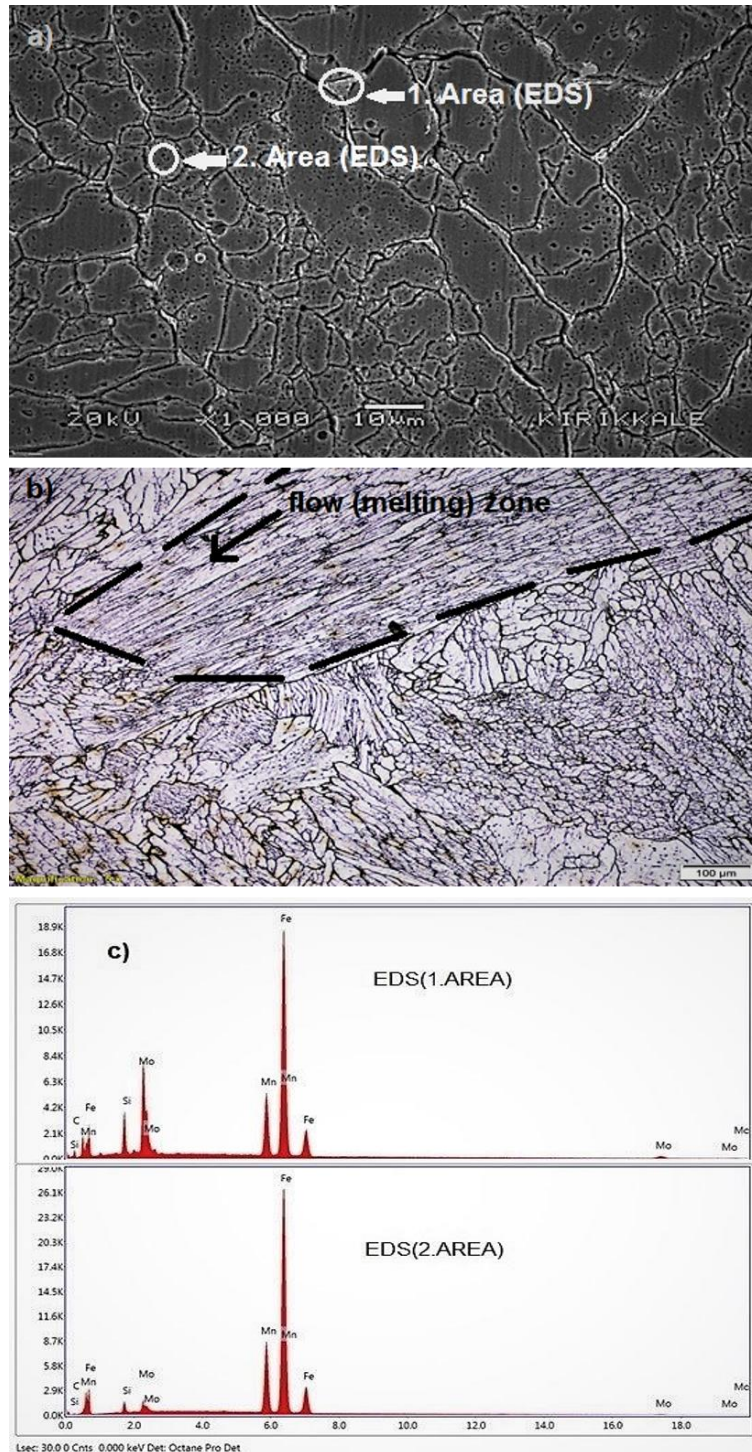


Figure 2. Ferrite grain structure in Fe-18.45 wt.% Mn-4.69 wt.% Mo-1.99 wt.% Si alloy and microstructure images showing selected areas for EDS (a) SEM, (b) MM, (c) EDS peaks taken from selected regions

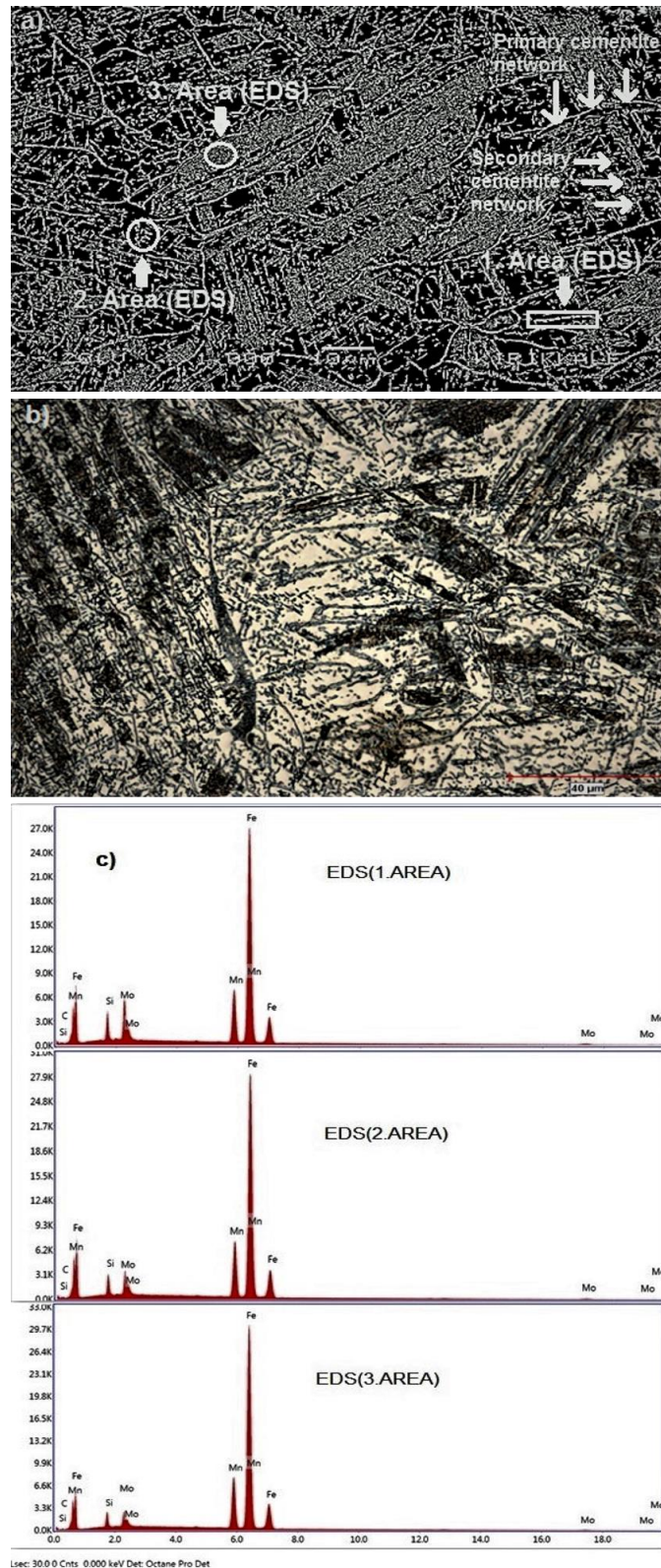


Figure 3. Pearlite phase and cementite network belonging to A_2 sample and microstructure images showing selected areas for EDS (a) SEM, (b) MM, (c) EDS peaks taken from selected regions

formation can be observed in fast-cooled alloys in excess Mn. In previous studies, it has been observed that although the amount of bainite formation in the samples subjected to rapid cooling is low, all of the slow cooled samples are transformed into bainite structure [39]. The EDS analysis results of the 1st and 2nd regions marked as circular in Figure 1a show

that the amount of C (wt.%) increases (in Table 3). Accordingly, it is believed that carbon in the 1st zone is combined with carbide-forming elements such as Fe and Mo to form bainitic-ferrite lamellae which are formed in the boundaries of the grain and grewed intensively. In the EDS analysis of the 2nd region, there was a very large decrease in the amount of Mo

(wt.%) and it could be said that this area, which is known as retained austenite, is caused by the excess Mn element.

The SEM and MM images of the B₁ sample were given in Figure 2(a, b). In the micro-images of Figure 2, the ferrite grains formed in the austenite grain boundaries are noteworthy. Ferrite structures begin to nucleate from the austenite grain boundaries and grow over time to produce large and small ferrite precipitations. Ferrite is usually a solid solution of iron containing carbon or one or more alloying elements (Si, Cr, Mn, Ni, etc.) [5, 10–14]. In Figure 2a, based on the results of the EDS analysis from the 1st region, it was understood that there was a significant decrease in Fe and Mn elements according to the data obtained from the precipitate in the grain boundary. It is thought that C atoms that are excluded from the ferrite structure are clustered in this region of the precipitate and formed in the Fe₃C (or Mo₂C) precipitate. According to the results EDS analysis of the 2nd region, the reason for the decrease in Mo and Si can be explained as the fact that these element atoms cannot diffuse into the structure, and they are present as carbide forming elements in the precipitates in the grain boundaries.

As reported in the literature, both ferrite and cementite begin to nucleate from the austenite grain boundaries [4, 10, 11, 24]. The excess carbon in iron forms the cementite iron carbide compound. Depending on the amount of C (wt.%) in the alloy, some of its elements are partially soluble in ferrite and some partly form carbide. Nb, Ti, W, V, Mo are strong carbide forming elements (Mo₂C). Mn is also capable of forming carbide with carbon (Mn₃C) [40–42]. In general, a structure with a carbon content less than 0.02% can be defined as a ferrite. In a similar study, Al–Abbasi [43], observed almost 3% pearlite phase with single phase ferrite throughout the structure. Since the carbon content is very low, pearlite does not have any importance in the overall behavior of the phase. Also they observed that cementite precipitates in the ferrite grain boundaries [43].

Although the homogenization temperature and cooling method did not change, the bainite formation in the A₁ sample was not observed in the B₁ sample. The main reason for this situation is the increase in the rate of Mn (wt.%). As it is known, Mn austenite is a stabilizing element and diffusion to ferrite is also difficult. Therefore, due to the effects of C (wt.%) and other alloying elements, bainite structure was not formed in the B₁ sample [44–46].

In Figure 2b, ferrite grains were observed at the regions adjacent to the melting zone (Sample B₁). Ferrite diffusion increased during the heat treatment period and it seems to cover the structure completely [47]. In a similar study, Yuan et al. showed that the

ferrite diffusion takes place along the austenite grain boundaries along the flow zone [48].

SEM and MM image of A₂ sample is given in Figure 3(a, b). In these micro photographs, retained austenite and pearlite (ferrite and cementite) were observed together. While pearlite formation is present in the cementite network, the black regions are ferrite or austenite residues (dark regions separated by iron carbide white strips are pearlite). In the study of high-carbon steels, cementite strips, which determine pearlite grains, are similar to the microstructure shown in Figure 3 [49]. According to the EDS analysis taken from the 3 regions marked in Figure 3a, it was observed that the percentage distribution of the element in the alloy changed significantly according to the overall alloy composition (in Table 3). The increase in the distribution of Mn, Si and C is observed in EDS analysis of this sample where cementite formation is observed intensively.

With the increase of the heat treatment temperature in the A₂ sample, the structure became saturated with carbon and the excess of the carbon present in the alloy formed the iron carbide compound. The carbon ratio in this alloy is approximately 0.015 (wt.%). Although the carbon content is very low, the alloying elements affect the percentage of carbon required to initiate phase conversion. Thus, the percentage of carbon required to initiate the pearlite conversion is considerably reduced. The amount of carbon contained in the alloy is chemically anchored in the form of iron carbide and is in the form of a cementite [41, 42]. Carbon dissolves in iron showing allotropic structure (the same element is present in different crystal structures at different temperatures) and forms different intermediate solid solutions [10, 50]. Depending on whether all the carbon except the solid solution forms an intermediate compound (Fe₃C) with iron or is completely in the form of free graphite (C), either the iron–cementite or iron–graphite binary microstructure is involved [49]. After heat treatment, a carbon–iron phase precipitate is formed around the austenite grains, which are saturated with carbon by fast cooling (Figure 3b) and the remaining austenite becomes pearlite [51–53]. As a result, pearlite zones are surrounded by a cementite structure. This is a dense and reticulated cementite primary cementite network. Cementite particles or cementite plates that are dispersed in the grain are known as secondary cementite [49].

The SEM and MM images of B₂ were given in Figure 4(a, b). As in the sample A₂ treated with the same heat treatment temperature, the cementite web-wrapped pearlite structure was also seen in this sample. The results of EDS analysis of 1st and 2nd regions are given in Table 3. The density of the cementite in the structure can be interpreted as the fact that the Mn element, with its rapid cooling effect,

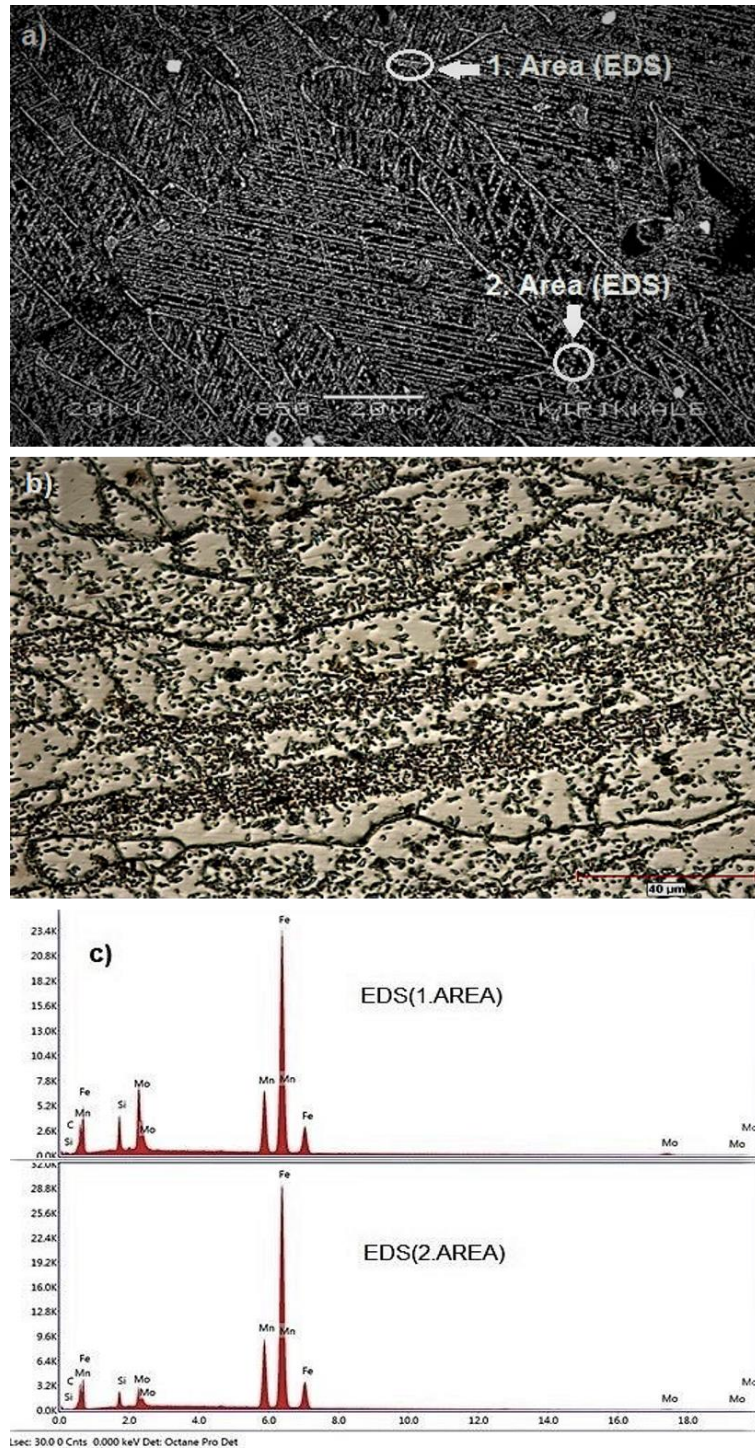


Figure 4. Microstructure image of samples belonging to Fe–18.45 wt.% Mn–4.69 wt.% Mo–1.99 wt.% Si of homogenized at 900 °C for 2 h and quenched in water bath at room temperature (a) SEM, (b) MM, (c) EDS peaks taken from selected regions

is able to reveal its cementite-forming property thanks to its more intense Mn ratio. In a similar study by Larn R.H., bundle-like bainitic structures were also found along with the dense cementite network [54].

3.2. TEM observations

When the TEM image of the A₁ sample is examined, it is seen that the dark block regions are bainitic ferrite (BF) and the regions with dislocation webs are

residual austenite (Figure 5). The analysis of the electron diffraction pattern taken from the marked region confirmed that f.c.c.→b.c.c. transformation occurred (Figure 5) [37]. The formation of large amounts of dislocation (D) network within the Austenite phase means that dislocations play a role in the formation of BF. Bainite grows without any spread and is separated into the austenite immediately after the carbon conversion. In this case, dislocations in the austenite phase can be transformed into a bainite structure [30, 55–57].

Crystallography of phase transformation in low-carbon alloys and the orientation relationship between austenite with bainite conform to the K–S relationship [58–63]. Although the real orientation relationships between the two phases are irrational, can produce up to 24 different ferrite variants in a single austenite in the K–S relationship [62]. Variants with planes close to the same parallel as Austenite belong to the same type of crystallographic package. By measuring the distances between the reflecting planes in the electron diffraction pattern given in Figure 5 (using equation 1) was calculated lattice constants for f.c.c. and b.c.c. structures (f.c.c. for structure $a_\gamma \cong 3.5853 \text{ \AA}$ and b.c.c. for the structure $a_\alpha \cong 2.8567 \text{ \AA}$). Crystallographic analysis carried out the on selected area diffraction pattern revealed a K–S type orientation relationship between bainitic structure and austenite phase. As can be seen in Figure 5 the orientation between austenite and bainite phases are in the form of $(\bar{1}11)_\gamma // (011)_\alpha$ parallelism with $[101]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_\alpha$ directions.

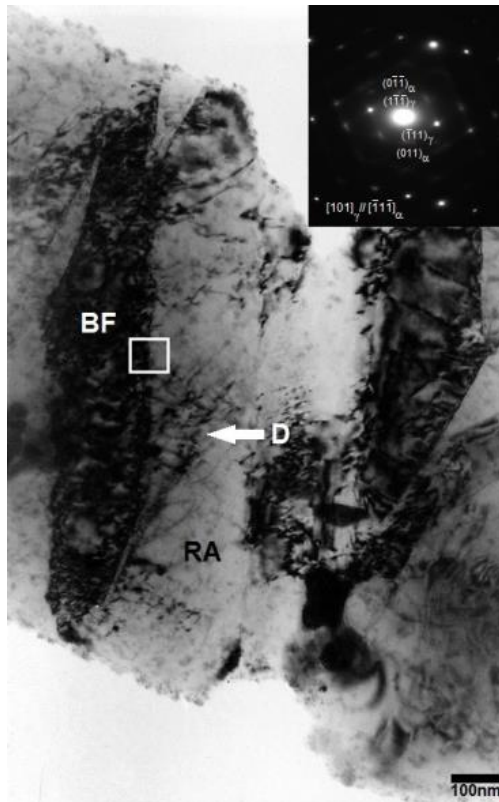


Figure 5. Bright field TEM image and electron diffraction pattern obtained from the selected area (BF : Bainitic-Ferrite and RA : Retained Austenite) for sample A₁ in Fe-15.14 wt.% Mn-5.10 wt.% Mo-2.18 wt.% Si alloy

The TEM image of the ferrite and austenite structures and the electron diffraction pattern taken from the ferrite structure were given in Figure 6 (Sample B₁). In the SEM image given in Figure 2, it was found that the ferrite product phase was formed. According to the electron diffraction pattern analysis result, it was understood that ferrite had crystallized in b.c.c structure. In Figure 6, by measuring the distances *d*

electron diffraction pattern analysis, the lattice parameter; for the b.c.c. structure was calculated as 2.9885 Å.

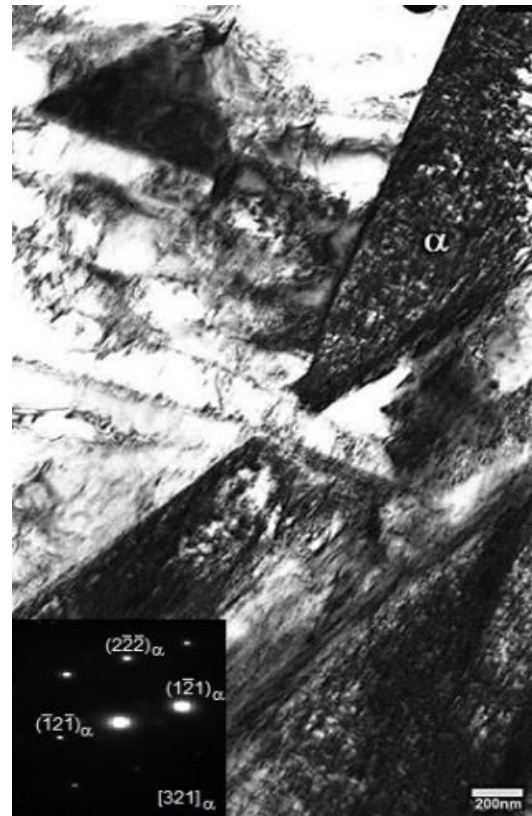


Figure 6. Bright field TEM image and electron diffraction pattern belonging to ferrite phase for sample B₁

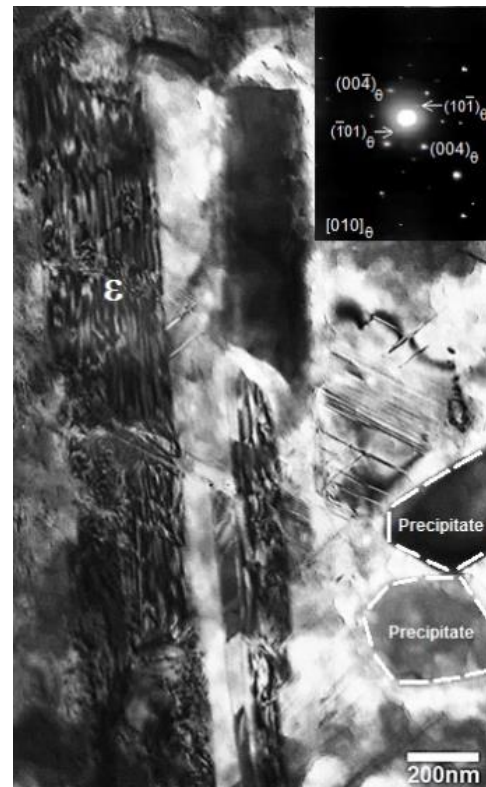


Figure 7. Bright field TEM image showing ϵ martensite plates and precipitates and electron diffraction pattern belonging to precipitate (sample A₂)

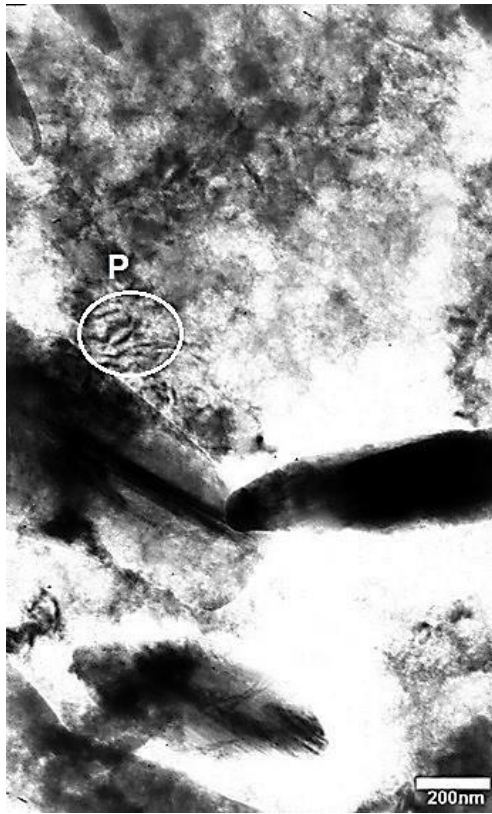


Figure 8. Bright field TEM image belonging to pearlite phase for sample B₂ in Fe-18.45 wt.% Mn-4.69 wt.% Mo-1.99 wt.% Si (P : Pearlite)

The TEM image of the A₂ sample and the index diagram with the electron diffraction pattern are given in Figure 7. Cementite precipitation and epsilon phase were observed in the regions marked with this micro-photo. Lattice constants using electron diffraction pattern analysis taken over the precipitate phase; For cementite lattice parameter were obtained as $a_0 \cong 4.6126 \text{ \AA}$, $b_0 \cong 4.9458 \text{ \AA}$ and $c_0 \cong 6.4941 \text{ \AA}$. The TEM image of the B₂ sample is given in Figure 8. The cementite precipitate was found as in the A₂ sample at the same heat treatment temperature. Pearlite (P) formation was observed in the marked region.

3.3. XRD analysis

The XRD patterns of the samples are demonstrated in Figure 9 (a-d). The peak of diffraction giving plane $(110)_\alpha$ of the bainite structure for the A₁ sample was clearly observed. The peaks belonging to diffraction giving planes $(110)_\alpha$ and $(200)_\alpha$ of the ferrite phase for the B₁ sample and the peaks belonging to diffraction giving planes of austenite phase were

determined. For the A₂ sample, the peaks of the diffraction giving planes of cementite and ferrite phases revealed by TEM analyzes were shown in Figure 9c. The peaks belonging to diffraction giving planes $(112)_\theta$, $(021)_\theta$, $(103)_\theta$ and $(122)_\theta$ of cementite phase were observed for both A and B samples. At the same time, the peaks belonging to diffraction giving planes $(100)_\epsilon$ and $(110)_\epsilon$ of the ϵ phase (h.c.p.) observed in the TEM images were also given for the A₂ sample. For the B₂ sample, the peaks of diffraction giving planes $(110)_\alpha$, $(200)_\alpha$ of the b.c.c. structure belonging to the ferrite phase and the peak of diffraction giving plane $(100)_\epsilon$ of the h.c.p. structure belonging to the martensite phase were given. In addition, the knitting parameters of these structures were calculated and given in Table 4 by using the analysis of these obtained planes.

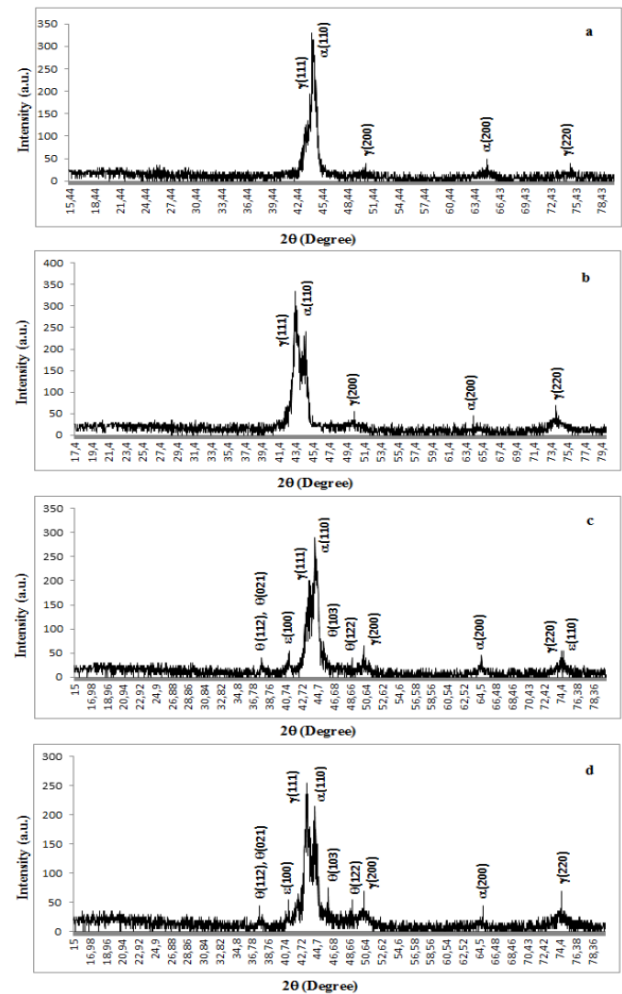


Figure 9. XRD measurements of thermally induced phase transformations (a) A₁, (b) B₁, (c) A₂, (d) B₂

Table 4. The lattice parameter of austenite and bainite, ferrite, cementite in A and B alloys

Alloys	Lattice parameters (Å°)				
	γ phase	α phase	θ phase		
	(a _γ)	(a _α)	(a _θ)	(b _θ)	(c _θ)
A ₁	3.6066	2.8818	—	—	—
B ₁	3.6222	2.8707	—	—	—
A ₂	3.6088	2.8745	4.4329	4.9507	6.6592
B ₂	3.6298	2.8743	4.4856	5.0898	6.7419

4. Conclusion

In this study, the effects of homogenization temperature on microstructure and crystallographic properties of Fe-X (wt.%) Mn-Mo-Si (X = 15.14% and 18.45%) alloys were investigated. Results obtained are given below.

1. The microstructures of the heat treated samples were revealed in SEM investigations. Bainitic-ferrite structure in A₁ sample, ferrite structure in B₁ sample, pearlite structure in A₂ and B₂ samples were observed.
2. In the TEM analyzes of the A₁ sample, it was understood that the bainite phase had crystallized in the structure b.c.c. The orientation relationship for $\gamma \rightarrow \alpha$ was obtained as

$$(\bar{1}11)_\gamma // (011)_\alpha, [101]_\gamma // [\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$$

Also, as a result of analysis of the electron diffraction pattern, it was reported that B₁ sample was crystallized as ferrite (b.c.c.) while A₂ and B₂ samples were crystallized in a cementite (orthorhombic) structure.

3. The lattice parameters belonging to microstructures of bainite, ferrite, cementite and austenite phases observed in TEM and SEM investigations were calculated by using XRD analysis results (Table 4).

Acknowledgment

This study was supported by Kırıkkale University Scientific Research Fund with Project number 2016/131.

Declaration of Ethical Code

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

References

- [1] Chowdhury, P., Canadinc, D., Sehitoglu, H. 2017. On deformation behavior of Fe-Mn based structural alloys. *Materials Science and Engineering R Reports*, 122, 1–28.
- [2] Kirindi, T., Guler, E., Dikici, M. 2007. Effects of homogenization time on the both martensitic transformations and mechanical properties of Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 433, 202–206.
- [3] Nishiyama, Z. 1978. *Martensitic Transformations*. 1st edition. Academic Press. New York, 6s.

- [4] Christian, J. W. 1975. *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*. 2nd, the first part of that edition was revised and re-published. Pergamon Press. London, 813s.
- [5] Wegst, C. W. 1986. *Stahlschlüssel*. 14th edition. Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH. Germany, 112s.
- [6] Moffatt, W. G., Pearsall, G. W., Wulff, J. 1964. *The structure and properties of materials, structure, part1*. 1st edition. John Wiley and Sons. New York, 134s.
- [7] Brophy, J.H., Rose, R.M., Wulff J. 1964. *The structure and properties of materials, thermodynamics, part2*. 1st edition. John Wiley and Sons. New York, 113s.
- [8] Smith, W. F. 1986. *Principles of Materials Science and Engineering*. 1st edition. McGraw-Hill. New York, 325s.
- [9] Askeland, D. R., Webster, P. 1990. *The Science and Engineering of Materials*. 2nd edition. Chapman and Hall. London, 430s.
- [10] Dieter, G., E. 1997. *Effects of Composition, Processing, and Structure on Properties of Irons and Steels*. *Materials Selection and Design, Vol 20*, ASM Handbook, ASM International, USA, 125s.
- [11] Bain, E. C. 1932. Factors affecting the inherent hardenability of steel. *Transactions of the American Society for Steel Treating*, 20, 385-428.
- [12] Bhadeshia, H. K. D. H., Christian, J. W. 1990. Bainite in steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 21, 767–797.
- [13] Irvine, K. J., Pickering, F. B. 1957. Low-carbon bainitic steels. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 187, 292-309.
- [14] Caballero, F. G., Bhadeshia, H. K. D. H., Mawella, K. J. A., Jones, D. G., Brown, P. 2002. Very Strong Low Temperature Bainite. *Materials Science and Technology*, 18, 279–284.
- [15] Chang, L. C. 2004. Microstructures and reaction kinetics of bainite transformation in Si-rich steels. *Materials Science and Engineering A*, 368(1-2), 175-182.
- [16] Srinivasan, G. R., Wayman, C. M. 1968. Transmission electron microscope study of the bainite transformation in iron-chromium-carbon alloys. *Acta Metallurgica*, 16(5), 609-620.
- [17] Bhadeshia, H. K. D. H., Edmonds, D. V. 1980. The mechanism of bainite formation in steels. *Acta Metallurgica*, 28(9), 1265-1273.
- [18] Greninger, A. B., Troiano, A. R. 1940. Crystallography of austenite decomposition. *Trans. AIMME*, 140, 307-336.

- [19] Tsuzaki, K., Maki, T. 1995. Some Aspects of Bainite Transformation in Fe-Based Alloys. *Journal de Physique*, 5, 61-70.
- [20] Klier, E. P. Lyman, T. 1944. The bainite reaction in hypoeutectoid steels. *Trans. AIMME*, 158, 394-422.
- [21] Bhadeshia, H. K. D. H. 2001. *Bainite in Steels*. 2nd edition. The University Press. Cambridge, London, 63s.
- [22] Zhang, M. X., Kelly, P. M. 2002. Accurate orientation relationship between ferrite and austenite in low carbon martensite and granular bainite. *Scripta Materialia*, 47, 749-755.
- [23] Bhadeshia, H. K. D. H., Edmonds, D. V. 1979. The Bainite Transformation in a silicon steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 10, 895-907.
- [24] Lee, C. H., Bhadeshia, H. K. D. H., Lee, H. C. 2003. Effect of plastic deformation on the formation of acicular ferrite. *Materials Science and Engineering A*, 360, 249-257.
- [25] Arici, G., Acarer, M., Uyaner, M. 2021. Effect of Co addition on microstructure and mechanical properties of new generation 3Cr-3W and 5Cr-3W steels. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 24(4), 974-989.
- [26] Arici, G., Acarer, M., Uyaner, M. 2019. 3 ve 5 kromlu çeliklerde tantalum ve krom ilavesinin mikroyapıya ve çentik darbe direncine etkisi. *Selçuk-Teknik Dergisi*, 18(3), 241-252.
- [27] Tan, X., Xu, Y., Yang, X., Liu, Z., Wu, D. 2014. Effect of partitioning procedure on microstructure and mechanical properties of a hot-rolled directly quenched and partitioned steel. *Materials Science and Engineering A*, 594, 149-160.
- [28] Tan, X., Xu, Y., Yang, X., Wu, D. 2014. Microstructure properties relationship in a onestep quenched and partitioned steel. *Materials Science and Engineering A*, 589, 101-111.
- [29] Mijovilovich, A., Goncalves Vieira, A., Paniago, R., Pfannes, H. D., Mendonc Gonzalez, B. 2000. Mössbauer study of the retained austenitic phase in multiphase steels. *Materials Science and Engineering A*, 283, 65-69.
- [30] Xing, X. L., Zhou, Y. F., Yang, Y. L., Gao, S. Y., Ren, X. J., Yang, Q. X. 2015. Surface modification of low-carbon nano-crystallite bainite via laser remelting and following isothermal transformation. *Applied Surface Science*, 353, 184-188.
- [31] Batz, W., Mead, H. W., Birchenall, C. E. 1952. Diffusion of Silicon in Iron. *Journal of Metals*, 4(10), 1070.
- [32] Weber, E. R. 1983. Transition metals in silicon. *Applied Physics A*, 30(1), 1-22.
- [33] Maalekian, M. 2007. The effects of alloying elements on steels. https://online.tugraz.at/tug_online/voe_main2.getvolltext?pCurrPk=32837 (Erişim Tarihi: 18.02.2021).
- [34] Aksoy, M., Kuzucu, V., Korkut, M. H. 1997. The influence of strong carbide-forming elements and homogenization on the wear resistance of ferritic stainless steel. *Wear*, 211, 265-270.
- [35] Kuzucu, V., Aksoy, M., Korkut, M. H. 1998. The effect of strong carbide-forming elements such as Mo, Ti, V and Nb on the microstructure of ferritic stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 82, 165-171.
- [36] Barford, J., Owen, W. S. 1962. The effect of austenite grain size and temperature on the rate of bainite transformation. *Metal Science and Heat Treatment*, 4, 359-360.
- [37] Umemoto, M., Horiuchi, K., Tamura, I. 1982. Transformation Kinetics of Bainite during Isothermal Holding and Continuous Cooling. *Tetsu-to-Hagane*, 68, 461-470.
- [38] Graham, L. W., Axon, H. J. 1959. The Effect of Austenitising Treatments on Formation of Lower Bainite in a Plain Carbon Steel. *The Journal of the Iron and Steel Institute*, 191, 361-365.
- [39] Gao, G., Zhang, H., Tan, Z., Liu, W., Bai, B. 2013. A carbide-free bainite/martensite/austenite triplex steel with enhanced mechanical properties treated by a novel quenching-partitioning-tempering process. *Materials Science and Engineering A*, 559, 165-169.
- [40] Kral, M. V., Spanos, G. 1999. Three-dimensional analysis of proeutectoid cementite precipitates. *Acta Materialia*, 47(2), 711-724.
- [41] Kral, M. V., Spanos, G. 2003. Crystallography of grain boundary cementite dendrites. *Acta Materialia*, 51, 301-311.
- [42] Mangan, M. A., Kral, M. V., Spanos, G. 1999. Correlation between the crystallography and morphology of proeutectoid widmanstätten cementite precipitates. *Acta Materialia*, 47(17), 4263-4274.
- [43] Al-Abbasi, F. M. 2010. Micromechanical modeling of ferrite-pearlite steels. *Materials Science and Engineering A*, 527, 6904-6916.
- [44] Wang, J., Van der Wolk, P., Van der Zwaag, S. 2000. On the influence of alloying elements on the bainite reaction in low alloy steels during continuous cooling. *Journal of Materials Science*, 35, 4393-4404.

- [45] Chen, H., Zhu, K., Zhao, L., Van der Zwaag, S. 2013. Analysis of transformation stasis during the isothermal bainitic ferrite formation in Fe-C-Mn and Fe-C-Mn-Si alloys. *Acta Materialia*, 61, 5458-5468.
- [46] Chen, H., Borgenstam, A., Odqvist, J., Zuazo, Goune, M., Agren, J., Zwaag, S. 2013. Application of interrupted cooling experiments to study the mechanism of bainitic ferrite formation in steels. *Acta Materialia*, 61, 4512-4523.
- [47] Palmer, T. A., Elmer, J. W., Babu, S. S. 2004. Observations of ferrite/austenite transformations in the heat affected zone of 2205 duplex stainless steel spot welds using time resolved X-ray diffraction. *Materials Science and Engineering A*, 374, 307-321.
- [48] Yuan, F., Bian, X., Jiang, P., Yang, M., Wu, X. 2015. Dynamic shear response and evolution mechanisms of adiabatic shear band in an ultrafine-grained austenite-ferrite duplex steel. *Mechanics of Materials*, 89, 47-58.
- [49] Colvin, F.H. 2007. *The working of steel annealing, heat treating and hardening of carbon and alloy steel*. 2nd Edition. McGraw-Hill Book Company. New York, 22s.
- [50] Goune, M., Danoix, F., Agren, J., Brechet, Y., Hutchinson, C.R., Miltzer, M., Purdy, G., Van der Zwaag, S., Zurob, H. 2015. Overview of the current issues in austenite to ferrite transformation and the role of migrating interfaces therein for low alloyed steels. *Materials Science and Engineering R Reports*, 92, 1-38.
- [51] Miyamoto, G., Karube, Y., Tadashi Furuhashi, T. 2016. Formation of grain boundary ferrite in eutectoid and hypereutectoid pearlitic steels. *Acta Materialia*, 103, 370-381.
- [52] Shimizu, K., Kawabe, N. 2001. Size dependence of delamination of high-carbon steel wire. *ISIJ International*, 41, 183-191.
- [53] Oki, Y., Ibaraki, N., Ochiai, K., Minamida, T., Makii, K. 2000. Microstructure influence on ultra high tensile steel cord filament delamination. *R&D Kobe Steel Engineering Reports*, 50, 37-41.
- [54] Larn, R. H., Yang, J. R. 2000. The effect of compressive deformation of austenite on the bainitic ferrite transformation in Fe-Mn-Si-C steels. *Materials Science and Engineering A*, 278, 278-291.
- [55] Caballero, F. G., Miller, M. K., Garcia-Mateo, C., Cornide, J. 2013. New experimental evidence of the diffusionless transformation nature of bainite. *Journal of Alloys and Compounds*, 577, 626-630.
- [56] Hulme-Smith, C. N., Lonardelli, I., Dippel, A. C., Bhadeshia, H.K.D.H. 2013. Experimental evidence for non-cubic bainitic ferrite. *Scripta Materialia*, 69, 409-412.
- [57] Caballero, F. G., Miller, M. K., Garcia-Mateo, C., Capdevila, C., Babu, S. S. 2008. Redistribution of alloying elements during tempering of a nanocrystalline steel. *Acta Materialia*, 56, 188-199.
- [58] Morito, S., Tanaka, H., Konishi, R., Furuhashi, T., Maki T. 2003. The morphology and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys. *Acta Materialia*, 51, 1789-1799.
- [59] Kitahara, H., Ueki, R., Tsuji, N., Minamino, Y. 2006. Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel. *Acta Materialia*, 54, 1279-1288.
- [60] Furuhashi, T., Kawata, H., Morito, S., Miyamoto, G., Maki T. 2008. Variant selection in grain boundary nucleation of upper bainite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39, 1003-1013.
- [61] Lambert-Perlade, A., Gourgues, A. F., Pineau, A. 2004. Austenite to bainite transformation in the heat-affected zone of a high strength low alloy steel. *Acta Materialia*, 52, 2337-2348.
- [62] Pereloma, E. V., Al-Harbi, F., Gazder, A. A. 2014. The crystallography of carbide-free bainites in thermo-mechanically processed low Si transformation-induced plasticity steels. *Journal of Alloys and Compounds*, 615, 96-110.
- [63] Takayama, N., Miyamoto, G., Furuhashi, T. 2012. Effects of transformation temperature on variant pairing of bainitic ferrite in low carbon steel. *Acta Materialia*, 60, 2387-2396.

Otobüs İçi Yoğunluk Oranını Dikkate Alan Bulanık Optimal Güzergah Öneri Modeli ve Çözüm Algoritması

Resmiye NASİBOĞLU¹ 

¹Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Fakültesi, Bilgisayar Bilimleri Bölümü, 35390, İzmir, Türkiye

(Alınış / Received: 09.03.2021, Kabul / Accepted: 01.06.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Bulanık modelleme,
Optimizasyon,
Algoritma,
Toplu taşıma ağı,
Optimal güzergah

Özet: Toplu taşıma araçlarının etkin şekilde kullanılması, akıllı şehir konseptine katkı sağlayacak bileşenlerden biridir. Bu bakımdan, toplu taşıma araçlarının kullanımını kolaylaştıran uygulamaların geliştirilmesi önem kazanmaktadır. Bu çalışmada, bu alanda yapılacak uygulamalara destek olabilecek bir bulanık optimal güzergah öneri modeli ve çözüm algoritması geliştirilmiştir. Bu modelin diğer çalışmalardan esas farkı otobüs içi yoğunluk oranını da dikkate alan bulanık güzergah tercih derecesinin tanımlanmasıdır. Günümüz pandemi sürecinde otobüs içi yoğunluğu dikkate alabilen modelin önemi daha da artmaktadır. Oluşturulan modelde, klasik modellerin aksine, her güzergah, bulanık tercih derecesi eşliğinde önerilmektedir. Çözüm algoritması, bulanık ceza değerleri kullanan Dijkstra benzeri bir algoritmadır. İzmir toplu taşıma ağı verileri kullanılarak yapılan simülatif deneyler yapılmıştır. Önerilen bulanık modele uygun olarak hesaplanan optimal çözümlerin, bulanıklık konsepti kullanmayan klasik yaklaşımdan tercih dereceleri daha yüksek olan çözümler ürettiği görülmüştür.

A Fuzzy Optimal Route Suggestion Model and Solution Algorithm Considering Inside Bus Occupation Rate

Keywords

Fuzzy modeling,
Optimization,
Algorithm,
Public transport network,
Optimal route

Abstract: Effective use of public transport is one of the components that will contribute to the smart city concept. In this respect, it is important to develop applications that facilitate the use of public transportation vehicles. In this study, a fuzzy optimal route suggestion model and solution algorithm has been developed that can support the applications in this field. The main difference of this model from other studies is the definition of the fuzzy route preference degree, which also takes into account the occupation density rate of the bus. In today's pandemic process, the importance of the model that can take into account the occupation density in the bus increases even more. In the created model, on the contrary of classical models, each route is suggested with fuzzy preference degree. The solution algorithm is a Dijkstra-like algorithm that uses fuzzy penalty values. Simulative experiments have been conducted using the Izmir public transport network data. It has been observed that the optimal solutions calculated in accordance with the proposed fuzzy model produce solutions with higher preference degrees than the classical approach that does not use the concept of fuzziness.

1. Giriş

Akıllı şehirler, trafik sıkışıklığı vs. gibi konular, son zamanlarda üzerine çok konuşulan konulardandır. Akıllı şehirlerde trafik kalabalığının önüne geçilmesi için etkin enstrümanlardan biri de toplu taşıma kullanımının teşvik edilmesidir. Yolcu isteklerinin karşılanmasına yönelik uygulamalar bu bakımdan önem kazanmaktadır. Bu doğrultuda, toplu taşımada

yolculuğun kolaylaşması ve etkin planlama için veri toplanması amacıyla çeşitli otomasyon sistemleri kullanılmaktadır. Otomatik sistemler şu şekilde tanımlanır: Otomatik Ücret Toplama Sistemleri (AFC), konuma dayalı Otomatik Araç Konumlama (AVL) ve sensörleri kullanarak uçağa binen ve inen yolcuların sayısını sayan Otomatik Yolcu Sayma (APC) sistemleri [1]. Büyük şehirlerin çoğunda kullanılan akıllı ücret toplama kartları aracılığıyla ücretin yanı sıra, çok

*İlgili yazar: resmiye.nasiboglu@deu.edu.tr

sayıda veri toplanmaktadır. Otomatik sistem üzerinden elde edilen veriler son 20 yılda toplu taşıma planlamasında etkin şekilde kullanılmaktadır [2]. Bagchi ve ark. [3] ilk defa İngiltere'deki iki otobüs şirketinden alınan verileri kullanarak akıllı kart verilerinin doğasını incelemiştir. Morency ve ark. [4] Gatineau, Quebec'te yolcu davranışlarını belirlemek için on aylık binış verilerini incelemiştir. Toplu taşıma modellerinin oluşturulduğu ve otomatik sistemlerdeki akıllı kartların veri kaynağı olarak kullanıldığı diğer bir çalışma da [5] çalışmasıdır.

Menşe-Variş Noktası (OD) matrisi, toplu taşıma sistemlerinin planlanması için kritik bir bilgi olan yolcu akışını belirlemektir. Nasibov ve ark. [6] çalışmasında İzmir kenti için akıllı ulaşım kartı verileri bazında OD matrisi hesaplanmışlardır. Munizaga ve Palma [7] çalışmasında, Santiago, Şili'deki büyük ulaşım ağı için hem akıllı kart hem de GPS verilerinden OD matrisini tahmin etmek için bir metodoloji sunmuştur. Barry ve ark. [8] çalışmasında, New York'ta sadece kentsel raylı sistem üzerinden binış işlemlerine dayalı analizler içeren durumu ele almıştır. Trepanier ve ark. [9] çalışmasında bir otobüse binen her bir bireyin varış yerini tahmin etmek için bir model önermiştir. Diker [10] doktora tez çalışmasında da İzmir kent akıllı kart verilerine dayalı iniş tahminlerini yapmıştır. Bu amaçla yolculuk zinciri yöntemi kullanılmıştır. Yolculuk zinciri, yolcuların sıralı hareketlerini incelemeye dayandığından, iniş bilgisini tahmin etmek için literatürde iyi bilinen bir yöntemdir. Bu çalışmada, en az transfer, en kısa yolculuk mesafesi gibi kriterlere dayalı model geliştirilmiştir.

Mobil cihazların yaygınlaşması ile birlikte optimal güzergâh öneri çalışmaları ve uygulamaları da yaygınlaşmıştır. Bu çalışmalarda yolcuların seyahat önceliklerini dikkate alarak en uygun güzergâh önerilmesi modelleri ele alınmıştır. Çalışmaların çoğunda belli menşe ve varış noktaları arasında en az sayıda duraktan geçen en kısa güzergâh, en az yolculuk zamanı, en az sayıda hat değiştirilerek transfer yapılması gibi kriterler dikkate alınmaktadır. Bazı modellerde en kısa zaman kriteri de ele alınmaktadır. Örneğin, [11-13] çalışmalarında P uzay modeli kullanılarak en az sayıda geçilen durak sayısı, en kısa yürüme mesafesi, en az transfer sayısı gibi kriterlere göre çok kriterli optimal güzergâh öneri modeli oluşturulmuştur. Wang ve ark. [14] çalışmasında Dijkstra algoritmasına dayalı duraklar arası en kısa yol belirleme problemi ele alınmıştır. Pun-Cheng ve Chan [15] çalışmasında Hong Kong kentinde ring şeklinde olan hatlar için optimizasyon problemi ele alınmıştır. Huang ve ark. [16] makalesinde Çin'in Wuhan kentinde transit yolcuların gereksinimlerini dikkate alan çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmaların ekseriyetinde kullanılan durakların veya hatların nitelik anlamında değerlendirilmesi

yapılmamaktadır. Fakat, Nasibov ve ark. [17] çalışmasında toplu taşımacılıkta optimal seyahat planlamaya bulanık bir yaklaşım önerilmiştir. Bu çalışmada binış ve iniş durakları seçildiği zaman, en uygun güzergâh önerilerini sunan bir model oluşturulmuştur. Çalışmada önerilen modelde duraklar için uygunluk kavramları tanımlanmıştır. Her durak fiziksel mesafe anlamında yakınlık, binış-iniş yoğunluğu ve hatların yoğun olarak geçmesi gibi bakış açılarından değerlendirilmiştir. Değerlendirmeler bulanık mantık yaklaşımıyla derecelendirilerek gerçekleştirilmiştir. Tüm bu bulanık derecelerden durak için genel bir uygunluk derecesi hesaplanmıştır ve güzergâh planlaması, durak uygunlukları dikkate alınarak yapılmıştır.

Önceki çalışmalarda genel olarak, güzergâh planlamasında belli duraklar arasında hattın olup olmadığı esas alınmaktadır, yani hatlar uygunluk açısından sadece 0/1 mantığıyla ele alınıyorlar. Fakat, günümüzde bulaşıcı pandemi salgınının etkin olduğu bir dönemde, hatlardaki otobüs içi doluluk oranlarının dikkate alınması kritik olarak öne çıkan faktörlerden biri haline gelmiştir. Dolayısıyla belli bir güzergâh planlamasında bu faktörün dikkate alınması çok önemlidir. Bu çalışmada, güzergâh planlamada öngörülen otobüs içi doluluk oranlarına göre belli bir derecelendirme oluşturulmaktadır ve bu yaklaşım en uygun güzergâh planlamasında dikkate alınmaktadır. Otobüs içi doluluk oranlarının hesaplanmasında Diker [10] çalışmasında ele alınan teknikler kullanılmaktadır. Söz konusu çalışmada, akıllı kart kullanımıyla kayıt altına alınan binış bilgileri analiz edilerek her hat için durak bazlı otobüs içi yoğunluğun hesaplanması yapılabilmektedir. Doluluk oranı bilgisi yolcunun güzergâh seçiminde dikkate aldığı önemli bir bilgidir. Bu makalede ise, en uygun güzergâh planının oluşturulması zamanı yolcunun karar verme stratejisi, yolculuk süresince otobüs içi en yüksek yoğunluk derecesi olarak dikkate alınmaktadır.

Makalenin devamında, 2. Bölümde iniş duraklarının tahmin edilmesinde kullanılan seyahat zinciri yöntemi ve neticede otobüs içi bulanık yoğunluk derecesinin hesaplanması yöntemi verilmiştir. Devamında, olası bağlantı, olası bulanık bağlantı gibi kavramlar hakkında bilgiler ve bulanık güzergâh tercih derecesi kavramı verilmiş, bu kriterin yanı sıra en az geçilen durak sayısı, en az hat transfer sayısı gibi kriterlere dayanan çok kriterli bulanık optimal güzergâh öneri modeli tanımlanmıştır. Önerilen modelin çözümü için geliştirilen bulanık ceza fonksiyonu kullanan Dijkstra benzeri bir algoritma verilmiştir. 3. Bölümde, İzmir toplu taşıma ağının verileri kullanılarak hesaplama denemeleri yapılmış ve önerilen model ve algoritmanın avantajları ve dezavantajları değerlendirilmiştir. Sonuç ve Tartışma bölümünde, çalışmanın esas sonuçları belirtilmiş, ileriye yönelik çalışmalar hakkında ipuçları verilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Otobüs İçi Yoğunluğun Tahmin Edilmesi

Toplu taşımada genel olarak ücret toplama amaçlı kullanılan akıllı kartlarla her binış esnasında ücret toplanmanın yanı sıra, akıllı kartın ID'si, binışın zamanı, binış yapılan durak, binış yapılan hat, binış yapılan otobüs bilgileri de toplanmaktadır. Genellikle bu bilgiler gün sonunda sunucuya yüklenmektedir. Yapılan analizler anlık olmayıp, gün sonu bilgilerine dayalı hesaplanabilmektedir. Nasibov ve ark. [6] ve Diker [10] çalışmalarında İzmir BB ESHOT Genel Müdürlüğü verilerine göre yolculuk zinciri yöntemi kullanılarak iniş tahminleri yapılmıştır. Bu çalışmada ise, binış ve iniş bilgileri kullanılarak her hatta yer alan sefer bazı ortalama otobüs içi yoğunluk bilgileri hesaplanmaktadır. Bu bilgiler saat bazında veya günün belli periyotlarında ortalama değerler olarak hesaplanabilmektedir. Açık ki, akıllı kart aracılığıyla yapılan binış bilgileri anlık olarak sunucuya iletilebilseydi, bu analizler anlık otobüs içi yoğunluk olarak da hesaplanabilirdi. Bu, teknik olarak yapılabilir, ama çok maliyetlidir. Bu bakımdan, veriler anlık değil, gün sonu olarak sunucuya yüklenmektedir ve yapılan analizler de uygun olarak günlük gecikmeyle yapılabilmektedir.

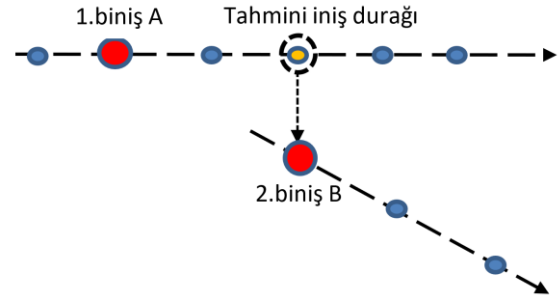
Seyahat zinciri yöntemi, sadece binış bilgileri bulunan akıllı kart verilerinden iniş bilgilerinin tahmin edilmesi için kullanılan yöntemdir. Currie ve Delbosc [18] çalışmasında Avustralya'nın Melbourne kentinde seyahat zinciri yöntemi kullanılarak yolcu davranışları analiz edilmiştir. Seyahat zinciri yöntemi genel olarak aşağıdaki varsayımlara dayanmaktadır:

- İniş durağı, binış hattı üzerindedir;
- İniş durağı binış durağından sonra olmalıdır;
- İniş durağı, a) ve b) koşullarını sağlayan duraklar kümesinden olan ve bir sonraki binış durağına en yakın olan duraktır.

Yukarıdaki varsayımlarda güzergahtaki en son binışten sonraki iniş durağının tahmin edilmesinde zorluklar yaşanmaktadır. Bu durumda iniş durağı olarak hat üzerindeki en son durak atanabilir. Daha detaylı yaklaşımlarda ise iniş durağı, hat üzerindeki durakların binış-iniş istatistikleri dikkate alınarak tahmin edilebilir. İlk binış A durağı ve ikinci binış B durağı olduğu durumda, seyahat zinciri yöntemiyle ilk binışten sonraki tahmin olunan iniş durağı şematik olarak Şekil 1'de yansıtılmıştır.

Yukarıda belirtildiği gibi, akıllı kart aracılığıyla her binış için; binış zamanı, binış durağı, binış hattı, binış otobüs numarası gibi bilgiler kaydedilmektedir. Bu bilgilerden her hat üzerindeki belirli otobüse hangi durakta kaç kişi bindiği çıkarılabilir. Öte yandan, seyahat zinciri tekniği kullanılarak her kişinin hangi durakta indiği de tahmin edilebilir. Dolayısıyla her durakta her otobüse kaç kişinin bindiği ve indiği

bilgisi, buradan da bindi-indi farkına göre otobüs içi yoğunluk çıkarılabilir.



Şekil 1. Seyahat zinciri yöntemiyle iniş durağının tahmin edilmesi.

$b_i, i = 1, \dots, n$, ile belli hat üzerindeki belli otobüse i . duraktaki binış sayısı olarak işaretlensin. Açık ki bu bilgi, akıllı kart verilerinden basit bir SQL sorgusuyla alınabilir. Ayrıca, aynı otobüsten aynı duraktaki iniş sayısı $a_i, i = 1, \dots, n$, olsun. Bu durumda, hat üzerindeki i . duraktan kalkış sonrası otobüs içi yolcu sayısı p_i , aşağıdaki şekilde hesaplanabilir:

$$p_i = \sum_{k=1}^{k \leq i} (b_k - a_k), i = 1, \dots, n, \quad (1)$$

$$a_1 = 0 \quad (2)$$

$$b_n = 0 \quad (3)$$

(2) ile (3) denklemleri, sırasıyla hat üzerindeki ilk durakta inişin ve son durakta binışin olmadığını göstermektedirler.

2.2. Yoğunluğa Göre Hat Tercih Derecesi ve Olası Bulanık Bağlantı

Rota planlamasına yönelik harita kullanan uygulamalarda bir duraktan diğerine yürüyerek geçiş zamanı iniş ve binış durakları arası uzaklıklar veya ilk binış ve son iniş duraklarından belli gereken menş ve hedef konumlarına olan uzaklıklar önem arz etmektedir. Bu durumda, harita üzerinde belli enlem ve boylam koordinatlarıyla verilmiş iki $X(\varphi_1, \lambda_1)$ ve $Y(\varphi_2, \lambda_2)$ noktaları arasında uzaklık haversine formülüne göre hesaplanabilir:

$$d(X, Y) = 2 \cdot R \cdot \sin^{-1} \left(\left[\sin^2 \left(\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{2} \right) + \cos \varphi_1 \cdot \cos \varphi_2 \cdot \sin^2 \left(\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{2} \right) \right]^{0.5} \right) \quad (4)$$

Burada, R , Yerkürenin yarıçapıdır ($R = 6367450$ m).

Sonraki modellememizde yardımcı olacak bazı tanımları verelim. Tüm duraklar kümesini S ve tüm hatlar kümesini L olarak işaretleyelim. Bu durumda her bir $l \in L$ hattı, onun geçtiği $s \in S$ duraklarının sıralı dizisi şeklinde verilebilir. Bunu hat-durak ilişkisi şeklinde aşağıdaki gibi tanımlayabiliriz:

$$LS(l, s) = \begin{cases} i, & s \text{ durağı, } l \text{ hattının üzerindeki } i. \text{ duraktır,} \\ 0, & s \text{ durağı, } l \text{ hattının üzerinde değildir.} \end{cases} \quad (5)$$

Belli bir l hattının geçtiği duraklar kümesi,

$$S(l) = \{s: LS(l, s) \geq 1\} \quad (6)$$

olarak işaretlensin. Aşağıdaki koşulları sağlayan bir (s_b, l, s_a) üçlüsü, s_b biniş durağı ile l hattı kullanarak s_a iniş durağı arasında olası bir bağlantıdır:

$$s_b \in S(l) \quad (7)$$

$$s_a \in S(l) \quad (8)$$

$$LS(l, s_b) < LS(l, s_a) \quad (9)$$

Diğer yazılışla, bir (s_b, r, s_a) üçlüsü aşağıdaki koşulları sağlamaktadır:

$$LS(l, s_b) \geq 1 \quad (10)$$

$$LS(l, s_b) < LS(l, s_a) \quad (11)$$

(s_b, l, s_a) üçlüsünün bir olası bağlantı olması koşuluyla, l hattı üzerindeki s_b ile s_a durakları arasındaki duraklar kümesini $S(s_b, l, s_a)$ olarak işaretlenecektir.

l hattı üzerindeki s durağından hareket eden bir otobüsün doluluk oranını, diğer deyişe otobüs içi bulanık yoğunluk derecesini $\mu(l; s)$ olarak gösterilsin. Bu bulanıklık derecesi, otobüs içindeki yolcu sayısının bu otobüs tipi için yol verilen maksimum yolcu sayısına oranı şeklinde hesaplanabilir, yani:

$$\mu(l; s) = \begin{cases} \frac{p_i}{p_{max}}, & \text{if } p_i \leq p_{max}, \\ 1, & \text{d. d.} \end{cases} \quad (12)$$

Burada p_i , i . duraktan harekete başlarken otobüs içi yolcu sayısı, p_{max} ise bu otobüs modeli için yol verilen maksimum yolcu sayısıdır.

Yolculuk zamanı bir yolcunun otobüse bindiği s_b durağı ile iniş yaptığı s_a durağı arasında farklı otobüs içi yoğunluk derecelerine maruz kalmaktadır. Değerlendirmelerde kullanılmak üzere bu farklı derecelerin ortalaması, maksimumu, minimumu vs. gibi toparlanmış (aggregated) değerler ele alınabilir. Örneğin, s_b ile s_a durakları arasındaki l hattı boyunca toparlanmış otobüs içi bulanık yoğunluk derecesi aşağıdaki şekilde hesaplanabilir:

$$\mu^{Yoğ}(s_b, l, s_a) = \max_{s \in S(s_b, l, s_a)} \mu(l; s) \quad (13)$$

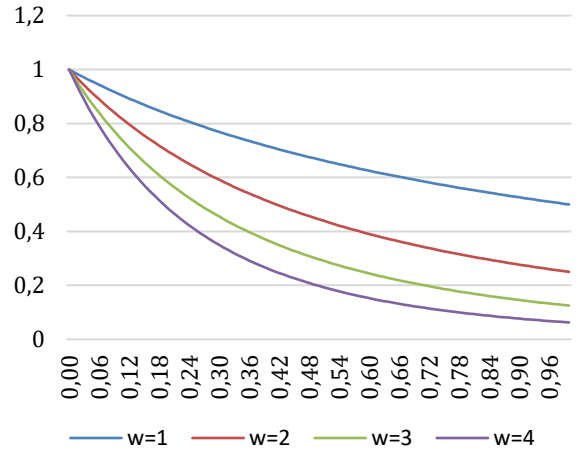
Burada $S(s_b, l, s_a)$, l hattı üzerindeki s_b ile s_a durakları arasındaki duraklar kümesidir ve (10) ve (11) koşullarını sağlamaktadır.

Belli bir olası bağlantıda otobüs içi yoğunluk derecesi dikkate alınır, yolcu tercihi bakımından bulanık hat tercih derecesi oluşabilmektedir. Bulanık olası bağlantı kavramı, belli bir olası bağlantının klasik 0/1 mantığıyla değil, bulanık hat tercih derecesiyle gerçekleştiğini kabul etmektedir. Açıktır ki, yolcu hat tercih derecesi otobüs içi yoğunluk derecesi ile ters orantılıdır. Örneğin, belli bir (s_b, l, s_a) olası bağlantısının bulanık hat tercih derecesi en basit şekilde aşağıdaki gibi belirlenebilir:

$$\mu^{Hat}(s_b, l, s_a) = 1 - \mu^{Yoğ}(s_b, l, s_a) \quad (14)$$

(14) formülünden görüldüğü üzere, otobüsün tam dolu olduğu durumda (s_b, l, s_a) olası bağlantısının bulanık hat tercih derecesi 0 olacaktır, dolayısıyla bu durum kesinlikle çözüm uzayında yer almayacaktır. Fakat gerçek hayatta bazı yolcu bu durumu da tercih edebilir. Bu bakımdan bu durumu da tercih derecesinin 0'dan büyük belli bir değer almasını sağlamak adına (14) formülü yerine aşağıdaki gibi parametrik bir formül kullanılması daha makul olabilir:

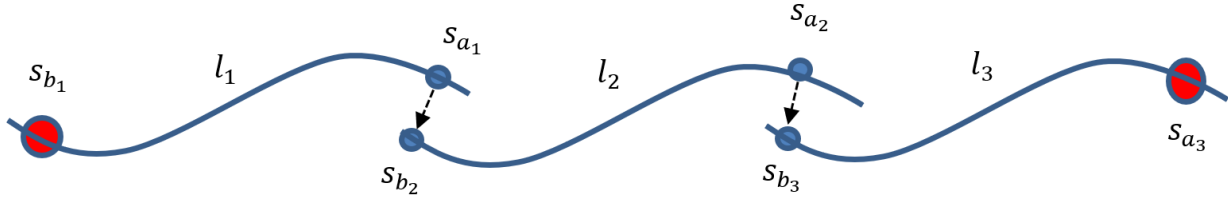
$$\mu^{Hat}(s_b, l, s_a) = \frac{1}{(1 + \mu^{Yoğ}(s_b, l, s_a))^w} \quad (15)$$



Şekil 2. Bulanık hat tercih derecesinin otobüs içi yoğunluk oranına bağlı parametrik şekilde belirlenmesi.

(15) formülündeki $w > 1$ parametresine çeşitli değerler vermekle tam dolu otobüs için de bulanık hat tercih derecesinin 0'dan büyük bir değer olması garanti edilebilir (Şekil 2).

$s_1, s_2 \in S$ her hangi iki durak olsun. s_1 durağına göre s_2 durağının bulanık komşuluk ilişkisi $\mu_{s_1}(s_2) \in [0, 1]$ üyelik fonksiyonu aracılığıyla tanımlanabilir. Nasibov ve ark. [17] çalışmasında bu ilişkinin, duraklar arası mesafe, durak güvenlik derecesi, duraktan geçen hatların yoğunluğu gibi kriterler dikkate alınarak hesaplanması yöntemlerine değinilmiştir. Bazı durumlarda bu üyelik fonksiyonunun (16) formülünde belirtildiği gibi belli bir γ -seviye kümesine göre tanımlanmış kesin ilişki olan hali kullanılabilir:



Şekil 3. İki transfer içeren olası bir güzergah örneği.

$$\mu_{s_1}^{\gamma}(s_2) = \begin{cases} 1, & \text{if } \mu_{s_1}(s_2) \geq \gamma \\ 0, & \text{d. d.} \end{cases} \quad (16)$$

Belli bir yürüme mesafesi yarıçapında tüm durakların tercih dereceleri aynı kabul edildiği durumlarda duraklar arası (16) ilişkisi tercih edilmelidir.

Belli bir s_0 başlangıç durağından s_D bitiş durağına giden m sayıda olası bağlantı içeren olası bir güzergâhı aşağıdaki gibi işaret edilecektir:

$$\pi_{s_0, s_D} = \langle (s_{b_1}, l_1, s_{a_1}), (s_{b_2}, l_2, s_{a_2}), \dots, (s_{b_m}, l_m, s_{a_m}) \rangle \quad (17)$$

Açıktır ki, bu güzergahın tercih edilebilir olması için aşağıdaki koşulların sağlanması gerekecektir:

$$s_{b_1} = s_0; \quad (18)$$

$$s_{a_m} = s_D; \quad (19)$$

$$\mu^{line}(s_{b_t}, l_t, s_{a_t}) > 0, t = 1, \dots, m, \quad (20)$$

$$\mu_{s_{a_{t-1}}}(s_{b_t}) > 0, t = 2, \dots, m. \quad (21)$$

Yukarıdaki (21) formülündeki $\mu_{s_{a_{t-1}}}(s_{b_t})$, $t = 2, \dots, m$, gösterimi, güzergahtaki $(t-1)$ numaralı olası bağlantının son durağı $s_{a_{t-1}}$ ile bir sonraki olası bağlantının ilk durağı olan s_{b_t} aralarında yürüme mesafesinin olduğunu göstermektedir. (18) eşitliği, rotanın başlangıç durağının s_0 menşe durağına, benzer şekilde (19) eşitliği ise rotanın son durağının s_D hedef durağına eşit olduğunu göstermektedir. Açıktır ki, m sayıda olası bağlantıdan oluşan π_{s_0, s_D} güzergâhındaki hat transfer sayısı $(m-1)$ 'e eşit olacaktır. Şekil 3'te, üç adet olası bağlantıdan oluşan bir olası güzergah örneği verilmiştir.

Yukarıdaki (17) formülüyle tanımladığımız olası güzergahın bulanık tercih derecesi, onu oluşturan olası bağlantıların tercih derecelerinin minimumu olarak (22) formülünde belirtilen şekilde tanımlanabilir:

$$\mu(\pi_{s_0, s_D}) = \left[\bigwedge_{t=1}^m \mu^{Hat}(s_{b_t}, l_t, s_{a_t}) \right] \quad (22)$$

2.3. Optimal Güzergah Öneri Modeli ve Çözüm Algoritması

En kısa mesafe, en az transfer sayısı, en kısa yürüme mesafesi gibi farklı kriterlerle optimal güzergah öneri

modelleri çeşitli çalışmalarda ele alınmıştır [11-16]. Bu çalışmaların hepsinde durak yürüme mesafeleri ve hat bağlantıları sadece klasik 0/1 mantığına dayanmaktadır. Güzergah için bulanık tercih derecesinin oluşturulması modeli ilk kes Nasibov ve ark. tarafından [17] çalışmasında önerilmiştir. Fakat [17] çalışmasında güzergahın bulanık tercih derecesi sadece transfer durakları arasındaki bulanık ilişki kullanılarak oluşturulmaktadır. Bu çalışmada ise önerilen (22) formülünde ise güzergah tercih derecesi, otobüs içi yoğunluğa dayalı olarak oluşturulmaktadır. Bu bakımdan yolcuya önerilen güzergah sadece durak yakınlıklarını değil, yolculuk yapılacak otobüslerin iç doluluk oranlarını dikkate almaktadır. Özellikle günümüz pandemi sürecinde bu göstergenin çok önemli olduğu açıktır.

Güzergahın tercihinde önemli olan diğer bir gösterge de güzergahın uzunluğudur. Olası bir π_{s_0, s_D} güzergâhında yolun toplam uzunluğu, geçtiği durakların toplam sayısı olarak aşağıdaki şekilde gösterilir:

$$|\pi_{s_0, s_D}| = \sum_{t=1}^m |(s_{b_t}, l_t, s_{a_t})|, \quad (23)$$

Burada $|(s_{b_t}, l_t, s_{a_t})|$ gösterimi, bir l_t hatında s_{b_t} biniş durağından s_{a_t} iniş durağına kadar otobüsün geçtiği durakların sayısını gösteriyor. π_{s_0, s_D} güzergahının toplam uzunluğu, güzergahın ana niteliği olarak ele alınabilir. Ayrıca, $(m-1)$ 'e eşit olan hatlar arası transfer sayısı güzergahın bir başka önemli özelliği olarak ele alınabilir.

Böylelikle, belirli s_0 durağından s_D durağına giden optimal güzergahı bulmak amacıyla oluşturulan çok kriterli optimal güzergah öneri problemi aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

$$\mu(\pi_{s_0, s_D}) \rightarrow \max \quad (24)$$

$$|\pi_{s_X, s_Y}| = \sum_{t=1}^m |(s_{b_t}, l_t, s_{a_t})| \rightarrow \min, \quad (25)$$

$$m \rightarrow \min, \quad (26)$$

s.t.:

$$s_{b_1} = s_0 \quad (27)$$

$$s_{a_m} = s_D \quad (28)$$

$$LS(l_t, s_{b_t}) \geq 1, t = 1, \dots, m, \quad (29)$$

$$LS(r_t, s_{a_t}) > LS(r_t, s_{b_t}), t = 1, \dots, m, \quad (30)$$

$$s_{b_t}, s_{a_t} \in S, t = 1, \dots, m, \quad (31)$$

$$l_t \in L, t = 1, \dots, m. \quad (32)$$

Yukarıdaki (24) kriteri güzergahın olabildiğince yüksek tercih derecesinin olmasını, (25) kriteri, olası yollar arasından mümkün olduğunca en kısa güzergahın seçilmesini, (26) kriteri ise güzergah boyunca transfer sayısını en aza indirmeyi sağlayacaktır. Böylece, (24)-(26) amaç kriterleri ile tanımlanan problem, çok kriterli karar verme problemidir. Bu durumda problemin çözüm uzayı Pareto optimal çözümlerinden oluşacaktır. (24)-(32) probleminin karar değişkenleri (31) formülünde belirtilmiş duraklar ve (32) formülünde belirtilmiş hatlardır. Böylece problemin çözümü, her bir olası bağlantı için $S \times L \times S$ şeklinde kesikli kartezyen çarpım uzayında aranacaktır. Genel çözüm ise, güzergahtaki toplam m olası bağlantı sayısı olmak üzere, $m \times S \times L \times S$ uzayında olacaktır.

```

function Algoritma(s,t,L,W,M,D):
  "bakılmamış" listesi oluştur;
  lines[],cost[],path[], fuzzyDegree[] dizileri
  oluştur;
  Graphtaki her bir düğüm için:
  cost[v] ← INFINITY
  path[v] ← UNDEFINED
  fuzzyDegree[v] ← MaxInt
  v düğümünü "bakılmamış" litesine ekle;
  cost[s] ← 0
  "bakılmamış" listesi boş olmadığı sürece:
  u ← "bakılmamış" listesinde cost[v] değeri
  en az olan düğüm;
  u düğümünü "bakılmamış" listesinden çıkar;
  u düğümünün her bir v komşusu için:
  comDegree,fuzzyPenalty,commonLines ←
  FuzzyPenalty(cur,adj,lines[u],L,W,M,D)
  alt ← cost[u] + W[u,v] + fuzzyPenalty
  if alt < cost[v]:
    cost[v] ← alt
    fuzzyDegree[adj] ←
      min(fuzzyDegree[cur],
        comDegree)
    path[v] ← path[v] + u
  return fuzzyDegree[],cost[],path[]

```

Şekil 4. Bulanık ceza fonksiyonu kullanan Dijkstra algoritmasının kabakodu.

Optimal güzergah öneri modeli olarak, en kısa yol ve en az transfer problemi [11-13] çalışmalarında ele alınmıştır. Problemin çözümü için Dijkstra benzeri algoritmalar önerilmiştir. Ayrıca, literatürde Dijkstra algoritmasına yönelik bazı bulanık yaklaşımlar da vardır. Kang [19] çalışmasında, graftaki kenarların uzunlukları bulanık aralıklar olarak kabul edilir ve bu probleme bir çözüm algoritması verilir. Deng ve ark.

[20] çalışmasında, düğümler arasındaki kenarların uzunlukları üçgen veya yamuk bulanık sayılar şeklinde ele alınmıştır. Söz konusu çalışmada, bulanık sayıların dereceli ortalama entegre temsili kavramı, bulanık uzunluktaki kenarlarda toplama ve karşılaştırma işlemlerini gerçekleştirmek için kullanmıştır. Bu nedenle, Dijkstra algoritması, bulanık uzunluklu kenarlara sahip en kısa yolu bulacak şekilde genişletilmiştir. Fakat, [19] ve [20] çalışmalarından farklı olarak, bu çalışmada ek kriter olarak bulanık derecelendirme kriteri olan (24) kriteri eklenerek yeni bir bulanık optimizasyon problemi önerilmektedir. Önerilen bulanık çok kriterli modelin çözümü için, bulanık ceza fonksiyonu kullanan yeni bir bulanık Dijkstra benzeri algoritma kullanılmaktadır. Algoritmanın kabakodu Şekil 4'te verilmiştir. Algoritmada, bulanık ceza değerlerinin hesaplanması için çağrılan BulanıkCeza() fonksiyonunun kabakodu Şekil 5'de verilmiştir.

```

function BulanıkCeza(cur, adj,
  curLines,L,W,M,D):
  walkPenalty ← CONST1
  transPenalty ← CONST2
  adjLines ← L[cur,adj]
  adjDegree ← max{M[cur,adj][l]: l in adjLines}
  walkDegree ← 1
  "commonLines" listesi oluştur;
  penalty ← 0
  comDegree ← 1
  if curLines boş değilse:
    if adjLines boş ise:
      penalty ← walkPenalty
      comDegree ← walkDegree
    else:
      commonLines ← adjLines
      penalty ← transPenalty
      comDegree ← adjDegree
    else:
      if adjLines boş ise:
        penalty ← walkPenalty
        comDegree ← walkDegree
      else:
        "curLines" listesindeki her bir hat için:
        if "adjLines" bu hattı içeriyorsa:
          hattı "commonLines" listesine ekle;
        if commonLines boş ise:
          commonLines ← adjLines
          penalty ← transPenalty
          comDegree ← max{M[cur,adj][l]:
            l ∈ commonLines}
        if commonLines boş ise:
          fuzzyPenalty = penalty
        else:
          fuzzyPenalty = penalty + (1 -
            comDegree)
        return comDegree, fuzzyPenalty,
        commonLines

```

Şekil 5. BulanıkCeza() fonksiyonunun kabakodu.

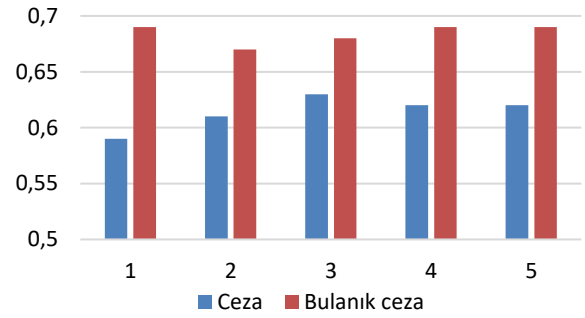
3. Bulgular

Bu çalışmada, İzmir şehir içi toplu taşıma ağının verileri kullanılarak hesaplama denemeleri yapılmıştır. İzmir'de toplu taşımadan sorumlu idare, İzmir BB ESHOT Genel Müdürlüğüdür. ESHOT, İzmir şehir merkezine ve İzmir Büyükşehir Belediyesi sınırları içindeki çevre yaşam birimlerine hizmet vermektedir. İzmir toplu taşıma ağı, 6475 durağı ve 574 gidiş-dönüş hattı ile dünyadaki gelişmiş toplu taşıma ağına sahip şehirler arasında yer almaktadır. İzmir otobüs filosu 1396 otobüsle günde ortalama 13.884 sefer yapmaktadır [21]. İzmir'de otobüs, metro, tramvay ve feribot dahil olmak üzere çeşitli toplu taşıma araçları kullanılmaktadır. 1999 yılından beri, İzmir'de tüm toplu taşıma araçlarına biniş için akıllı kartlar kullanılmaktadır. Akıllı kartlarla günde yaklaşık 1,5 milyon işlem gerçekleştiriliyor. Akıllı kart verileri, kentsel toplu taşıma ağını analiz etmek ve optimum planlama için çok önemli bir veri kaynağıdır.

Gerçek biniş verileri dikkate alınarak otobüs içi yoğunluk oranlarını belirlemek için kullanılan yöntemler bölüm 2.1'de açıklanmıştır. Ancak, hesaplama deneylerinde önerilen modelin ve çözüm algoritmasının performansını değerlendirmek için otobüs içi yoğunluğa bağlı hat tercih dereceleri [0,5, 1,0] arasında üretilmiş rastgele gerçek sayılar olarak ele alınmıştır. Hesaplamalar i7, 2.5 GHz, 8GB RAM, 256 GB SSD özellikli dizüstü bilgisayarda Python 3 dilinde yazılmış uygulama ile yapılmıştır.

Önerilen bulanık modelin çözüm algoritmasıyla, İzmir toplu ulaşım ağından rasgele seçilen 100 çift durak arasında bulunan optimal rota sonuçları Tablo 1'de

verilmiştir. Tablo 1'de gösterilen y_{Ceza} ve tr_{Ceza} değerleri, uygun olarak, duraklar arasında tekrar yürüme ve hat değiştirilmesinde kullanılan ceza değerleridir. Tablonun satırları, sırasıyla ceza fonksiyonu kullanan bulanık kriterler model ve bulanık kriter kullanan yeni modele karşılık gelen satırlardır. Ayrıca, her model için farklı y_{Ceza} ve tr_{Ceza} değerleri için üretilen yolların ortalama tercih dereceleri Şekil 6'da verilmiştir. Tablo 1 ve Şekil 6'dan görülebileceği gibi, aynı ceza değerleri kullanıldığı durumlarda, araçla gidilen ortalama mesafe ve ortalama hat transfer sayıları yaklaşık olarak aynı olmasına karşın, önerilen bulanık modelin çözümü olarak üretilen yolların ortalama tercih dereceleri daha yüksektir (tablodaki koyu değerler). Görüldüğü üzere, önerilen modelin çözümü olarak yaklaşık %11,5 daha yüksek tercih dereceli yollar üretilmiştir. Buna karşılık, bulanık modelin çözümü için ortalama %2,2 daha fazla bilgisayar zamanı harcanmıştır. Gerçek değeri 0,5 saniyenin altında olan bu zaman gecikmesi, modelin pratik kullanımını fazla etkilemeyeceği açıktır.



Şekil 6. Rotaların ortalama tercih dereceleri.

Tablo 1. Rastgele oluşturulmuş 100 başlangıç-hedef durak çifti için hesaplanan optimal rotaların ortalama göstergeleri.

Model	Araçla ortalama mesafe (km)	Ortalama transfer sayısı	Yolun ortalama tercih derecesi	Ortalama çalışma süresi (saniye)
Ceza kullanımı (wPenalty=1, trPenalty=1)	38,22	10,11	0,61	5,92
Bulanık model (wPenalty=1, trPenalty=1)	38,42	9,09	0,67	6,04
Ceza kullanımı (wPenalty=3, trPenalty=3)	38,33	6,35	0,63	5,72
Bulanık model (wPenalty=3, trPenalty=3)	38,15	6,35	0,68	6,07
Ceza kullanımı (wPenalty=5, trPenalty=5)	38,26	5,80	0,62	5,72
Bulanık model (wPenalty=5, trPenalty=5)	38,25	5,80	0,69	6,24
Ceza kullanımı (wPenalty=10, trPenalty=10)	38,76	5,27	0,62	5,80
Bulanık model (wPenalty=10, trPenalty=10)	38,77	5,27	0,69	6,13

4. Tartışma ve Sonuç

Şehir içi toplu taşımacılığının yaygınlaştırılması gittikçe zorlaşan şehir içi trafik sorununa önemli derecede çözüm sağlayabilecek bir etkidir. Bunun için toplu taşıma araçlarının kullanımını kolaylaştıran uygulamaların olması önem kazanmaktadır. Bu çalışmada, bu alanda yapılacak uygulamalara destek olabilecek bir optimal güzergah öneri modeli ve çözüm algoritması önerildi. Önerilen modelde, olası optimal güzergâhın oluşturulmasında otobüs içi yoğunluğa dayanan bulanık tercih derecesi dikkate alınarak hat tercih kriteri geliştirildi. Özellikle bulaşıcı pandemi sürecinde otobüs içi yoğunluğun önem arz ettiği bir dönemde önerilen bu gibi yolculuk planlaması önemlidir. Oluşturulan modelde, klasik modellerin aksine, her güzergah kendi bulanık tercih derecesi eşliğinde kullanıcıya önerilmektedir. İzmir toplu taşıma ağı verilerine dayanan simülasyon denemelerinde, önerilen modelin ve çözüm algoritmasının, klasik yaklaşımla kıyaslandığında daha yüksek tercih derecesi olan çözümler üretebildiği gösterildi.

Önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, bu çalışmanın esas amacı toplu taşımada yolculuk için güzergah öneri problemine, otobüs içi bulanık yoğunluk derecesini de dikkate ala bilen bulanık bir bakış açısı getirerek, uygun matematik model ve çözüm algoritması oluşturmaktır. İlerde, şehir içi toplu taşıma kullanıcılarının çeşitli diğer bakış açılarını yansıtan bulanık en iyi güzergah modellerinin ve çözüm algoritmalarının oluşturulması yönünde çalışmaların yapılması düşünülmektedir.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Wilson, N.H., Zhao, J., Rahbee, A., The potential impact of automated data collection systems on urban public transportation planning. ss 75-99. Wilson, N.H., Nuzzolo, A., ed. 2009. Schedule-based modeling of transportation networks, Springer.
- [2] Pelletier, M.P., Trepanier, M., Morency, C. 2011. Smart card data use in public transit: A literature review. Transportation Research Part C, 19, 557-568.
- [3] Bagchi, M., White, P.R. 2005. The potential of public transport smartcard data. Transport Policy, 12, 464-474.

- [4] Morency, C., Trepanier, M., Agard, B. 2006. Analyzing the variability of transit users' behaviour with smart card data. Proceedings of the IEEE ITSC, Toronto, Ontario, Canada, 17-20 September, 44-49.
- [5] Ceder, A. 2007. Public transit planning and operation: theory, modelling and practice. Oxford, Butterworth-Heinemann, 626s.
- [6] Nasibov, E.N., Kuvvetli, U., Ozkilkic, M., Eliiyi, U. 2012. Origin-Destination Matrix Generation Using Smart Card Data: Case Study for Izmir. IV International Conference "Problems of Cybernetics and Informatics" (PCI'2012), Sep 12-14, Baku, Azerbaijan, v.1, 188-191.
- [7] Munizaga, M.A., Palma, C. 2012. Estimation of a disaggregate multimodal public transport origin-destination matrix from passive smartcard data from Santiago, Chile. Transportation Research Part C, 24, 9-18.
- [8] Barry, J., Newhouser, R., Rahbee, A., Sayeda, S. 2002. Origin and destination estimation in New York City with automated fare system data. Transportation Research Record, 1817, 183-187.
- [9] Trepanier, M., Tranchant, N., Chapleau, R. 2007. Individual trip destination estimation in a transit smart card automated fare collection system. Journal of Intelligent Transportation Systems, 11(1), 1-14.
- [10] Diker, A. 2015. Usage of fuzzy logic based data mining methods in analysis of public transportation data. Dokuz Eylul University, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ph.D. Thesis, 29s.
- [11] Bozyigit, A., Nasiboglu, E., Utku, S. 2018. Public Transport Route Recommender Regarding Multiple Factors. 3rd International Conference on Computer Science and Engineering (UBMK-18), Sarajevo, 20-23 September, 12-16.
- [12] Bozyigit, A., Alankus, G., Nasibov, E. 2018. A Public Transport Route Recommender Minimizing the Number of Transfers. Sigma J Eng & Nat Sci, 9(4), 437-446.
- [13] Bozyigit, A., Alankus, G., Nasiboğlu, E. 2017. Public transport route planning: Modified dijkstra's algorithm. International Conference on Computer Science and Engineering (UBMK-17), 5-8 October, Antalya, 502-505.
- [14] Wang, H., Hu, M., Xiao, W. 2010. A new public transportation data model and shortest-path algorithms. 2nd International Asia Conference on Informatics in Control Automation and Robotics (CAR 2010), 6-7 March, Wuhan, China, v. 1, 456-459.
- [15] Pun-Cheng, L. S. C., Chan, A. W. F. 2016. Optimal route computation for circular public transport

- routes with differential fare structure. *Travel Behaviour and Society*, 3, 71-77.
- [16] Huang, Z., Li, J., Liu, X. 2009. Information Needs of Urban Transit Travelers—The Case of Wuhan China. ICCTP 2009: Critical Issues in Transportation Systems Planning Development and Management, 5-9 August, Harbin, China, 1-7.
- [17] Nasibov, E., Diker, A., Nasibov, E. 2016. A multi criteria route planning model based on fuzzy preference degrees of stops. *Applied Soft Computing*, 49, 13-26.
- [18] Currie, G., Delbosc, A. 2011. Exploring the trip chaining behaviour of public transport users in Melbourne. *Transport Policy*, 18(1), 204-210.
- [19] Deng, Y., Chen, Y., Zhang, Y., Mahadevan, S. 2012. Fuzzy Dijkstra algorithm for shortest path problem under uncertain environment. *Applied Soft Computing*, 12, 1231-1237.
- [20] Kang, J.G. 2013. The Minmax Regret Shortest Path Problem with Interval Arc Lengths. *International Journal of Control and Automation*, 6(5), 171-180.
- [21] ESHOT resmi web sayfası. 2020. <https://www.eshot.gov.tr/> (Erişim tarihi: 16.11.2020).

Bozçay Havzası Su Kalitesi Özelliklerinin Belirlenmesi ve Çevresel Baskılar Açısından Değerlendirilmesi

Selma AYZAN^{*1} , Nail ERDOĞAN² 

^{1,2}TUBITAK Marmara Research Center, Environment and Cleaner Production Institute, 414470, Kocaeli, Türkiye

(Alınış / Received: 19.03.2021, Kabul / Accepted: 11.05.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Bozçay Havzası,
Coğrafi bilgi sistemleri,
Fiziko-kimyasal,
Parametreler,
Biyolojik parametreler,
Su kalitesi

Özet: Bu çalışmada, Burdur Gölü kapalı havzasının yıllık akışının yaklaşık %63'ünü sağlayan Bozçay'ın yüzeysel su kalitesinin belirlenmesi ve çevresel baskılar açısından değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Yüzeysel su kalitesi fiziko-kimyasal ve biyolojik parametreler açısından analiz edilmiş ve ilgili yönetmelikler ve standartlar kapsamında değerlendirilmiştir. Bu amaçla Bozçay üzerinde seçilen üç istasyon, Nisan 2014-Aralık 2014 dönemlerinde izlenmiş ve mevsimsel su kalitesi değişimleri incelenmiştir. Çalışma kapsamında yapılan izleme sonuçları Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği (10.08.2016, RG: 29797) Ek 5, Tablo 2.'de yer alan konvansiyonel parametreler üzerinden değerlendirilmiştir. Seçilen istasyonlarda, pH, sıcaklık (T), elektriksel iletkenlik (Eİ), çözünmüş oksijen (ÇO), nitrat azotu (NO₃-N), toplam azot (TN), fosfat fosforu (PO₄-P), toplam fosfor (TP), toplam organik karbon (TOK), çözünmüş madde (ÇM) ve askıda katı madde (AKM) parametreleri analiz edilmiştir. Fiziko-kimyasal parametre ölçüm sonuçlarına göre IST-I'de ÇO ve TP parametreleri açısından III. Kalite sınıfı olarak belirlenirken, IST-II ve IST-III'te yalnızca iletkenlik parametresi açısından II. su kalitesi olarak belirlenmiştir. Fiziko-kimyasal parametre sonuçları, biyolojik izleme sonuçları ile karşılaştırılmış, söz konusu her üç istasyon da BMWP indeksine göre orta derecede ve çok kirlenmiş su kalitesine sahip olduğu görülmüştür.

Water Quality Assessment and Determination of Environmental Pressures on Bozçay Basin

Keywords

Bozçay Basin,
Geographic information
system,
Physico-chemical,
Parameters,
Biological parameters,
Water quality

Abstract: The object of this study is to determine the surface water quality of the Bozçay, which provides approximately 63% of the annual flow rate, and to evaluate it in terms of environmental pressures. Surface water quality was assessed in terms of physico-chemical and biological parameters and evaluated within the framework of the applicable regulations and standards. Three stations in the Bozçay were selected for this purpose and monitored during the period from April 2014 to December 2014. The monitoring results of the study have been evaluated over the conventional parameters in Table 2 of Annex 5 of the Surface Water Quality Regulation (10.08.2016, OG: 29797). pH, temperature (T), electrical conductivity (EC), dissolved oxygen (DO), nitrate nitrogen (NO₃-N), total nitrogen (TN), phosphate phosphorus (PO₄-P), total phosphorus (TP), total organic carbon (TOC), dissolved matter (DM) and suspended solids (SS) parameters were analyzed. According to the results at IST-I, water quality was determined as III. class in terms of DO and TP parameters, at IST-II and IST-III water quality was determined as II.class in terms of conductivity. The results of the parameters were correlated with the results of the biological monitoring at stations, and the BMWP index showed that the water quality was moderate and/or heavily polluted.

1. Giriş

Nüfusun hızla artması ve buna bağlı olarak tarımsal uygulamalar, endüstrileşme ve teknolojik gelişimler

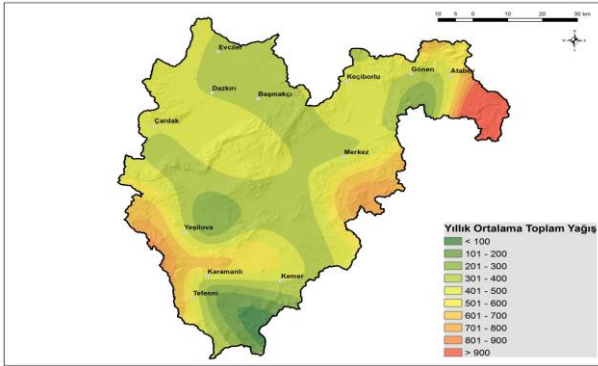
gibi nedenlerle su ihtiyacı gün be gün artmakta su kaynakları ise zamanla azalmaktadır. Ayrıca su kaynaklarındaki kirlilik ve kaynak eksiliği problemleri giderek daha büyük sorunlar

*İlgili yazar: selma.ayaz@tubitak.gov.tr

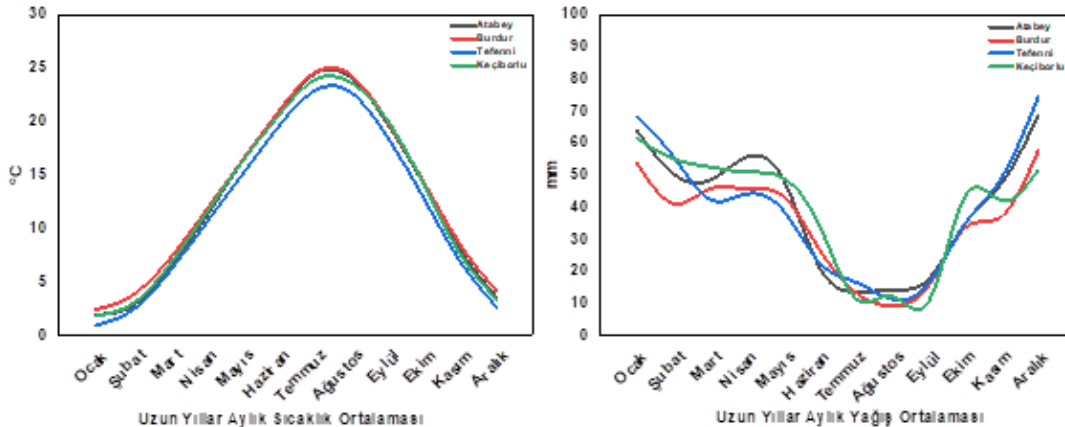
ev sahipliği yapmasından dolayı statüsünün korunması da son derece önemli bir konudur [9]. Göl ekosisteminin iyileşmesi bölgedeki yağışa, gölü besleyen nehirlerle, ekosisteme dâhil olan canlılara ve fiziko-kimyasal faktörlere bağlıdır [10]. Önemli endemik türlerin yaşadığı ve göçmen kuşların uğrak yeri olarak uluslararası RAMSAR alanı olarak korunmaya alınan Burdur Gölü güneybatıdan giriş yapan Bozçay ile birlikte birkaç dereceyle beslenmektedir [11].

Güneyde bulunan Rahat Dağı'ndaki kaynaklardan başlayıp daha sonra Karamanlı Çayı ile karışıp, Kemer İlçesi'nin kuzeybatısından kuzeye doğru akmakta ve üzerine kurulan Karaçal Barajı'nı geçtikten sonra Burdur Gölü'ne dökülmektedir [26]. Bozçay'ın yıllık ortalama akım miktarı $62,94 \text{ hm}^3$ uzunluğu ise $85,4 \text{ km}$ 'dir [31]. Bozçay genel olarak karstik kaynaklardan beslenmektedir. Üzerinde inşa edilen Karaçal Barajı 2009 yılı sonbaharında su tutmaya başlamıştır. Yaklaşık 5.000 ha alanın sulamasını sağlayan Baraj Burdur Gölü seviyesinde belirgin bir düşüşe sebep olmuştur [12].

Bozçay Havzası'nın iklimi Akdeniz iklimi ile Karasal iklim arasında geçiş özeliği taşımaktadır. Yaz mevsimleri sıcak ve kurak, kış mevsimleri ise oldukça soğuk geçmektedir. Ortalama yağış miktarı 1971-2000 yılları meteoroloji verilerine göre $508,7 \text{ mm}$ 'dir [29].



Şekil 2. Burdur havzası yıllık ortalama toplam yağış haritası



Şekil 3. Burdur havzası uzun yıllar sıcaklık ve yağış ortalamaları

Burdur Merkez ilçesi ve Karamanlı ilçesi Bozçay Havzası içerisinde yer almaktadır. Havza, alan olarak Burdur Havzası'nın %25'ini oluşturmaktadır. Havzada yer alan Burdur Merkez ilçesi nüfusu 111.984, Karamanlı ilçesi nüfusu ise 7.982 kişidir [25]. Bozçay Havzası, yaklaşık 120.000 kişilik havza nüfusu ile Burdur Havzası'nın nüfus olarak %45'ini oluşturmaktadır.

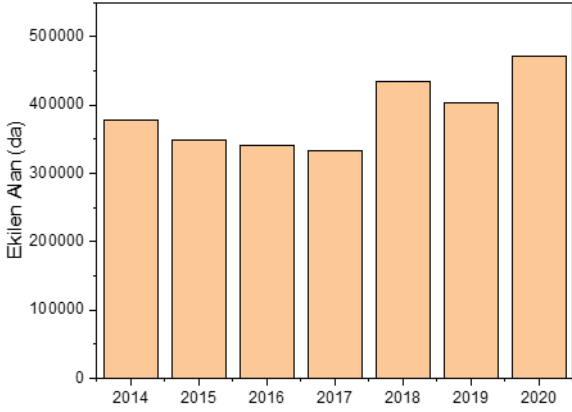
Meteoroloji istasyonlarında sıcaklık ve yağış ölçümlerinin değerlendirilmesi için uzun yıllar meteorolojik veriler temin edilmiştir ve istasyonların ortalama 50 yıllık veri seti kullanılmıştır. Burdur Havzası'nda yer alan istasyonlardan alınan verilere göre yıllık ortalama sıcaklık değerlerinin 10°C civarında olduğu görülmektedir. Ortalama sıcaklıklar bakımından hiçbir ayın ortalaması 0°C 'nin altına düşmemiştir. Havza sıcaklık bakımından Akdeniz ikliminden daha soğuktur. En yüksek sıcaklıklar temmuz ve ağustos aylarında, en düşük sıcaklıklar ise ocak aylarında görülmektedir. Sıcaklık bakımından istasyonlar arasında belirgin farklar olmadığı görülmüştür [30].

Ekim ayında başlayan Akdeniz'den gelen cephesel yağışlar nisan ayına kadar devam etmekte aralık ayında ise maksimum seviyeye çıkmaktadır. Bu miktar Akdeniz Bölgesi'nde bulunan istasyonlara göre çok düşüktür. Bunun nedeni, denizlerden gelen yağmur bulutlarının, havzayı güneyden çevreleyen dağları geçerek Anadolu'nun içlerine doğru gitmesidir. İlkbahar ve yaz aylarında ise bölgede konvektif yağışlar görülmektedir [34].

2.1. Baskılar

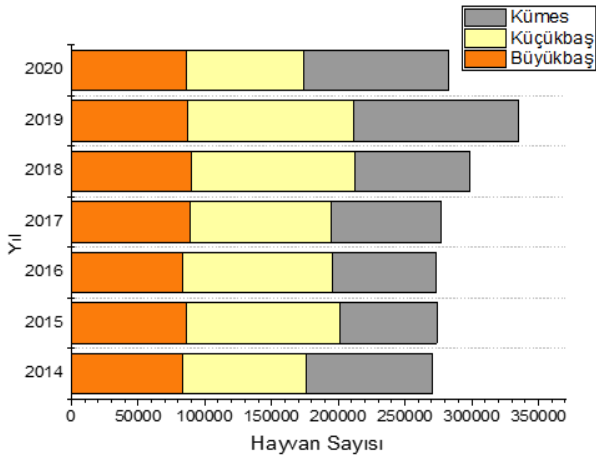
Havzadaki baskılar noktasal (kentsel ve endüstriyel) kaynaklı ve yayılı kaynaklı baskılar olarak incelenmiştir. Noktasal baskı olarak IST-I istasyonunun yer aldığı su kütlesinde Tefenni (10.697 kişi) ve Karamanlı (7.982 kişi) ilçelerinin kentsel deşarjları ve IST-III istasyonunun bulunduğu su kütlesinde ise Kemer ilçesi kentsel doğrudan deşarjları bulunmaktadır. Bozçay Havzası içerisinde önemli bir endüstriyel tesis bulunmamaktadır. Yayılı

kaynaklı baskılar ile ilgili veriler incelendiğinde; havzada yapılan tarımsal faaliyetler değerlendirildiğinde bölgede genel olarak tahıl üretimi yapılmaktadır ve tahıl üretimi tarım alanlarının %85'ini oluşturmaktadır. Havzadaki en önemli baskı unsurlarından biri olan tarımsal faaliyetler Şekil 4'te görüldüğü üzere son üç yılda artış göstermektedir.

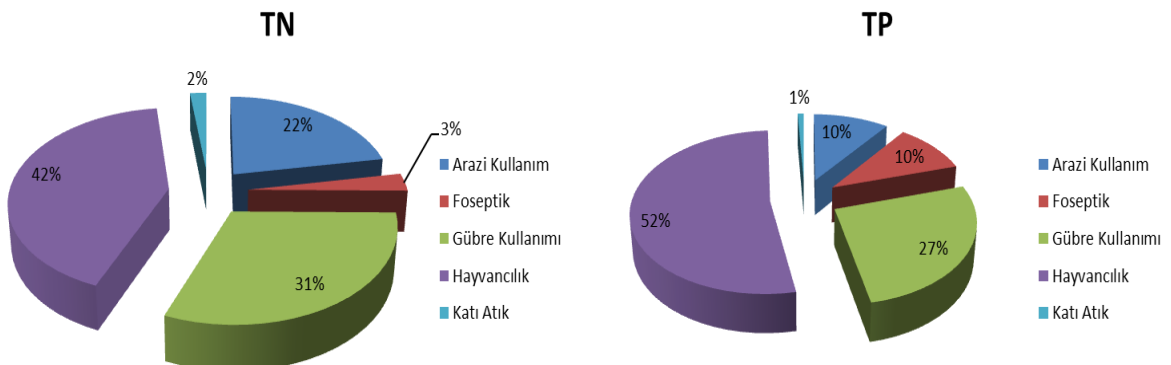


Şekil 4. Havzadaki ekilen tarım alanı [25]

TÜİK verilerine göre 2014 -2020 yılları arasında bölgede yetiştirilen büyükbaş, küçükbaş ve kümes hayvanı yetiştiriciliği sayıları Şekil 5'te verilmiştir. Hayvancılık faaliyetleri yıllara bağlı olarak çok fazla bir değişim göstermemiş olsa da en önemli baskı unsurlarından biri olarak belirlenmiştir.



Şekil 5. 2014-2020 hayvan sayıları [25]



Şekil 6. Bozçay havzası yayılı TN ve TP yükleri

Bozçay Havzası noktasal ve yayılı kirlilik yükleri [13]'de verilen yöntem kullanılarak hesaplanmıştır. Bölgede noktasal kirliliğin tek kaynağı kentsel değerlar olup çalışma alanındaki toplam TN yükünün sadece %2'sini ve TP yükünün ise %7'sini oluşturmaktadır.

Yapılan hesaplamalar neticesinde, havzada en önemli baskının yayılı kaynaklı baskılar olduğu söylenebilir. Bölgedeki yayılı kaynaklı toplam azot yükünün %42'sini hayvancılık ve %31'ini tarımsal faaliyetler oluştururken, toplam fosfor yükünün %52'si hayvancılık ve %27'si tarımsal faaliyetler oluşturmaktadır. En önemli yayılı baskı unsurları, tarım ve hayvancılık faaliyetleri olarak belirlenmiştir (Şekil 6).

Tarımsal faaliyetlerin yanı sıra son yıllarda Karamanlı ve Burdur Merkez ilçesinde madencilik faaliyetleri de baskı unsuru olarak yer almakta ve kirliliğe sebep olmaktadır. 2017 yılında Burdur ilinde ilçelerin ruhsat defterlerine göre Maden İşletme sayılarının en çok olduğu bölgeler, 108 müessese ile Burdur Merkez (%26,3) ve 46 müessese ile Karamanlı (%11,2) ilçeleridir. Bu ilçelerdeki madencilik faaliyetleri ildeki faaliyetlerin %37,5'ini oluşturmaktadır. Söz konusu ilçelerdeki işletmeler ağırlıklı olarak mermer ocak ve işleme ile krom maden ocağı ve cevher zenginleştirme işletme ruhsatlarıdır [32]. Kontrolsüz şekilde yürütölen mermercilik faaliyetleri çevresel açıdan olumsuz etkilere neden olmaktadır. Madencilik faaliyetlerinden ötürü hem yüzey hem de yeraltı suları etkilenmektedir [14]. Ayrıca mermercilik faaliyetleri bölgenin ekolojik yapısını değiştirmekte, bitki çeşitliliğinin olumsuz etkilenmesine ve habitatta yaşayan canlılar için tehlikeye de sebep olmaktadır [15].

2.3. İzleme çalışmaları

Bozçay üzerinde belirlenmiş olan 3 adet istasyonda 2014 yılında 4 defa (mevsimsel) fiziko-kimyasal parametrelerin izlenmesi ve bir defa (yaz döneminde) seçilen biyolojik parametrelerin izleme çalışması gerçekleştirilmiştir [24]. İzleme yapılan istasyon bilgileri Tablo 1'de verilmektedir. Biyolojik izleme çalışması kapsamında nehir kalitesini

değerlendirmek üzere biyolojik parametre olarak makroomurgasızlar analiz edilerek değerlendirilmiştir.

Tablo 1. Bozçay örnek alınan istasyonlar

İstasyon kodu	Adı	Enlem*	Boylam*
IST-I	Sarı Dere	29°51' 49.800" E	37°19' 57.300" N
IST-II	Bozçay	29°57' 19.100" E	37°20' 35.500" N
IST-III	Bozçay	30° 4' 31.400" E	37°30' 52.200" N

2.4. Fiziko-kimyasal parametreler

Çalışmada; fiziko-kimyasal parametrelerden pH, sıcaklık, ÇO, TOK, AKM, TN, TP, PO₄-P, NH₃-N, NO₂-N ve NH₄-N parametreleri izlenmiştir. Her bir istasyondan alınan farklı hacim, koruma ve saklama koşullarında olan su örnekleri, Yer Üstü Suları, Yer Altı Suları ve Sedimentten Numune Alma ve Biyolojik Örneklem Tebliği'ne uygun olarak örneklenmiş ve muhafaza edilmiştir [35]. Tüm analizler, TÜBİTAK MAM Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü'nde ISO 17025'e göre akreditasyona sahip laboratuvarlarında analiz edilmiştir. Proje kapsamında yapılan izleme çalışmalarında, numune alımı ve analizler için izlenen yöntemler, uluslararası standart yöntemlerdir. Analizler Tablo 2'de belirtilen cihaz ve yöntemlere göre yapılmıştır.

Tablo 2. İzlenen parametreler ve kullanılan yöntemler

Parametre	Yöntem	Tespit Limiti
pH	SM 4500 H+ B	-
İletkenlik	SM 2510 B	-
Çözünmüş O ₂ (ÇO)	SM 4500 O, G	-
Amonyum azotu (NH ₄ ⁺ -N)	SM 4500-NH ₃ H	0,003 mg/L
Nitrit+Nitrat azotu (NO ₂ +NO ₃ -N)	SM 4500 NO ₃ - : I	0,003 mg/L
Toplam Kjeldahl azotu (TKN)	SM-4500 N org.	0,15 mg/L
Toplam Fosfor (TP)	SM 4500 P: H	0,008 mg/L
Fosfat Fosfor (PO ₄ -P)	SM 4500 P: H	0,008 mg/L

2.5. Biyolojik parametreler

Bölgede biyolojik izleme yöntemiyle su kalitesini ortaya çıkarmak için diğer Avrupa indeksleri ile de yüksek korelasyon gösteren ve uygulaması kolay olan

Biological Monitoring Working Party (BMWP) biyotik indeksi uygulanmıştır [16].

Tablo 3. BMWP skor aralıkları ve kategorileri

BMWP Skoru	Kategori	Sınıf
0 -10	Çok kötü su kalitesi	V
11 - 40	Kötü su kalitesi	IV
41 - 70	Orta derecede su kalitesi	III
71 - 100	İyi	II
> 100	Çok temiz	I

Bu çalışmada Bozçay'da izleme istasyonlarında tespit edilen makroomurgasızlar için BMWP sonuçları hesaplanmıştır. Her bir örnekleme noktasından prosedürlere uygun şekilde örnekleme ve teşhisleri yapılmış bireylerin BMWP skorları toplanarak hesaplanmıştır. Genelde >100 üzerinde olan değerler temiz su, <10 altında olan değerler kirli su olarak nitelendirilmekte olup BMWP skor aralıkları ve kategorileri Tablo 3.'te verilmiştir.

3. Bulgular

3.1. Fiziko-kimyasal parametrelerin değerlendirilmesi

Bu çalışmadaki değerlendirmeler, belirlenmiş olan istasyonlarda su kalite sınıfları, 4 dönem (mevsimlik) yapılan ölçümlerin aritmetik ortalama değerleri alınarak belirlenmiştir. İstasyonlara ait ölçülen fiziko-kimyasal parametrelerin analiz sonuçları Tablo 4'te verilmektedir.

Sıcaklık, su ortamında oluşan biyokimyasal reaksiyonların hızını ve gazların çözünürlüğünü özellikle oksijen miktarını etkilemesi açısından sucul yaşam için oldukça önemli bir parametredir. Ayrıca suda yaşayan canlıların yaşamsal faaliyetlerine de etki etmektedir [17]. Şekil 7(a)'da görüldüğü gibi sıcaklık parametresi mevsimsel olarak değişmektedir. En yüksek sıcaklık yaz ayı örneklemeinde 15-20 °C olarak ölçülürken en düşük sıcaklık kış ayı örneklemeinde 7-13 °C arasında ölçülmüştür.

pH sularında asidik ve bazik özelliğinin bir göstergesidir [18]. YSKY'ne göre 6-9 pH aralığına

Tablo 4. Bozçay'da ölçülen fiziko-kimyasal parametrelerin Analiz Sonuçları

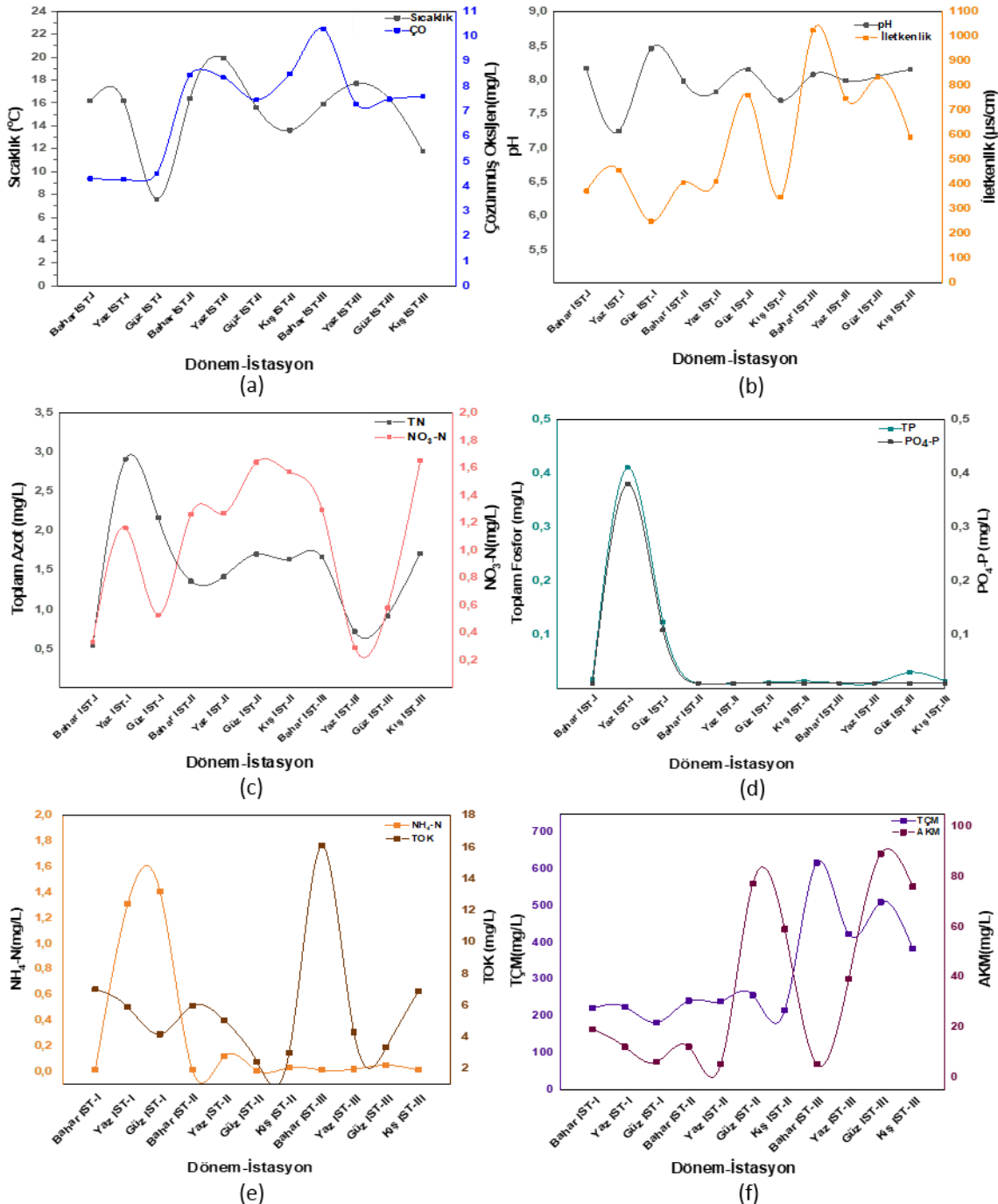
Parametre	Birim	Ölçüm Limiti	IST-I*			IST-II				IST-III			
			Bahar	Yaz	Kış	Bahar	Yaz	Güz	Kış	Bahar	Yaz	Güz	Kış
Sıcaklık	°C	--	16,20	16,20	7,60	16,40	19,90	15,60	14,00	15,90	18,00	16,00	11,80
pH	-	--	8,17	7,25	8,50	7,98	7,83	8,15	7,70	8,08	8,00	8,10	8,15
İletkenlik	µs/cm	--	374	459	251	409	414	761	348	1024	750	835	592
Çözünmüş Oksijen	mg/L	--	4,30	4,26	4,50	8,46	8,35	7,45	8,50	10,30	7,30	7,50	7,60
NH ₄ ⁺ -N	mg/L	0,01	0,02	1,31	1,40	0,01	0,12	<0,01	0,00	0,01	0,00	0,10	0,01
NO ₃ -N	mg/L	0,01	0,33	1,16	0,50	1,26	1,27	1,64	1,60	1,30	0,30	0,60	1,65
Toplam Fosfor	mg/L	0,01	0,02	0,41	0,10	<0,01	0,01	0,01	0,00	<0,01	0,00	0,00	0,01
Toplam Çözünmüş Madde	mg/L	--	221	225	182	241	240	257	215	617	423	510	383
Askıda Katı Madde	mg/L	5	19	12	6	12	5	772	59	5	39	89	76
TOK	mg/L	0,50	7,02	5,90	4,20	5,96	5,03	2,44	3,00	16,08	4,30	3,30	6,91
Toplam Azot	mg/L	0,01	0,54	2,91	2,20	1,36	1,42	1,70	1,60	1,67	0,70	0,90	1,71
PO ₄ ³⁻ -P	mg/L	0,01	<0,01	0,38	0,10	<0,01	<0,01	<0,01	0,00	<0,01	0,00	0,00	<0,01

sahip sular I. Kalite su olarak tanımlanmaktadır. İstasyonlarda anlık olarak ölçülen pH değerlerine göre tüm istasyonlar su kalitesi açısından I. kalite su için verilen değer aralığında kaldığı (7,25-8,50) ve nötr ile hafif alkali karakterde olduğu söylenebilir (Şekil 7 (b)).

Mineral maddelerin ve çözülmüş tuzların etkisi ile oluşan elektriksel iletkenlik, ölçüm yapılan istasyonlar içinde en yüksek değer IST-II İstasyonunda bahar döneminde tespit edilmiştir (1024 $\mu\text{S}/\text{cm}$). En düşük elektriksel iletkenlik değeri ise IST-I İstasyonunda kış döneminde (490 $\mu\text{S}/\text{cm}$) belirlenmiştir. İletkenlik, kirliliğin yanı sıra jeolojik

etkilere de bağlıdır [19]. İletkenlik değerlerinin yüksek değerinde çıkmasının jeolojik yapıdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü iletkenlik değerlerinde artış gözlenirken diğer parametreler I. kalite su sınıfı değerlerini ifade etmektedir. İletkenlik ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde IST-I istasyonu I. Kalite, IST-II ve IST-III istasyonu II. su kalite sınıfına girmiştir.

Çözülmüş oksijen (ÇÖ) konsantrasyonu suyun kirlenme derecesi ve organik madde konsantrasyonu hakkında bilgi vermektedir [20]. ÇÖ için IST-I istasyonunda (Sarıdere) ölçülen konsantrasyonun mevsimsel ortalaması 4,30 olup ÇÖ değerlerine göre



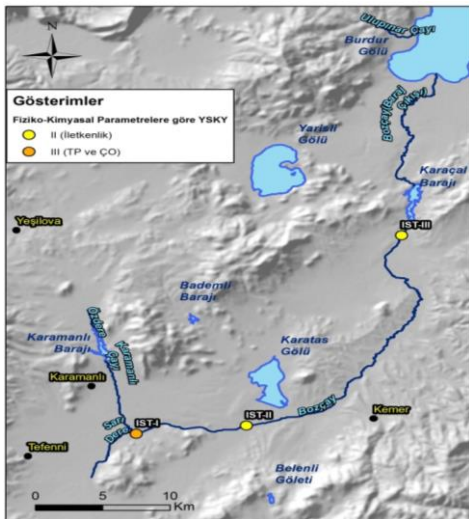
Şekil 7. Bazı parametrelerin mevsimsel izleme sonuçları (a) sıcaklık-çözünmüş oksijen, (b) iletkenlik-pH, (c) TN, $\text{NO}_3\text{-N}$, (d) TP- $\text{PO}_4\text{-P}$, (e) $\text{NH}_4\text{-N}$ -TOK, (f) TÇM-AKM

su kalitesi III. sınıf olarak belirlenmiştir. IST-II istasyonu güz döneminde II.kalite diğer dönemlerde I.kalite sınıfı olarak tespit edilmiştir. IST-III istasyonu ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde ise yaz, güz, kış dönemleri için ölçüm değerleri II. kalite seviyesinde belirlenmiştir.

Nitrat, amonyum ve organik azotlu bileşikler doğal sularda yaygın olarak bulunan azot formları olup su kalitesi hakkında bilgi vermektedir. Azotlu bileşiklerin en önemli kaynakları evsel, endüstriyel faaliyetler ile tarım ve hayvancılık faaliyetleridir. Azot birleşikleri su kirliliğinde önemli etkilere sahiptir ve ötrofikasyona etkisi oldukça fazladır [21]. Bozçay'da nitrat azotu değerlerine bakıldığında, nitrat azotu konsantrasyonları, YSKY kalite kriterleri sınır değerlerinden düşük tespit edilmiş olup nitrat azotu açısından tüm istasyonlar I. Sınıf su kalitesi olarak belirlenmiştir.

NH₄-N parametresi IST-I istasyonunda yaz ve kış dönemi örneklemelerinde 1,30-1,40 mg/L aralığında analiz edilerek bu dönemlerde III. sınıf su kalitesine sahip olduğu belirlenmiştir. IST-II ve IST-III istasyonları ise tüm dönemlerde YSKY'ne göre I. sınıf olarak tespit edilmiştir.

Fosfor, ötrofikasyona sebep olan sınırlayıcı besin maddelerinden en önemlisi olup evsel, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler sonucu su kaynaklarına ulaşmaktadır [22, 23]. Yapılan toplam fosfor ölçümlerinde IST-I noktasında yaz dönemi örneklemeinde 0,41 mg/L, güz döneminde ise 0,12 mg/L olarak ölçülmüştür. Diğer noktadaki toplam fosfor değeri 0,03 mg/L'den daha az konsantrasyonlarda bulunmuştur. Fosfor değeri yağışlı dönemlerde seyrelme faktöründen dolayı daha düşük konsantrasyonlarda analiz edilmektedir. Sonuçlar yönetmelikle karşılaştırıldığında IST-I istasyonunun fosfor açısından su kalitesinin III. sınıf, IST-II ve IST-III istasyonlarında I. sınıf olduğu belirlenmiştir.



Şekil 8. YSKY'ne göre istasyonlarda fiziko-kimyasal parametreler için kalite sınıfları

Sonuç olarak, izlemesi yapılan parametreler açısından ortalama sonuçları değerlendirildiğinde IST-I istasyonu III. kalite sınıfı, IST-II istasyonu II. kalite sınıfı ve IST-III istasyonu II. kalite sınıfı göstermektedir (Şekil 8.). IST-I istasyonunun NH₄-N, toplam fosfor ve orto fosfat fosforu açısından III.sınıf su kalitesi özellik göstermesinin sebebinin Tefenni ve Karamanlı ilçelerinin kentsel doğrudan deşarjları olabileceği düşünülmektedir.

2019 yılında yapılmış olan Burdur Nehir Havzası Yönetim Planı Projesi kapsamında izlenmiş olan istasyonlar bu çalışma konusu istasyonlar ile uyumlu olarak görülmektedir. 2019 yılında yapılan bu çalışmada, IST-I, IST-II ve IST-III için yapılan güncel analiz sonuçlarına göre fiziko-kimyasal parametreler açısından her üç istasyonda da su kalitesi II. sınıf (az kirlenmiş su) olarak belirlenmiştir [33].

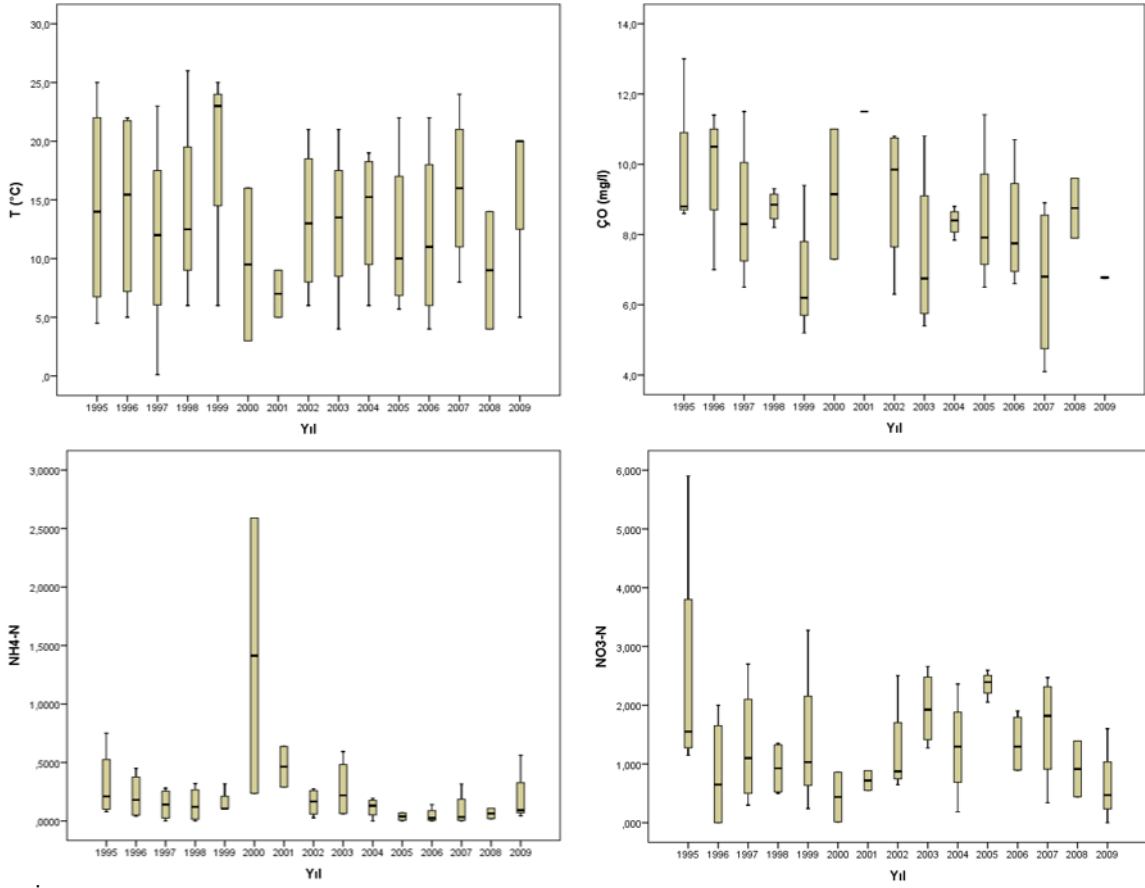
Çalışmamız kapsamında Bozçay üzerinde Karacal Barajı çıkışında bir istasyon bulunmamakta ancak Bozçay'ın Burdur Gölü'ne bağlantı noktasında Karacal Barajı sonrasındaki su kalitesinin değerlendirilmesi de önem taşımaktadır. Bu nedenle söz konusu noktada bulunan DSİ su kalitesi izleme istasyonunun 1995-2009 yılları arasındaki analiz sonuçları değerlendirilmiştir. Karacal Barajı çıkışında (Burdur Gölü'ne giriş öncesinde) yer alan istasyon için toplamda 15 yıllık DSİ izleme verisi değerlendirilmiş ve Şekil 9'da grafiklendirilmiştir.

Veriler değerlendirildiğinde sıcaklık parametresinin mevsimsel düzeylerde seyrettiği, ÇO konsantrasyonunun ise son yıllarda düşüş eğiliminde olduğu görülmüştür. 15 yıl boyunca ölçülen en yüksek ÇO değeri 11,50 mg/L olup sıcaklığında en düşük olduğu dönem olan 2001 yılında kaydedilmiştir. Özellikle yaz dönemlerinde ÇO konsantrasyonunun azaldığı ve bu parametreye göre su kalite sınıfının II. kalite olduğu belirlenmiştir.

Nitrat azotu parametresi açısından değerlendirildiğinde yalnızca 1995 yılında en yüksek konsantrasyon seviyesi olan 5,90 mg/l olarak ölçülmüş kalan 14 yıllık ölçüm verilerinde 1,30-1,40 mg/L civarlarında seyrettiği yani Nitrat azotu açısından I.sınıf su kalitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Amonyum azotu konsantrasyonu değerlendirildiğinde ise 2000 yılında 2,59 mg/L olarak ölçülmüş en yüksek değer haricinde, ortalama konsantrasyonu 0,22 mg/L olup su kütlesi II. kalite su sınıfında olduğu belirlenmiştir.

TP parametresi ise istasyonda sadece 2007 yılında 1 yıl boyunca analiz edilmiş ve bu nedenle istatistiksel olarak değerlendirilmemiştir. Dört dönem verisine göre TP konsantrasyonu 0,04-0,12 mg/L arasında ölçülmüş ve bu parametre açısından da su kalitesinin II. sınıf olduğu görülmüştür.



Şekil 9. DSİ Bozçay kalite gözlem istasyon veri değerlendirilmesi

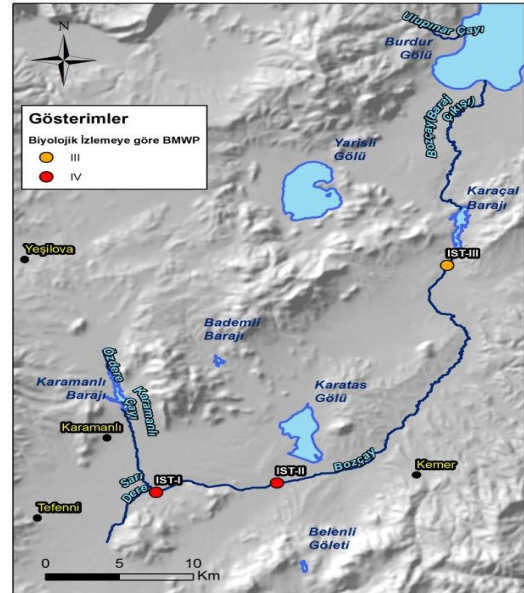
Sonuç olarak, DSİ istasyonuna ait 1993-2009 tüm mevsimsel veriler değerlendirilerek istasyonun su kalitesi amonyum azotu ve toplam fosfor açısından II. kalite su sınıfına sahip olduğu görülmüştür [27].

3.2. Biyolojik izleme sonuçlarının değerlendirilmesi

IST-I istasyonunda fiziko-kimyasal parametreler için nihai su kalite sınıfı ortalama değerler baz alınarak ÇO, TP, NH₄-N ve orto fosfat fosforu'na göre III. kalite sınıfı, İletkenlik ve NH₄-N'ye göre II. kalite ve diğer parametreler için ise I. kalite sınıfı olarak belirlenmiştir. Yaz döneminde bahar dönemine göre kirlilikte artış kaydedilmiştir (Tablo 2). Fiziko-kimyasal parametreler açısından III. kalite su sınıfı olarak belirlenmiş olan bu istasyon için biyolojik izlemede 9 takson belirlenmiş ve en baskın takson Chironomidae familyası olmuştur. Yapılan biyolojik kalite değerlendirmesine göre BMWP indeksinde IV. su kalite sınıfı olarak belirlenen istasyon orta derecede kirlenmiş akarsu bölümü yani en kirli sınıfın bir alt sınıfı olarak belirlenmiştir.

IST-II istasyonunda fiziko-kimyasal parametreler için nihai su kalite sınıfı ortalama İletkenlik parametresi ölçüm değerlerine göre II. Kalite olarak belirlenmiştir. Biyolojik izleme çalışmalarında 4 farklı takson belirlenmiş ve IST-I'de olduğu gibi en baskın takson Chironomidae familyası olmuş ve BMWP

indeksinde IV. su kalite sınıfı olan orta derecede kirlenmiş su kütlesi olarak belirlenmiştir.



Şekil 10. Biyolojik izleme çalışmaları için BMWP indeksine göre su kalite sınıfları

IST-III istasyonunda ise yine IST-II istasyonunda olduğu gibi yalnızca iletkenlik parametresi açısından II. kalite sınıfı olarak belirlenmiş, biyolojik izleme sonucu 9 farklı takson belirlenmiştir, baskın takson sınıfı Gammaridae familyası olup BMWP indeksine

göre ise III. su kalite sınıfı olduğu görülmüştür (Şekil 10).

Biyolojik parametreler açısından IST-I ve IST-II istasyonunun IV. Sınıf su kalitesi ve IST-III istasyonunun III.sınıf su kalitesi çıkmasının sebebi bu bölgede yer alan yerleşimlerin arıtılmaksızın doğrudan yapılan kentsel deşarjların su kütleleri üstünde yarattığı uzun dönemli baskı olduğu düşünölmektedir.

Burdur NHYP Projesi (2019) kapsamında yapılan biyolojik çalışmada Bozçay üzerinde aynı koordinata sahip istasyonlar kullanılmış ve su kalitesi tüm istasyonlar için makroomurgasız canlılar açısından III. sınıf (orta kalite) olarak tespit edilmiştir. Bozçay'ın Burdur Gölü'ne girmeden önce ise bir adet NHYP projesi kapsamında izlenen istasyon mevcuttur ve Burdur Gölü'ne girişi öncesi bu istasyonda yapılan biyolojik izleme sonucu su kütlelerinin III. Sınıf (zayıf kalitede) olduğu belirlenmiştir [33].

4. Tartışma ve Sonuç

Mevcut çalışma ile Burdur Gölü kapalı havzasının yıllık akışının yaklaşık %63'ünü sağlayan Bozçay Havzası'nın yüzeysel su kalitesi fiziko-kimyasal ve biyolojik parametreler açısından analiz edilmiş ve ilgili yönetmelikler ve standartlar kapsamında değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- IST-I fiziko-kimyasal parametreler açısından III. sınıf (orta kirlenmiş su), IST-II ve IST-III istasyonları ise II. sınıf (az kirlenmiş) su kalitesine sahip su kütleleri olarak tespit edilmiştir. Bozçay'da Burdur Gölü'ne dökülmeden önce DSİ tarafından izlenen istasyon verileri ile karşılaştırıldığında ise fiziko-kimyasal parametreler açısından akarsuyun benzer özellikler gösterdiği ve akarsu boyunca su kalitesi açısından büyük farklılık görümediği belirlenmiştir.
- IST-I fiziko-kimyasal parametreler açısından III. sınıf, elde edilen BMWP değerlerine göre ise IV. kalite sınıfı olarak belirlenmiş ve bu su kütleleri çok kirlenmiş su kütleleri olarak tespit edilmiştir. IST-II istasyonu fiziko-kimyasal parametreler açısından II. sınıf su kalitesine sahip su kütleleri olarak belirlenmiş fakat BMWP indeksine göre IV. kalite sınıfı olan çok kirlenmiş su kütleleri sınıfına girmiştir. IST-III istasyonu ise fiziko-kimyasal parametreler açısından IST-II'de olduğu gibi II. sınıf su kalitesine sahip olduğu tespit edilmiş fakat BMWP indeksine göre orta derecede kirlenmiş akarsu bölümünü ifade eden III. sınıf su kalitesine sahip su kütleleri olarak belirlenmiştir. Biyolojik parametreler açısından IST-I ve IST-II istasyonunun IV. Sınıf su kalitesi ve IST-III istasyonunun III.sınıf su kalitesi çıkmasının sebebi bu bölgede yer alan yerleşimlerin arıtılmaksızın doğrudan yapılan kentsel deşarjların su kütleleri

üstünde yarattığı uzun dönemli baskı olduğu düşünölmektedir.

Çalışmada sunulan sonuçlar ile Burdur Gölü kapalı havzasının yıllık akışının yaklaşık %63'ünü sağlayan Bozçay'ın yüzeysel su kalitesi değerlendirilmiş ve çevresel baskılar açısından incelenmiştir. Yapılan çalışmayla fiziko-kimyasal parametreler açısından hem mevsimsel veriler ve hem de uzun süreli veriler birlikte değerlendirilmiş, ayrıca biyolojik çalışmalar da dikkate alınarak Bozçay'ın yüzeysel su kalitesinin durumu ortaya konmuştur. Bu çalışmanın havzada çalışan ilgili araştırmacılar için bir yol haritası çizeceği umulmaktadır. Ayrıca izleme çalışmalarının sürekliliğinin esas olması, diğer taraftan da kirlenmeye neden olan unsurların karar vericiler ve uygulayıcılar tarafından bir an önce çözüme kavuşması sonucunda su kalitesinin iyi duruma ulaşması gerektiği düşünölmektedir.

Teşekkür

Mevcut çalışma, Mülga Orman ve Su İşleri Bakanlığınca desteklenen ve TÜBİTAK MAM Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü bünyesinde gerçekleştirilen Proje verilerinden türetilmiştir. Çalışmaya desteklerinden ötürü Su Yönetimi Genel Müdürlüğüne, veri temininden dolayı DSİ'ye, biyolojik çalışmalar için ilgili akademisyenlere, teknik destekleri için TÜBİTAK MAM Proje Ekibi, Laboratuvar Ekibi ve CBS Ekibine teşekkür ederiz.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Firidin, E. 2015. Su sorununun, su hakkı ve su etiği çerçevesinde değerlendirilmesi. Aksaray Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 7(2), 43-55.
- [2] Topal, M., Arslan Topal, E. I. 2015. Caro Deresi (Elazığ)' nin Fizikokimyasal Parametreler Açısından Su Kalitesinin Belirlenmesi. Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 4(1), 43-53.
- [3] Taş, B. 2006. Derbent Baraj Gölü (Samsun) su kalitesinin incelenmesi. Ekoloji, 16, 6-15.
- [4] Uyanık, S., Cebe, A. 2017. AB Su Çerçeve Direktifi Kapsamında Biyolojik Kalite Unsurları ile Su Kalitesinin izlenmesi. Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi, 2(3), 64-72.
- [5] Enis, A., Dalkıran, N., Şükran, D. 2018. Akarsuların Biyolojik Su Kalitesinin

- Belirlenmesinde Bentik Makroomurgasızların Kullanımı, İklim Değişikliği ve Çevre, 3(1), 60–67.
- [6] Sukatar, A., Yorulmaz, B., Ayaz, D., Barlas, M. 2006. Emiralem Deresi'nin (İzmir-Menemen) bazı fiziko-kimyasal ve biyolojik (Bentik Makroomurgasızlar) özelliklerinin incelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10(3), 328–333.
- [7] Çiçek, E., Birecikligil, S. 2015. Yüzeysel Sularda Su Kalitesinin Değerlendirmesi ve İzlenmesi için Biyolojik Bütünlük İndeksi: Balık İndekslerinin Kullanılması. Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 4(1), 45-56.
- [8] Yeniuyurt, C., Hemmami, M., Çağırnkaya, S., Koopmanschap E. 2011. Türkiye'nin Ramsar Alanlarında Sulak Alan Yönetim Planları Değerlendirme Raporu. Doğa Derneği, Ankara, Türkiye.
- [9] Semiz, G. D., Akşit, C. 2013. Water quality, surface area, evaporation and precipitation of Lake Burdur. Journal of Food, Agriculture and Environment, 11, 751–753.
- [10] Hepdeniz, K. 2020. Determination of Burdur Lake's areal change in upcoming years using geographic information systems and the artificial neural network method. Arabian Journal of Geosciences, 13(21), 1-8.
- [11] Yarıcı, M. A., Yağbasan, Ö. 2018. Burdur Gölleri Havzası'nın Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesinde Coğrafi Bilgi Sistemlerinin Kullanımı. TÜCAUM 30. Yıl Uluslararası Coğrafya Sempozyumu.
- [12] Ataol, M. 2010. Burdur Gölü'nde Seviye Değişimleri. Coğrafi Bilimler Dergisi, 8(1), 77-92.
- [13] Ayaz, S. Ç., Aktaş, Ö., Dağlı, S., Aydöner, C., Atasoy Aytış, E., Akça, L. 2013. Pollution loads and surface water quality in the Kızılırmak Basin, Turkey, Desalin. Desalination and Water Treatment, 51(7-9), 1533–1542.
- [14] Kaya, L. G., Yücedağ, C., Duruşkan, Ö. 2015. Burdur Gölü Havzasının Çevresel Açından İrdelenmesi. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6 (1), 6–10.
- [15] Özçelik, H., Çinbilgel, İ., Koca, A., Muca, B. 2014. Mermer Ocaklarının Burdur Florası Üzerine Etkileri. Ulusal Mermer ve Taş Ocakları Onarım Teknikleri Sempozyumu, 18–20.
- [16] Kazancı, N., Türkmen, G., Basören, Ö., Ekingen, P. 2016. TR-BMWP (Turkish-BMWP) biotic index. Review of Hydrobiology, 9(2), 147–151.
- [17] Uysal, R. A. 2011. Fırat Nehri üzerindeki barajların (Keban, Karakaya, Atatürk) bölgenin yağış ve sıcaklık değerlerine etkisi. Niğe Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 8s, Niğe.
- [18] Akın, M., Akın, G. 2007. Suyun Önemi, Türkiye'de Su Potansiyeli, Su Havzaları Ve Su Kirliliği. Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi, 2, 105–118.
- [19] Temponeras, M., Kristiansen, J., Moustaka-Gouni, M. 2000. Seasonal variation in phytoplankton composition and physical-chemical features of the shallow Lake Doirani, Macedonia, Greece. *he Trophic Spectrum Revisited*, Springer, 109–122.
- [20] Ayhan, Ü., Çoban, F., Tunç, M. S. 2008. Hazar Gölü Su Kalitesinin Fiziksel Ve İnorganikkimyasal Parametreler Açısından İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 23(1), 119-127.
- [21] Kıymaz, G. 2017. Su Kaynaklarının Kalite Modellemesi–Alaşehir Çayı Alt Havzası Akarsuları Su Kalitesi Modelleme Uygulaması. Uzmanlık Tezi, TC. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, 145s, Ankara.
- [22] Maraslioglu, F., Soylu, E. N. 2017. Relationship of epilithic diatom communities to environmental variables in Yedikır Dam Lake (Amasya, Turkey). Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 17(7), 1347–1356.
- [23] Şehnaz, Ş., Şener, E., Davraz, A., Varol, S. 2020. Hydrogeological and hydrochemical investigation in the Burdur Saline Lake Basin, southwest Turkey. Geochemistry, 80(4), 125592.
- [24] TÜBİTAK MAM, 2016. Türkiye'de Havza Bazında Hassas Alanların ve Su Kalitesi Hedeflerinin Belirlenmesi Projesi. Final Raporu, T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı.
- [25] Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK), <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/> (Erişim Tarihi: 27.02.2021).
- [26] TÜBİTAK MAM, 2010. Havza Koruma Eylem Planlarının Oluşturulması Projesi. T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı.
- [27] DSİ, 2009. Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, Kalite İzleme İstasyon Verileri.
- [28] YSKY, 2015. Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği. Resmi Gazete Sayı:29327, 1–30.
- [29] SYGM, 2015. İklim Değişikliğinin Su Kaynaklarına Etkisi Projesi. Su Yönetimi Genel Müdürlüğü, T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı.
- [30] MGM, 2019. Meteoroloji Genel Müdürlüğü, Meteoroloji İzleme Verileri.
- [31] Burdur İli Çevre Durum Raporu, 2019. Burdur İl Çevre Müdürlüğü, 33-38s, Burdur.
- [32] Burdur İl Gelişim Planı ve Gelişim Stratejileri, 2019. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi (MAKÜ) ve Batı Akdeniz Kalkınma Ajansı (BAKA), Detay Anatolia Akademik Yayıncılık.

- [33] Burdur Havzası Nehir Havzası Yönetim Planı, 2019. Stratejik Çevresel Değerlendirme Kapsam Belirleme Raporu (Taslak). Tarım ve Orman Bakanlığı, Su Yönetimi Genel Müdürlüğü.
- [34] Ölgem, K. 2010. Türkiye’de Yıllık ve Mevsimsel Yağış Değişkenliğinin Alansal Dağılımı. Ege Coğrafya Dergisi, 19, 85-95.
- [35] Anonim, 2015. Yer Üstü Suları, Yer Altı Suları ve Sedimentten Numune Alma Ve Biyolojik Örnekleme Tebliği. Resmî Gazete:29274, T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı.

Sakarya Meydan Muharebesi Savaş Alanındaki Erozyona Uğramış Siper Hatlarının Yer Radarı (GPR) Yöntemi ile Belirlenmesi

Sinan KOŞAROĞLU¹ , Züheyr KAMACI² , Özcan BEKTAŞ*³ 

^{1,3}Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeofizik Mühendisliği Bölümü, 58140, Sivas, Türkiye
^{1,2}Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeofizik Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 26.03.2021, Kabul / Accepted: 25.05.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Sakarya Meydan Muharebesi,
Siper,
Yer Radarı (GPR),
Sedimentasyon,
Uydu Görüntüsü,

Özet: Sakarya Meydan Muharebesi, hem Türk Devletinin tarihi hem de Dünyanın en uzun süreli ve en büyük meydan savaşı olması yönünden oldukça önem taşımaktadır. Bu savaşta Sakarya Nehri doğusunda 1921 yılında Türk Kuvvetleri ile Yunan Kuvvetleri savaşmışlar ve her iki taraftan da çok fazla insan hayatını kaybetmiştir. Doğa Koruma ve Milli Parklar Genel Müdürlüğü'nün 2015 yılında başlattığı kapsamlı çalışmalarla Şehit Defin Alanları ile Siper hatlarının konumları belirlenmektedir. Dönemin şartları göz önüne alındığında ve Bölgesel Jeomorfolojik yapıya uygun olarak siper hatları oluşturulmuştur. Bu hatlar imkansızlıklar ve zaman kısalığından dolayı bir çok bölgede 1-1.30 metre derinliğinde hazırlanmış boy çukuru olabilecek alanlardır. Bu çalışmada savaş esnasında kullanılan ancak savaştan sonra sedimentasyon etkisi ile kaybolmaya yüz tutmuş siper hatlarının yer radarı (GPR) yöntemi ile belirlenmesi amaçlanmıştır. Yüksek frekanslı ve Geniş Band (80-950 MHz) GPR yöntemi ile uydu görüntülerinde takip edilebilen ancak yüzeyde izi kaybolmuş siper hattı boyunca 2 ve 3 boyutlu ölçümler alınarak siper hatlarının devamlılığı ve sedimentasyon sınırları başarılı bir şekilde tespit edilmiştir.

Determination of Erosion Trench Lines in the Battlefield of the Sakarya Pitched Battle by Ground Radar (GPR) Method

Keywords

Sakarya Field Battle,
Entrenchment,
Ground Penetrating Radar
(GPR),
Sedimentation,
Satellite Image

Abstract: The Sakarya Field Battle is very important in terms of both the history of the Turkish State and the world's longest and largest pitched battle. In this war, Turkish Forces and Greek Forces fought east of the Sakarya River in 1921 and many people died from both sides. The locations of Martyr Burial Grounds and Trench lines are determined with the comprehensive studies initiated by the General Directorate of Nature Conservation and National Parks in 2015. Considering the conditions of the period and in accordance with the Regional Geomorphological structure, trench lines were created. These lines are areas that can be prepared height pit at 1-1.30 meters depth in many regions due to impossibilities and short time. In this study, it is aimed to determine the trench lines that were used during the war but disappeared with the effect of sedimentation after the war by ground radar (GPR) method. The continuity of the trench lines and the sedimentation boundaries were successfully determined by taking 2 - 3 dimensional measurements along the trench line, which can be tracked in satellite images with the high frequency and Wide Band (80-950 MHz) GPR method, but lost traces on the surface.

1. Giriş

Sakarya Meydan Muharebesi Viyana kapılarında başlayan geri çekilmenin son noktası olmuştur. Kuvayi Milliye birliklerinin göstermiş oldukları bölgesel captaki direnişler, Kütahya-Eskişehir Savaşlarından

itibaren düzenli ordu ile düşmana karşı konulması ile sonuçlanmıştır [1]. Her ne kadar düzenli ordu sistemine geçilse de Türk tarafında askeri bakımdan eksiklikler oldukça fazla idi. Bu eksikliklerin başında asker ve mühimmat sayısındaki azlık yanında ordunun geri hizmetleri de yetersiz kalmıştır. Sakarya

*İlgili yazar: obektas@cumhuriyet.edu.tr

Meydan Muharebesinde askeri bakımdan göze çarpan en temel eksiklik, savaş alanına ait haritaların sadece kroki derecesinde olmasıdır. Çanakkale Savaşlarında Osmanlı devleti askeri açıdan bütün unsurları ile savaşı kabul etmiştir ancak Sakarya Meydan Muharebesinde Türk Ordusu düzenli ordu sistemini yeni kurulma sürecindeydi.

Sakarya Meydan Muharebesi 22 gün 22 gece süren bir savaştır. Gerek süresi gerekse savaş alanı ile Dünyanın en uzun süreli ve en büyük savaş alanına sahiptir. Bu bölge Sakarya nehri boyunca Polatlı ve Haymana ilçeleri sınırlarını kapsamaktadır (Şekil 1). Savaşın geçtiği alan yaklaşık olarak 100 km uzunluğa ve 30 km derinliğe sahiptir. Bu oranda büyük bir alanda savaşmak sadece askeri sayıdan üstünlük ile sağlanamamıştır. Özellikle Türk tarafı alışlagelmiş askeri taktiklerin yanında Alan savunması yaparak Savaşta üstünlük sağlamıştır. Bu savunma stratejisinin temelinde askerin savaşı en uygun yerde siper hatları oluşturarak savunma savaşı yapması esasına dayanmaktadır [1].



Şekil 1. Sakarya Meydan Muharebesinin yapıldığı alana ait Yer Bulduru haritası

Ancak askeri açıdan üstün olan Yunan kuvvetleri cepheye birçok bölgede Türk tarafını çekilmeye zorlamıştır. Fakat özellikle Çal Dağı'ndaki muharebeler esnasında Mustafa Kemal Paşa tarafından yayınlanan bir ordu emri ile birliklere 'Hattı Müdafaa Yoktur, Sath-ı müdafaa vardır, O sath bütün vatandır' emri uyarınca birlikler savaşa en uygun arazi kesimde yeniden savunma hatları oluşturarak savaşa devam etmişlerdir. Dünya tarihinde daha önce eşine rastlanmamış olan bu savunma stratejisi neticesinde Yunan kuvvetleri yenilgi kabul ederek Eskişehir-Afyon hattına çekilmek zorunda kalmışlardır [1].

Siper, taarruz eden düşman askerlerini esas savunma hattına yaklaşmadan kayıp verdirerek durdurmayı amaçlayan ve belirli bir düzende kazılmış çukur hatları olarak tanımlanabilir. Bunun yanında düşman tarafından ağır ve hafif silahlarla açılacak ateş sonucu askerlerin korunmalarını ve savaş esnasında

hayatlarını sürdürmelerini sağlamaktadır. Siper çeşitleri genellikle Savaş meydanlarında düşman askerinin geliş yönlerini görecektir şekilde uygun olan toprak zeminler kazılarak hazırlanmaktadır. Ancak toprak yapısının uygun olmadığı kayalık zeminlerde ise taşların belirli hatlar boyunca dizilerek geçici duvarlar örülmesi ve düşman ateşinden korunaklı olması için oluşturulan hatlardır. Savaş alanları, gerek savaş esnasında gerek savaş sonrasında askerler tarafından birçok farklı amaç için kullanılmaktadır[2]. Askerler savaş esnasında korudukları alanları savunmak için bu hatları kullanırken savaşta ölen askerler için ise mezar alanları oluşturulmuştur. Savaş sonrasında bu bölgelerde yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak mezar alanlarının yerlerinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır [3,4]. Sakarya Meydan Muharebesinde kullanılmış olan siperlerin büyük bir kısmı çukur siperler şeklinde hazırlanmıştır. Siper hatlarının tasarımındaki diğer bir etmende düz bir hat oluşturmak yerine aralarda zikzak şeklinde küçük bağlantı noktalarının olmasıdır. Bu alanlar düşman tarafından ateşlenen top mermisi veya siper hattının içerisine atılan el bombaları gibi şarapnel ve basınç etkilerini en aza indirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu noktalar ile düşman askerlerinin sipere girdiği noktalarda zikzak şeklinde bir yapı olduğu için hattın diğer kesimindeki askerlerin savaşa devam etmesini amaçlamaktadır [2]. Savaş döneminde yapılmış olan bu hatlar savaştan sonraki dönemlerde bozulmaya uğrayarak kaybolma tehlikesi ile karşı karşıya kalmaktadır. Ayrıca bu alanlarda tarımsal faaliyetler ve diğer etkenlerden dolayı kazılmış olan çukurların iç kısımları sedimanter malzeme ile dolarak siper hatlarının yeryüzünde takip edilmeleri güçleşmiştir. Bu durum özellikle Sakarya Meydan Muharebesinin yaşandığı alanda fazlası ile gözlemlenmektedir. Sakarya nehrinin bir yay çizdiği Polatlı ve Haymana ilçesi sınırlarında bulunan bölge tarımsal faaliyetlerin yapıldığı bir bölgedir. Devamlılıkları arazide tespit edilemeyen siper hatlarının belirlenmesi için alternatif çalışmaların yapılmasına ihtiyaç duyulmuştur. Bu çalışmaların ise en iyi sonuçlar verdiği yöntemler sığ jeofizik yöntemler olarak gösterilebilir. Arkeolojik alanlarda uygulanan jeofizik yöntemlerin yanında farklı uygulamalar ile yapılan çalışmalar yeni yaklaşımların ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Özellikle jeomorfolojik sediman yapısının insan etkisiyle değiştirilmesi sığ jeofizik yöntemlerde tespit edilebilmektedir [5,6,7]. Birçok farklı jeofizik yöntem kullanılmakla beraber jeomorfolojik değişimlerin en net belirlendiği yöntem olarak yer radarı yöntemi kullanılabilir. Yüksek frekans kullanan bu yöntemde kazılarak yapıları değiştirilmiş katmanlar belirlenebilmektedir. Robin vd. 2020 [8] Güneybatı Fransa'da Truc-Vert kıyı kesimindeki sahil morfolojisindeki değişimleri GPR yöntemi ile araştırmaları sonucunda doğal süreçlerle (erozyon, rüzgar, sedimantasyon) ve insan etmeni ile sediman birikimlerini araştırmışlardır. Arşiv kayıtları ve güncel GPR verileri ile sediman istifin dönemlerine göre sınırlarını net bir şekilde ortaya çıkarmışlardır.

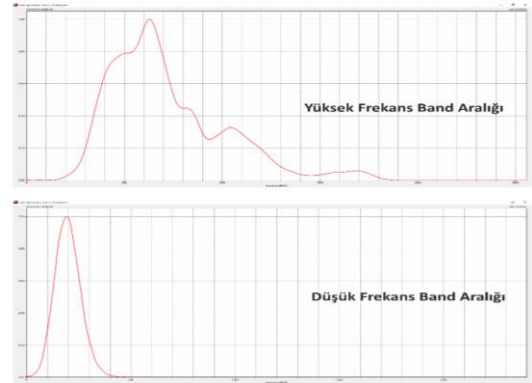
Pollard ve Blanks, 2010 [9], Birinci Dünya Savaşı sırasında İngiliz kuvvetlerinin Almanlara karşı kullanmış oldukları savunma hatlarını ve savaş malzemelerini Jeofizik yöntemler kullanarak tespit etmişlerdir.

2. Materyal ve Metot

Yer radarı yöntemi sığ yüzey araştırmaları için sıklıkla kullanılan jeofizik yöntemlerden bir tanesidir. Bu yöntemde kullanılan frekanslar çalışma derinliğine göre farklılıklar göstermektedir. Anten frekanslarının belirlenmesinde araştırılması planlanan hedefin derinliği, boyutu ve içinde bulunduğu jeolojik birimin özellikleri belirleyici unsurları oluşturmaktadır. Bu yöntem esas olarak verici anten (Tx) vasıtası ile üretilen belirli bir frekanstaki EM dalganın yer içerisine gönderilmesi ve yeraltında farklı ortamlardan gelen yansıyan-kırılan sinyallerin kaydedilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu yöntemde gönderilen orijinal sinyal ile yeraltında farklı ortamlardan dolayı değişime uğramış sinyallerin karşılaştırılması esastır. Yer altında farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip ortamlar GPR sinyallerinin hızları üzerinde belirleyici unsurdur. Eğer sinyalin seyahat süresi belirlenebilir ise ortamın ortalama EM dalga hızı kolaylıkla hesaplanarak yansımaya neden olan hedef yapının derinliği hassas bir şekil de tespit edilebilir [4]. Uygulamada kullanılan GPR sinyallerinin seyahat süresi nanosaniye (10^{-9}) olarak kullanılmaktadır. Ölçüm yapılacak alan içerisinde amaca göre 2 boyutlu dikey kesitler oluşturulur. Eğer alan daha detaylı araştırılmak istenirse bu hatlara paralel diğer 2 boyutlu hatlar birleştirilerek alanda 3 boyutlu yer altı yapısı ortaya çıkarılabilmektedir. Mezar araştırmalarında da kullanılan temel prensiplerden bir tanesi bu durumdur. Ayrıca insan kalıntılarında meydana çıkan farklılıklar da sığ jeofizik ölçümlerde anomaliye sebep olmaktadır [3].

Yer radarı prensip olarak belirli frekansta yayın yapan alıcı ve verici ünitelerinden oluşmaktadır. Bu çalışmada, Geniş Band (Widerange) olarak tanımlanan yeni nesil Yer radarı anten sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde anten frekanslarının aralıkları geniş tutularak tek bir frekans kümesi yerine farklı frekans kümeleri kullanarak ölçümler yapılmaktadır. Yeni nesil olarak tasarlanan bu anten sistemlerindeki temel amaç farklı frekans gruplarını tek bir radargram üzerinde birleştirerek yansımaların daha net elde edilmesidir. Ayrıca bu anten sistemlerinde frekans dalga boyundan kaynaklı olan anten kör zonunu en aza indirilmesi amaçlanmaktadır. Düşey ölçekte tek bir merkezi frekans grubu kullanmak yerine geniş band frekans aralığı kullanmak özellikle düşey ölçekte çözünürlüğü arttırmaktadır. Bu frekans kümelerinde Yüksek frekans değerlerinin kullanıldığı ortalama frekans değeri yaklaşık olarak 625 MHz dir. Düşük Frekans değerlerinin kullanıldığı ortalama frekans değeri ise yaklaşık olarak 180 MHz dir (Şekil 2).

Frekans kümesinin tek bir değer yerine geniş bir aralığa sahip olmasının bazı dezavantajlarında bulunmaktadır. Bu sistemlerde her ne kadar korumalı (Shielded) antenler kullanılsa da geniş bir spektruma sahip olan EM dalgalarından dolayı ölçümlerde gürültü/sinyal oranı düşebilmektedir. Bu anten sistemlerinde karşılaşılan bu sorun genel olarak BandPass filtresi ile giderilmesi amaçlanmaktadır. Bu durum ise tek band frekans değerine sahip antenlerden elde edilen verilere uygulanan temel veri işlem adımları yanında karmaşık veri işlem adımlarını uygulamayı zorunlu kılmaktadır. Yüksek Frekans band aralığına sahip veri setine uygulanan veri işlem adımları ve parametre değerleri Tablo 1.'de verilmiştir.



Şekil 2. Geniş Band (WideRange) Yer radarı anteninde kullanılan Temel Anten Frekansları

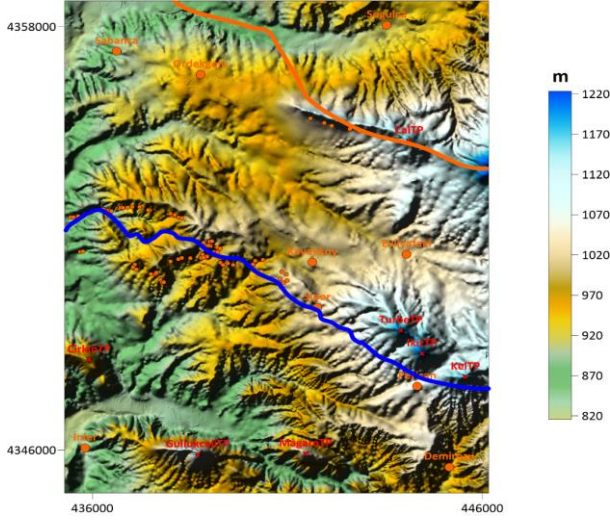
Tablo 1. Ham yer radarı verilerine uygulanan veri işlem adımları ve kullanılan parametre değerleri

Veri İşlem Parametreleri	Kullanılan Değerler
Anten Temel Frekansı	625 MHz HDR (80-950 MHz)
Başlangıç zaman kesme	6.0 ns
Zaman kesme	80 ns
Dewow	8/1ns
Enerji Gecikmesi	0.512
Ortalama Çıkarma	51/1
Band pass filtre	250/500/750/1000 MHz
Migrasyon	7/0.1ns
Envelope	45/1

3. Bulgular

Sakarya Meydan Muharebesinde Türk tarafının kullanmış olduğu siper hatları temelde 4 ana savunma hattı şeklindedir [1]. Savaşın sona savaşı alanlarında yapılan araştırmalarda Askeri arşiv belgelerinden yararlanarak şehit mezar defin alanlarını ve siperlerin konumlarını eski haritaları kullanarak belirlemişlerdir [3]. Ancak bu savaş alanındaki çalışmalarda arşiv kayıtlarından savaştan sonraki yapılan incelemeler için referans alınması oldukça güçtür. Bu nedenle alanda yapılan araştırmalarda farklı pek çok değişkenin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Savaş alanında yapılan çalışmalarda arşiv belgeleri, arazi gözlemleri, görgü tanıklarının ifadeleri, uydu gözlemleri ve jeofizik çalışmalar

beraber kullanılmıştır [1]. Çalışma alanı Türk savunma sisteminin birinci ana hattı üzerinde bulunan ve Kavakköy yerleşiminin hemen güneyinde yer almaktadır. Özellikle askeri açıdan bir düzen içerisinde yapılmış olan siper hatlarının sistematüğünü anlamak için siper hattı boyunca elde edilen koordinat bilgileri Sayısal yükseklik verileri üzerine işlenmiştir. Sayısal yükseklik verileri baz alınırken çalışma yapılan alanın 1/25.000 harita indeksine göre sınırları alınmıştır. Jeofizik çalışmanın yapıldığı alan J28B4 paftasında yer almaktadır. Bu harita üzerinde 1. ve 2. Savunma hatlarının konumları harita üzerinde işaretlenmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. 1/25.000'lik J28B4 paftasına ait sayısal yükseklik haritası

Belirlenen ana siper hatları uydu görüntüleri kullanılarak da devamlılıkları takip edilebilmektedir (Şekil 4 ve Şekil 5a, b, c ve 5d). Uydu görüntüleri incelendiğinde siperlerin genellikle alana hakim tepeler üzerinde konumlandırıldıkları gözlemlenmiştir. Bu bölümdeki siper hattının uzunluğu yaklaşık olarak 10 km civarındadır. Bölgenin hakim jeolojik yapısı Paleojen yaşlı kırıntılılar ve karbonatlı birimlerden oluşmaktadır.

Siper hatlarının oluşturulmasında temel etkenin hakim tepeler boyunca düşmanın taarruz istikametine uygun şekilde yapıldığı anlaşılmaktadır (Şekil 6). Elde edilen sonuçlarda siperlerin genellikle bölgeye hakim tepe sıraları üzerinde yerleştikleri gözlemlenmiştir. Özellikle Türk tarafının ilk savunma hattı bu şekilde oluşturulmuştur.

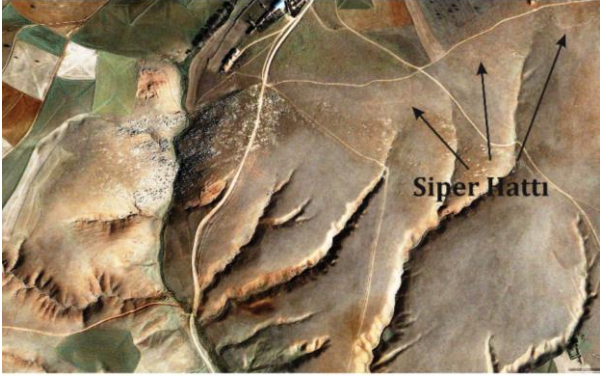
Siper hatları üzerinde yapılan Jeofizik çalışmalarda yüksek frekans band aralığına sahip Yer radarı veri setleri değerlendirilmeye tabii tutulmuştur. Yapılan ölçümlerde ölçüm aralıklarının bir metre olarak belirlenmiştir. İnceleme alanında 40×25 metrelik (1.600 m²) bir alanda detaylı yer radarı ölçümleri yapılmıştır (Şekil 7). Alınmış olan yer radarı ölçümlerinde hem 2 boyutlu hem de 3 boyutlu değerlendirmeler yapılmıştır. Çalışma alanında 1 metre profil aralıkları ile alınmış olan ölçümler

Reflexw V6.0 programı ile değerlendirilmiştir [10]. Siper hatları uydu görüntüleri üzerinden takip edilmesi mümkün olsa da arazide erozyondan ötürü siper hatlarını takip edilmesi oldukça güçtür. Savaş esnasında açılan siperler malzeme yetersizliği sebebi ile gerektiği kadar desteklenememiştir. Siper hatlarını desteklemek için eksik olan korugan, tel örgü, ahşap gibi malzemeler olmadığı için siperler genellikle dayanıksızdır. Yunan topçusunun yoğun ve güçlü ateşi de siperleri daha savaş esnasında oldukça fazla ölçüde tahrip etmiştir [1]. Bu sebeple günümüze ulaşabilen birçok alanda siper hatları kaybolma noktasına gelmiştir (Şekil 8 ve Şekil 9). Ayrıca bölgedeki tarımsal faaliyetlerde bazı hatların bozularak kaybolmasına sebep olmuştur.

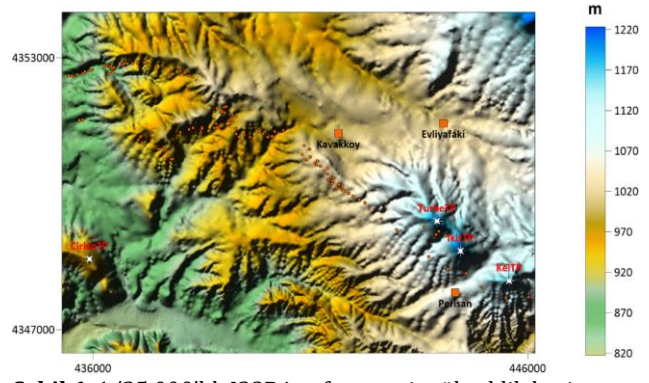
Çalışma alanında alınmış olan veri setlerinin jeolojik değerlendirilmesi ve anomali olduğu düşünülen kesimler Şekil 10a ve b 'da verilmiştir. Çalışma alanında toplanan 25 adet profiller değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlardan 5 tanesi değerlendirilmiştir (Şekil 10a). Söz konusu incelemede Migrasyon ve Envelope filtreleri uygulanmış veri setleri kullanılmıştır. Migrasyon uygulanmış veriye yapılan "envelope" veri işlem aşaması ile genlikleri max-min olan bölgelerin ortalama değerleri hesaplanmıştır. Özellikle bu işlem adımı ile farklı Jeolojik seviyelerin devamlılığı başarılı bir şekilde takip edilebilmektedir (Şekil 10b). Yapılan değerlendirmede inceleme alanına ait jeolojik tabaka sınırları net bir şekilde belirlenmiştir. Özellikle siper hattına ait olan bölümdeki düşük genlikli yansımalar dikkat çekicidir. Bu kesimde gözlemlenen anomali ile alanda savaş esnasında açıldığı düşünülen siper çukurunun zaman içerisinde sedimanter istif tarafından tekrar doldurulduğu net bir şekilde gözlemlenmektedir (Şekil 11). Bunun dışında kalan kesimlerde ise jeolojik istifte insan kaynaklı bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu kesimdeki siper çukurunun alt derinliğinin yaklaşık olarak 1.30 metre derinlik seviyesine kadar net bir şekilde gözlemlenmektedir. Alanda yapılan ölçümlerin devamlılıklarının araştırılması için alınan ölçümler bilgisayar ortamında birleştirilerek 3 boyutlu blok diyagram olarak değerlendirilmiştir (Şekil 12). Yapılan 3 boyutlu değerlendirme sonucunda anomali alanının bir hat boyunca devamlılığı olduğu gözlemlenmiştir.



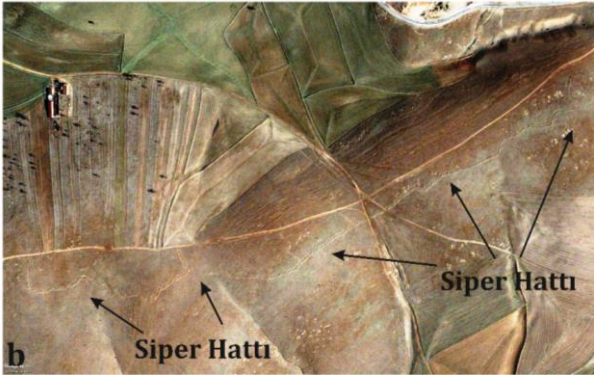
Şekil 4. Kavakköy güneyinde bulunan 1. Ana savunma hattına ait uydu görüntüsü



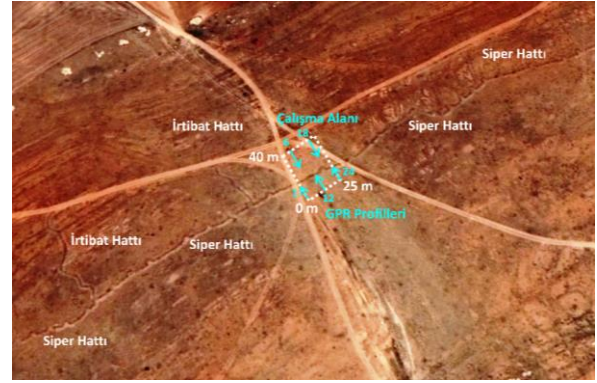
Şekil 5a. Kavakköy güneyinde bulunan 1. Ana savunma hattına ait uydu görüntüsü



Şekil 6. 1/25.000'lık J28B4 paftasına ait yükseklik haritası ve siper hatlarının konumları



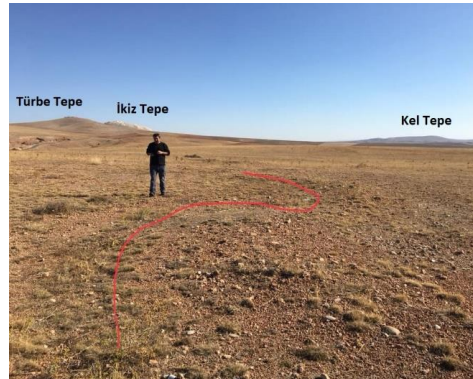
Şekil 5b. Kavakköy güneyinde bulunan 1. Ana savunma hattına ait uydu görüntüsü



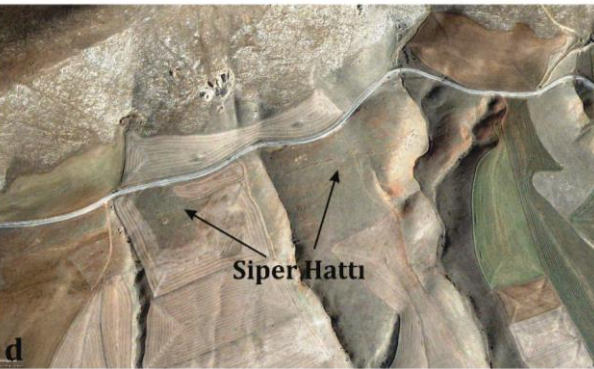
Şekil 7. Yer radarı ölçümü yapılan alan ve siper hatlarının devamlılıkları



Şekil 5c. Kavakköy güneyinde bulunan 1. Ana savunma hattına ait uydu görüntüsü



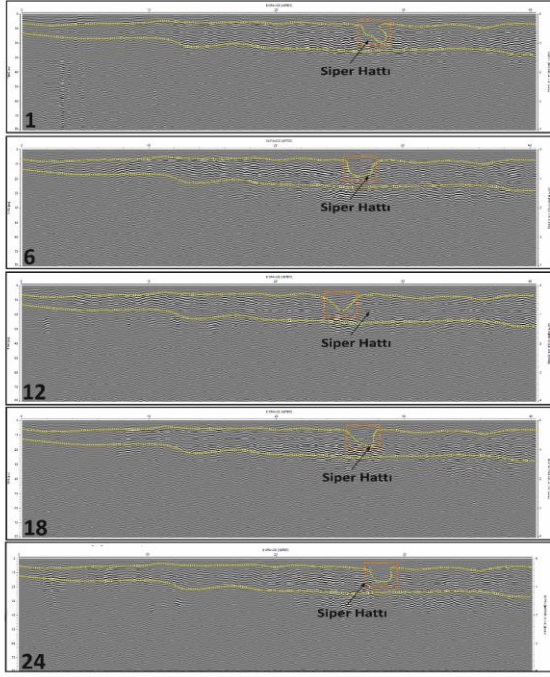
Şekil 8. Kavakköy güneyindeki ölçüm alanına ait siper hattının görüntüsü [1]



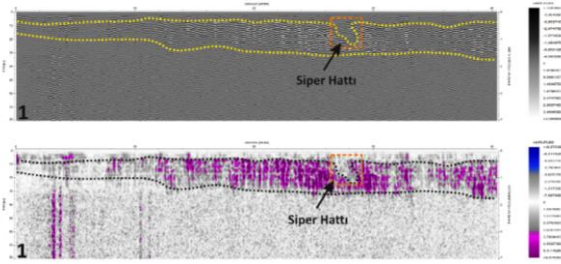
Şekil 5d. Kavakköy güneyinde bulunan 1. Ana savunma hattına ait uydu görüntüsü



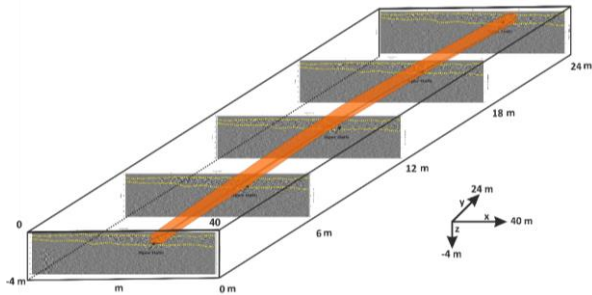
Şekil 9. Kavakköy güneyindeki siper hatlarının görüntüsü [1].



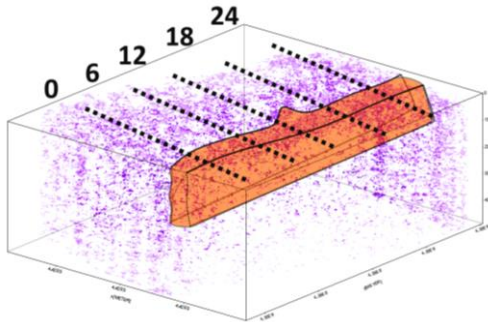
Şekil 10a. Yorumlanmış 2 boyutlu Yer radarı kesitleri (Yer radarı kesitleri üzerindeki rakamlar profil numaralarını göstermektedir)



Şekil 10b. Yorumlanmış ve envelope dönüşümü yapılmış 2 boyutlu Yer radarı kesitleri



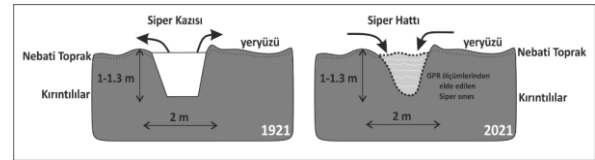
Şekil 11. Değerlendirmesi yapılan radar ölçümleri ve siper hattının radargram kesitleri üzerindeki devamlılıkları



Şekil 12. 3 boyutlu blok diyagram

4. Tartışma ve Sonuç

Savaş alanlarında sığ Jeofizik yöntemler kullanılarak savaş sonrasındaki kalıntılar araştırılmaktadır. Bu çalışmalar genellikle patlamış-patlamamış mühimmatlar, savaş malzemeleri ve savaş esnasında ölen askerlerin defin yerlerinin belirlenmesi amaçları ile yapılmaktadır. Ancak bu çalışmada farklı olarak üzerinden 100 yıl gibi bir süre geçmesine rağmen uydu görüntülerinde devamlılıkları tespit edilebilen siper hatlarının derinlik yapıları araştırılmıştır. Üzerinden geçen zaman içerisinde yüzeyde kaybolmuş bu hatlar Yer radarı yöntemi kullanılarak detaylı bir şekilde araştırılmıştır ve farklı zamanlara ait Jeolojik istifin sınırları detaylı bir şekilde ortaya çıkarılmıştır. Söz konusu savaş alanı günümüzde tarımsal faaliyetlerin oldukça fazla yapıldığı bir bölgedir. Gerek zaman gerekse tarımsal faaliyetler ve diğer etmenler savaş alanındaki kalıntıları olumsuz yönde etkilemektedir. Zaman içerisinde rüzgar ve yağmur kaynaklı getirilmiş olan malzemelerle dolmuş yüzeydeki izleri kaybolmuştur (Şekil 13). Yer radarı yöntemi ile zamanla yüzeydeki izleri kaybolmuş siper hatları başarılı bir şekilde tespit edilebilmiştir.



Şekil 13. Erozyon mekanizmasına ait Jeomorfolojik model

Teşekkür

Bu çalışma, Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FDK-2019-7316 nolu Doktora Tez Projesi kapsamında desteklenmiştir. Bu araştırma, Tarım ve Orman Bakanlığı, Doğa Koruma Milli Parklar Genel Müdürlüğü adına gerçekleştirilmiş olup, yayımlanabilmesi için gerekli izinler alınmıştır. Çalışmanın tüm evrelerinde destek ve yardımlarını esirgemeyen DKMP Genel Müdürlüğü Sakarya Meydan Muharebesi Tarihi Milli Park Müdürlüğü'ne teşekkür ederiz.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Erdoğan, S. 2020. Sakarya Türk Bitti Demeden Bitmez. Kronik yayınları.

- [2] Duman, S. 2019. Anadolu Topraklarında Siper Hatları. <https://www.akademiktarihtr.com/anadoluda-siperhatlari/> (Erişim Tarihi:18.07.2020).
- [3] Büyüksaraç, A., Yalçın, C. C., Ekinci, Y. L., Demirci, A., Yücel, M. A. 2014. Geophysical investigations at Agadere Cemetery, Gallipoli Peninsular, NW Turkey. *Australian Journal of Forensic Sciences*, 46(1), 111-123.
- [4] Yalçın, C. C., Kurban, Y. C. 2018. Determination of Grave Locations with High Resolution Ground Penetrating Radar (GPR) in war Cemeteries: Sample study of Biga (Çanakkale) War, *Journal of Science and Technology*, 8(2), 85-89.
- [5] Smedt, P. D., Saey, T., Lehouck, A., Stichelbaut, B., Meerschman, E., Islam, M. M., Vijver, E. V. De., Meirvenne, M. V. 2013. Exploring the potential of multi-receiver EMI survey for geoarchaeological prospection: A 90 ha dataset, *Geoderma*, 199, 30-36.
- [6] Conyers, L. B., Ernenwein, E. G., Grealy, M., Lowe, K. M. 2008. Electromagnetic conductivity mapping for site prediction in meandering river floodplains, *Archaeological Prospection*, 15, 81-91.
- [7] Simpson, D., Van Meirvenne, M., Lück, E., Rühlmann, J., Saey, T., Bourgeois, J. 2010. Sensitivity of multi-coil frequency domain electromagnetic induction sensors to map soil magnetic susceptibility. *European Journal of Soil Science*, 61, 469-478.
- [8] Robin, N., Billy, J., Castelle, B., Hesp, P., Lerma, A. N., Laporte-Fauret, Q., Marieu, V., Rosebery, D., Bujan, S., Destribats, B., Michalet, R. 2020. 150 years of foredune initiation and evolution driven by human and natural processes, *Geomorphology*, 374, 107516.
- [9] Pollard, T., and Banks, I. 2010. Now the Wars are Over: The Past, Present and Future of Scottish Battlefields, *Int. J. Histor. Archaeol.*, (14), 414-441.
- [10] Sandmeier, K.J., 2003. Reflexw 4.3 Software Manuel Book Sandmeier Software, Zipser Strasse 1, D-76227 Karlsruhe, Germany.

Determination Essential and Toxic Metals in Bitter, Milk and White Chocolate Samples from Eight Different Manufacturers

Kevser BEYHAN¹, Diğdem TRAK², Burcu KABAK³, Yasin ARSLAN^{*4}

^{1,4}Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Faculty of Arts and Science, Nanoscience and Nanotechnology Department, 15100, Burdur, Turkey

^{2,3}Karabük University, Faculty of Science, Chemistry Department, 78050, Karabük, Turkey

⁴Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Faculty of Arts and Science, Chemistry Department, 15100, Burdur, Turkey

(Alınış / Received: 21.04.2021, Kabul / Accepted: 28.06.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Keywords

Bitter chocolate,
Milk chocolate,
White chocolate,
Essential metal,
Toxic metal

Abstract: Chocolate is consumed by people of all ages in every part of society. Chocolate is a very rich source of many essential metals for the body but it also may involve toxic metals. Therefore, the accurate and precise method should be selected and applied to determine the essential and toxic metals in the chocolate samples. In present study, Na, K, Mg (II), Ca(II), Cu(II), Fe(III), Zn(II), Cd(II), Cr(III), Pb(II) and Ni(II) metals were determined by using flame atomic absorption spectrometry (FAAS) in 24 different chocolate samples of 3 different types including 8 different brands of bitter, milk and white. The microwave-assisted digestion system was also used for the chocolate samples digestions. All results were given at 95% of confidence level. In addition, the accuracy of the method was also investigated by the analysis of a standard reference material (spinach leaves, NIST-1570a).

Sekiz Farklı Üreticiden Temin Edilen Siyah, Sütü ve Beyaz Çikolata Örneklerindeki Gerekli ve Zehirli Metallerin Tayini

Anahtar Kelimeler

Siyah çikolata,
Sütü çikolata,
Beyaz çikolata,
Esansiyel metal,
Zehirli metal

Özet: Çikolata, toplumun her kesiminden her yaşta insan tarafından tüketilen bir besindir. Çikolata, vücut için gerekli metaller için zengin bir kaynaktır, ancak içeriğinde toksik metaller de bulunabilmektedir. Bu yüzden çikolata örneklerindeki gerekli ve toksik metalleri belirlemek için doğru ve kesin yöntem seçilmelidir. Bu çalışmada 8 farklı markanın siyah, sütü ve beyaz olmak üzere 3 farklı tipteki toplam 24 farklı çikolata örneğinde Na, K, Mg (II), Ca (II), Cu (II), Fe (III), Zn (II), Cd (II), Cr (III), Pb (II) ve Ni(II) tayinleri alevli atomik absorpsiyon spektrometre (FAAS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çikolata numunelerinin çözünürleştirilmesi için ise mikrodalga çözme sistemi kullanılmıştır. Çalışmada tüm sonuçlar % 95 güven seviyesinde verilmiştir. Ek olarak, yöntemin doğruluğu ıspanak yaprağı standart referans maddesinin (NIST-1570a) analizi ile test edilmiştir.

1. Introduction

Chocolate is produced by cocoa beans obtained from cocoa tree (*Theobroma cacao*). It is one of the foods widely consumed by people of various ages around the world as it is found in various foods such as ice cream, cake and biscuit [1].

There are three main types of chocolate such as, bitter, milk and white depending on the milk, sugar, cocoa bean, cocoa butter and condiment materials [2]. Among these types, bitter chocolate has the least

amount of added fat and the largest cocoa mass. Milk and white chocolates contain high amounts of cocoa butter and milk. While these two types generally have similar components, white chocolate does not contain cocoa mass [3].

The properties and definitions of cocoa and chocolate products are specified in the EC Directive 2000/36 [4]. Despite its high sugar and fat content, chocolate also contains vitamins, carbohydrates, polyphenols and minerals, such as calcium, copper and iron etc. [5]. For example, it is known that dark chocolate

contains at least 56 elements. While potassium, magnesium, calcium and phosphorus are the most abundant macro elements, iron is also the most abundant micro element. Furthermore, these elements (macro and micro) play an important role in the proper functioning of living organisms [6]. In addition, it is known that heavy metal contents in chocolate samples are also increased towards high concentrations due to the heavy metal content of cocoa [4]. Therefore, it is necessary to determine the metal content in chocolate samples.

Nowadays, many different analytical techniques are used to determine the metal content of food samples, such as flame atomic absorption spectrometry [7], graphite furnace atomic absorption spectrometry [8], cold vapour atomic absorption spectrometry [9], inductively coupled plasma optical emission spectrometry [10], inductively coupled plasma mass spectrometry [11] and X-Ray fluorescence spectroscopy [12]. Among these techniques, FAAS is the preferred techniques in metal determinations due to its advantages, such as simplicity, speed, accurate and precision measurement [13]. Before the analysis, it is an important issue in the digestion of food products with high organic matter content, such as chocolate. Microwave digestion is a fast and reliable method that can be used in the digestion of such foods [14].

In this study, the metal contents of bitter, milk and white chocolate samples were determined. For this, the chocolate samples were digested by microwave digestion system and Na, K, Mg (II), Ca (II), Cu (II), Fe (III), Zn (II), Cd (II), Cr (III), Pb (II) ve Ni(II) were determined by FAAS. Three different measurements were made to determine the concentration of the elements in the chocolate samples and the results were given at 95% of confidence level. The accuracy of the method was verified by the experiment performed on the standard reference material (spinach leaves, NIST-1570a).

2. Material and Method

2.1. Apparatus

The determination of all studied metals in this study were carried out using a flame atomic absorption spectrometer (ATI Unicam 939 model) and the operating conditions in the determination step were given in Table 1.

The microwave digestion system (CEM, Mars 6 240/50 model) was used to digest the chocolate samples and standard reference material. The digestion process for all samples was as follows: 15 min/heating, 15 min/thawing (200°C), 15 min/cooling.

Table 1. Operation conditions for metal determination

Metals	Wavelength (nm)	Slit width (nm)	Lamb current (mA)
Ca	422.7	0.5	6.0
Mg	285.2	0.5	4.0
Cu	324.8	0.5	5.0
Fe	248.3	0.2	15.0
Zn	213.9	0.5	10.0
Cd	228.8	0.5	8.0
Cr	357.9	0.5	12.0
Pb	217.0	0.5	10.0
Ni	232	0.2	15.0

*Na and K measurement were performed in emission mode of FAAS.

2.2. Reagents

All solutions were prepared with analytical reagent grade. The resistivity of 18.2 MΩ·cm of ultra-pure water was obtained by PURIS, Expe-up water purification system. The concentrated HNO₃ and H₂O₂ solutions were purchased from Merck. The stock aqueous solution (1000 mg/L) of Na, K, Mg, Ca, Cu, Fe, Zn, Cd, Cr, Pb and Ni were prepared by dissolving their salts, such as NaCl (Sigma-Aldrich), KNO₃ (Merck), Mg(NO₃)₂·6H₂O (Riedel-de Haën), CaCl₂·2H₂O (Sigma-Aldrich), CuSO₄·5H₂O (Sigma-Aldrich), FeCl₃·6H₂O (Merck), ZnCl₂ (Merck), Cd(NO₃)₂·4H₂O (Aldrich), Cr(NO₃)₃·9H₂O (Merck), Pb(NO₃)₂ (Merck) and Ni(NO₃)₂·6H₂O (Merck), respectively.

2.3. Collection and preparation of chocolate samples

A total of 24 chocolate samples from 8 different brands of bitter, milk and white chocolate varieties were purchased from Burdur city markets at Turkey and websites.

During the digestion of the chocolate samples, about 1.0 g of chocolate samples was firstly placed in teflon vessels and 5 mL of concentrated HNO₃ and 3 mL of concentrated H₂O₂ were added in the vessels. In the experimental studies, the determination of Cu(II), Cd(II), Cr(III), Pb(II), and Ni(II), which were found in trace levels in chocolate samples, were directly performed in FAAS without any dilution. However, for the determination of Na, K, Mg(II), Ca(II), Zn(II), and Fe(II) metals, the necessary dilution processes (5-250 fold) based on metals were carried out to enter their concentrations in the linear range of calibration graphs. Afterwards, their concentrations found in the calibration graphs were multiplied by dilution factors based on metals to find their exact concentrations.

In addition to this, 0.0732 g of standard reference material (spinach leaves, NIST-1570a) was digested with 10 mL of concentrated HNO₃ using the digestion procedure described in Section 2.1.

3. Results and Discussion

In this study, the concentrations of Na, K, Mg (II), Ca(II), Cu(II), Fe(III), Zn(II), Cd(II), Cr(III), Pb(II) and Ni(II) in the chocolate samples after digestion procedure were determined by FAAS. The standard solutions were prepared between 0.5 and 10 mg/L depending on metals and the linear equations of calibration graphs were obtained by using the absorbance and intensity values of standard solutions as shown in Table 2. The concentrations of metals in the chocolate samples were calculated by these linear equations depending on metals.

Table 2. Linear equations obtained from calibration graphs

Metals	Linear equation	R ²
Na	y = 5.6718x + 4.6974	0.993
K	y = 3,498x + 1.7449	0.997
Ca	y = 0.0138x + 0.0015	0.999
Mg	y = 0.0317x + 0.0129	0.999
Cu	y = 0.0357x + 0.0027	0.996
Fe	y = 0.0182x + 0.0067	0.998
Zn	y = 0.109x + 0.0015	0.994
Cd	y = 0.061x + 0.008	0.999
Cr	y = 0.012x + 0.006	0.990
Pb	y = 0.036x - 0.004	0.999
Ni	y = 0.0193x - 0.0004	1.000

3.1. Na and K amounts in the chocolate samples

Sodium (Na) and potassium (K) are both considered essential mineral nutrients [15]. The amounts of Na in the chocolate samples were shown in Table 3. In this study, the concentration of Na was found to be the lowest in a bitter chocolate sample marked with 5 whose concentration was 429±7 mg/kg, whereas concentration in white chocolate sample marked with 8 was found to be the highest with the value of 3936±281 mg/kg.

Table 3. Amount of Na in the chocolate samples, $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$, N:3

Brand	Bitter	Chocolate type milk	White
1	2166±47	2749±50	3477±50
2	638±14	3131±129	3271±76
3	496±10	2158±75	3811±82
4	647±25	2927±47	3070±57
5	429±7.0	3440±25	3228±80
6	440±40	2290±278	2393±62
7	1087±12	3237±97	2833±72
8	697±14	2624±50	3936±281

The amounts of K in the chocolate samples were given in Table 4. While the concentration of K was found to be the lowest in a milk chocolate sample marked with 2 whose concentration was 5331±87 mg/kg, that of K was found to be the highest with the value of 17972±57 mg/kg in a bitter chocolate sample marked with 1.

Table 4. Amount of K in the chocolate samples, $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$, N:3

Brand	Bitter	Chocolate type milk	White
1	17972±57	6892±336	6101±80
2	6502±85	5331±87	6003±430
3	12315±55	6142±72	6245±80
4	17381±258	7779±80	8849±85
5	11411±67	9094±70	6832±119
6	10571±147	7430±72	7337±70
7	6084±169	8530±42	8477±70
8	8903±94	7322±122	9025±70

3.2. Mg(II) and Ca(II) amounts in the chocolate samples

Magnesium (Mg) is an essential metal for the body that acts as a cofactor of more than 300 enzymatic reactions. It was reported that some diseases, such as hypertension, diabetes, osteoporosis, glucose intolerance and myocardial infarction may be associated with magnesium deficiency [16]. The amounts of Mg(II) in the chocolate samples were shown in Table 5. The content of Mg(II) was in a range of between 291±20 and 4805±249 mg/kg, where the lowest concentration was found in a white chocolate sample marked with 2, and the highest concentration was found in bitter chocolate marked with 6.

Table 5. Amount of Mg(II) in the chocolate samples, $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$, N:3

Brand	Bitter	Chocolate type milk	White
1	3276±42	665±86	408±42
2	1831±75	436±42	291±20
3	2178±87	704±112	1256±117
4	1618±221	2090±159	546±50
5	4363±250	1319±70	840±82
6	4805±249	800±124	544±59
7	1836±124	1198±122	458±97
8	4542±234	947±85	636±70

Calcium (Ca) is another essential mineral which is the most abundant in the body. Ca is essential for growth and bone density, also keeps the heart pumping, muscles moving and nerves in communication [17]. The amounts of Ca(II) in the chocolate samples were given in Table 6. The amounts of Ca(II) were in a range of between 995±77 and 35436±880 mg/kg, where the lowest concentration was found in a bitter chocolate sample marked with 6, and the highest concentration was found in white chocolate marked with 5.

3.3. Cu(II) amount in the chocolate samples

Determination of the copper (Cu) in the chocolate samples is an important issue for its compounds because they are widely used as fungicides in cocoa

cultivation. In addition, Cu plays a role in a variety of biological activities in the body and it is necessary for a strong immune system. For this reason, it is important to determine the amount of it in the chocolate samples for nutritional adequacy [18]. The amounts of Cu(II) in the chocolate samples were given in Table 7. The content of Cu was determined in only bitter chocolates. The concentration of Cu was in a range of between 6.9±1.0 mg/kg (brand 2) and 15.8±0.7 mg/kg (brand 4).

Table 6. Amount of Ca(II) in chocolate samples, $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$, N:3

Brand	Bitter	Chocolate type milk	White
1	4090±191	4351±186	4165±291
2	1236±34	1951±37	4127±395
3	1293±142	5745±283	6856±270
4	1398±57	5831±263	4175±286
5	1675±40	7933±184	35436±880
6	995±77	5034±375	7135±288
7	1870±57	7457±181	5660±181
8	1051±70	5816±286	6855±201

Table 7. Amount of Cu in chocolate samples, $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$, N:3

Brand	Bitter	Chocolate type milk	White
1	14.4±0.6	N.D. ^a	N.D.
2	6.9±1.0	N.D.	N.D.
3	9.1±1.0	N.D.	N.D.
4	15.8±0.7	N.D.	N.D.
5	11.8±0.7	N.D.	N.D.
6	15.6±0.5	N.D.	N.D.
7	7.30±0.7	N.D.	N.D.
8	9.4±1.5	N.D.	N.D.

^aN.D.= Not detected

3.4. Fe(III) amount in the chocolate samples

Iron (Fe) is one of the major trace metals and its deficiency causes anaemia. On the other hand, excess amount Fe intake in the body may be associated with important ailments, such as heart disease, liver disease and cancer [19]. The amounts of Fe(III) in the chocolate samples were shown in Table 8. The concentration of Fe was in a range of between N.D. (not detected) and 363±50 mg/kg, where the highest concentration was found in bitter chocolate marked with 5.

Table 8. Amount of Fe in chocolate sample, $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$, N:3

Brand	Bitter	Chocolate type milk	White
1	8.9±1.0	24.7±0.5	N.D. ^a
2	67.9±7.0	20.5±1.5	7.6±1.2
3	222±10	85.4±3.0	21.3±1.0
4	83.7±7.5	47.1±5.0	18.5±1.5
5	363±50	81±7.0	14.1±1.0
6	89±6.0	14.8±2.0	7.9±1.5
7	114±22	32.6±1.0	10.6±2.0
8	128±4.0	32.3±1.0	N.D.

^aN.D.= Not detected

3.5. Zn(II) amount in the chocolate samples

Zinc (Zn) is an important trace element which is involved in many biochemical events in the biological systems. Its deficiency can cause some diseases, such as eye and skin lesions, diarrhea, impaired wound healing and growth retardation [20]. In this study, the concentration of Zn was in a range of between 4.6±0.2 and 65±1.0 mg/kg, where the lowest concentration was found in a white chocolate sample marked with 2, and the highest concentration was found in bitter chocolate marked with 6. The amounts of Zn(II) in the chocolate samples were given in Table 9.

Table 9. Amount of Zn in the chocolate samples, $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$, N:3

Brand	Bitter	Chocolate type milk	White
1	39±1.5	10±0.2	8.5±0.2
2	46±1.5	11±1.5	4.6±0.2
3	29.7±0.5	9.5±0.7	12.4±0.5
4	57±1.5	37±2.5	8.9±1.2
5	44±1.2	25±1.5	11±0.2
6	65±1.0	61±2.0	10±0.2
7	45±3.5	33±2.0	11±0.7
8	35±1.5	30±2.5	12±0.5

3.6. Cd(II), Cr(III), Pb(II) and Ni(II) amounts in the chocolate samples

Cadmium (Cd) is another dangerous metal even at trace levels and it was reported that exposure of it can cause liver damage or kidney failure [21].

Chromium III (Cr(III)) is an essential micronutrient for the body. It has a beneficial effect on the metabolism of carbohydrates, lipids and certain proteins, and increases to insulin activity in diabetic patients [22].

The presence of lead (Pb) in cocoa and its derivatives has been investigated for many years. Pb is harmful to the human body even at trace level. Calcium metabolism may be affected after Pb enters the human body. It can cause abdominal and headache, hypertension, central nervous system disorder, and kidney dysfunction [21].

Nickel (Ni) amount in the chocolate samples has been determined by researchers in the different studies. The chocolate samples can be contaminated during the chocolate production process with Ni. Moreover, cocoa butter is another essential ingredient that may contain high concentrations of Ni. While trace amounts of Ni act as an activator of some enzymes, it may cause bronchial bleeding and accumulate in the lungs at high levels of Ni [23].

In this study, the amounts of Cd(II), Cr(III), Pb(II) and Ni(II) in all chocolate samples were not detected

because the amounts of these metals were lower than the value of LOD for FAAS detection.

3.7. Validation of method

The accuracy of the method was evaluated to determine Manganese (Mn) in a certified reference material (spinach leaves, NIST-1570a). The accuracy of the method was calculated from three replicate measurements at 95% confidence level. The Mn value was found to be 68.9 ± 4.0 mg/kg (recovery: 91%), which was in good agreement with certified value (75.9 ± 1.9 mg/kg), in which relative error was found to be -9%.

4. Discussion and Conclusion

In this study, the amounts of Na, K, Mg(II), Ca(II), Cu(II), Fe(III), Zn(II), Cd(II), Cr(III), Pb(II) and Ni(II) in three different types of chocolates (bitter, milk and white) purchased from 8 different producers were investigated. Based on experimental results, the investigated chocolate samples can be considered as

a good source of essential metals. Because, essential metals, which are Na, K, Mg(II), Ca(II), Cu(II), Fe(III), Zn(II) in the chocolate samples might significantly contribute to healthy nutrition. In addition, it was found that bitter chocolate was especially richer for essential metals. The differences between the results may be due to the contents of the different brands of chocolate samples which were not used in the same proportions during the production. Furthermore, some comparisons were performed for the maximum allowable limits of metals in chocolates and/or their raw materials with obtained results in this study. For example, according to the European Legislation, the maximum tolerable levels for Pb(II) and Cd(II) in cocoa powder should be 1 mg/kg and 0.3 mg/kg, respectively [4]. In our study, Pb(II) and Cd(II) amounts in the investigated chocolate samples do not have a hazardous effect because the amount of them was lower than the value of LOD for FAAS detection. Secondly, it has been stated that the average content of Ni in chocolate types can be 3.8 mg/kg in the literature [24]. In our study, Ni(II) amounts were also lower than the value of LOD for FAAS detection.

Table 10. Comparison of investigated metals with literature data

Metals, mg/kg	Other studies			This study
	Bitter	Milk	White	
Na	45.6-270 [5]	484-1095 [5] 634-1281 [26]	728-5001 [5]	429-2166 (B) ^a
	43-5590 [25]			2158-3440 (M) ^b
	45-435 [26]			2393-3936 (W) ^c
K	4885-8574 [5]	4379-6546 [5]	3555-7442 [5]	6084-17972 (B)
	4950-12700 [25]			5331-9094 (M)
				6003-9025 (W)
Mg	1083-2775 [5]	580-821 [5] 460-693 [26]	147-265 [5]	1618-4805 (B)
	855-1610 [25]			436-2090 (M)
	1104-1457 [26]			291-1256 (W)
Ca	653-903 [5]	1584-2449 [5] 1422 - 2447 [26]	2056-2467 [5]	995-4090 (B)
	118-919 [25]			1951-7933 (M)
	449-1421 [26]			4127-35436 (W)
Cu	7.6-19.5 [5]	3.0-5.4 [5] 3.09 - 6.10 [26] 1.7-4.2 [18]	<0.16 [5]	6.9-15.8 (B)
	9.5-17.7 [25]			^d N.D. (M)
	8.51 - 15.05 [26]			N.D. (W)
	1.4-4.4 [18]			
Fe	57-227 [5]	20-62.7 [5] 20.1 - 88.1 [26] 3 - 60 [18]	<1.6-7.9 [5]	8.9-363 (B)
	47-211 [25]			14.8-85.4 (M)
	86.6 - 150 [26]			N.D.-21.3 (W)
	15 -51 [18]			
Zn	14-33 [5]	8.40-13.4 [5] 9.11 - 17.0 [26] 4 - 27 [18]	4.8-6.8 [5]	29.7-65 (B)
	16.3-28.9 [25]			9.5-61 (M)
	18.5 - 25.9 [26]			4.6-12.4 (W)
	3.2-19 [18]			
Cd	0.007-0.040 [4]	0.01-0.14 [18]	-	N.D. (B)
	0.022-0.242 [25]			N.D. (M)
	0.02-0.19 [18]			N.D. (W)
Cr	< 0.6-2.8 [5]	<0.6 [5]	<0.6 [5]	N.D. (B)
	0.23-1.69 [25]			N.D. (M)
Pb		0.029-0.25 [18]	-	N.D. (W)
	0.019-0.895 [4]			N.D. (B)
	0.25-0.86 [25] 0.06-1.4 [18]			N.D. (M)
Ni	5.0-10.2 [5]	3.2-5.1 [5] 0.2-2 [18]	3.6-9.6 [5]	N.D. (W)
	1.90-5.90 [25]			N.D. (B)
				N.D. (M)
	0.2-5 [18]			N.D. (W)

^aB: Bitter chocolate, ^bM: Milk chocolate, ^cW: White chocolate, ^dN.D.: Not detected.

Furthermore, according to Turkish Food Codex (TFC), the maximum allowable Fe, Zn and Cu values in food samples were indicated as 0.2-25 mg/kg, 2-50 mg/kg and 15 mg/kg, respectively [14]. While the obtained amount of Fe in our study was higher than the literature values, that of Zn and Cu were in good agreement with the literature values. Finally, the obtained results were compared with other studies in the literature and results were given in Table 10.

Acknowledgment

This study was based on a research supported by The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK/BİDEP 2209A Project Number: 1919B011700910).

Declaration of Ethical Code

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

References

- [1] Barreto, J. A., Assis, R. S. Cassella, R. J., Lemos, V. A. 2019. A Novel Strategy Based on In-Syringe Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for The Determination of Nickel in Chocolate Samples. *Talanta*, 193, 23–28.
- [2] Altunay, N., Elik, A., Gürkan, R. 2019. Vortex Assisted-Ionic Liquid Based Dispersive Liquid Liquid Microextraction of Low Levels of Nickel and Cobalt in Chocolate-Based Samples and Their Determination by FAAS. *Microchemical Journal*, 147, 277–285.
- [3] Villa, J. E. L., Pereira, C. D., Cadore, S. 2015. A Novel, Rapid and Simple Acid Extraction for Multielemental Determination in Chocolate Bars. *Microchemical Journal*, 121, 199–204.
- [4] Dico, G. M. L., Galvano, F., Dugo, G., D'ascenzi, C., Macaluso, A., Vella, A., Giangrosso, G., Cammilleri, G., Ferrantelli, V. 2018. Toxic Metal Levels in Cocoa Powder and Chocolate by ICP-MS Method After Microwave-Assisted Digestion. *Food Chemistry*, 245 1163–1168.
- [5] Oliveira, L. B., de Melo, J. C., Morte, E. S. B., de Jesus, R. M., Teixeira, L. S. G., Korn, M. G. A. 2021. Multi-Element Determination in Chocolate Bars by Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry. *Food Chemistry*, 351, 129285.
- [6] Kruszewski, B., Obiedziński, M. W. 2018. Multivariate Analysis of Essential Elements in Raw Cocoa and Processed Chocolate Mass Materials from Three Different Manufacturers. *LWT - Food Science and Technology*, 98, 113–123.
- [7] Ercan, M. S. F., Ayyıldız, M. F., Chormey, D. S. Bakırdere, S. 2021. Determination of Copper in Traditional Coffee Pot Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry and Matrix Matching Calibration Strategy After Switchable Solvent Based Liquid-Phase Microextraction. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193, 5.
- [8] Chaikhan, P., Udnan, Y., Ampiah-Bonney, R. J. Chaiyasith, W. C. 2021. Air-Assisted Solvent Terminated Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (AA-ST-DLLME) for The Determination of Lead in Water and Beverage Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Microchemical Journal*, 162, 105828.
- [9] Lemos, V. A., dos Santos, L. O. 2014. A New Method for Preconcentration and Determination of Mercury in Fish, Shellfish and Saliva by Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry. *Food Chemistry*, 149, 203-207.
- [10] Manan, W. N. A. A., Zulkurnain, N. 2021. Determination of Selected Heavy Metal Concentrations in Water Spinach (*Ipomea aquatica*). *Materials Science Forum*, 1025, 279-283.
- [11] Qin, J., Su, Z., Mao, Y., Liu, C., Qi, B., Fang, G., Wang, S. 2021. Carboxyl-Functionalized Hollow Polymer Microspheres for Detection of Trace Metal Elements in Complex Food Matrixes by ICP-MS Assisted with Solid-Phase Extraction. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208, 111729.
- [12] Almeida, J. S., Meira, L. A., Oliveira, M. S., Teixeira, L. S. G. 2021. Direct Multielement Determination of Cd, Pb, Fe, and Mn in Ground Coffee Samples Using Energy Dispersive X-Rayfluorescence Spectrometry. *X-Ray Spectrometry*, 50, 2–8.
- [13] Kabak, B. Trak, D. Kendüzler, E., Tomul, F., Arslan, Y. 2020. Separation and Preconcentration of Cobalt(II) From Water Samples with Amberlite CG-120 Resin. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 39(5), 181-189.
- [14] Gültaş, M., Dağdelen, A. F., Biricik, G. F. 2008. Determination and Comparison of Some Trace Elements in Different Chocolate Types Produced in Turkey. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 6 (3&4), 90-94.
- [15] Tanase, C. M., Griffin, P., Koski, K. G., Cooper, M. J., Cockell, K. A. 2011. Sodium and Potassium in Composite Food Samples from The Canadian Total Diet Study. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24, 237–243.

- [16] Jodral-Segado, A. M., Navarro-Alarcon, M., de la Serrana, H. L., Lopez-Martinez, M. C. 2003. Magnesium and Calcium Contents in Foods from SE Spain: Influencing Factors and Estimation of Daily Dietary Intakes. *The Science of the Total Environment*, 312, 47–58.
- [17] Afkhami, A., Madrakian, T., Abbasi-Tarighat, M. 2008. Simultaneous Determination of Calcium, Magnesium and Zinc in Different Foodstuffs and Pharmaceutical Samples with Continuous Wavelet Transforms. *Food Chemistry*, 109, 660–669.
- [18] Rehman, S., Husnain, S. M. 2012. Assessment of Trace Metal Contents in Chocolate Samples by Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Trace Element Analysis*, 1(1), 1-11.
- [19] Kassem, M. A., Amin A. S. 2013. Spectrophotometric Determination of Iron in Environmental and Food Samples Using Solid Phase Extraction. *Food Chemistry*, 141(3), 1941-1946.
- [20] Bilandžić, N., Sedak, M., Đokić, M., Varenina, I., Kolanović, B. S., Božić, Đ., Brstilo, M., Šimić, B. 2014. Determination of Zinc Concentrations in Foods of Animal Origin, Fish and Shellfish from Croatia and Assessment of Their Contribution to Dietary Intake. *Journal of Food Composition and Analysis*, 35, 61–66.
- [21] Villa, J. E. L., Peixoto, R. R. A., Cadore, S. 2014. Cadmium and Lead in Chocolates Commercialized in Brazil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 8759–8763.
- [22] Hernandez, F., Jitaru, P., Cormant, F., Noël, L., Guérin, T. 2018. Development and Application of A Method for Cr(III) Determination in Dairy Products by HPLC–ICP-MS. *Food Chemistry*, 240, 183-188.
- [23] Dahiya, S., Karpe, R., Hegde, A. G., Sharma, R. M. 2005. Lead, Cadmium and Nickel in Chocolate and Candies from Suburban Areas of Mumbai, India. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18(6), 517-522.
- [24] Vanderschueren, R., Montalvo, D., Ketelaere, B.D. Delcour, J.A., Smolders, E. 2019. The Elemental Composition of Chocolates Is Related to Cacao Content and Origin: A Multi-Element Fingerprinting Analysis of Single Origin Chocolates. *Journal of Food Composition and Analysis*, 83, 103277.
- [25] Mrmošanin, J. M., Pavlović, A. N., Krstić, J. N., Mitić, S. S., Tošić, S. B., Stojković, M. B., Micić, R. J., Đorđević, M. S. 2018. Multielemental Quantification in Dark Chocolate by ICP OES. *Journal of Food Composition and Analysis*, 67, 163–171.
- [26] Sager, M. 2012. Chocolate and Cocoa Products as A Source of Essential Elements in Nutrition. *Nutrition & Food Science*, 2(1), 1000123.

Mezo-gözenekli SnO₂ Nanokompozitlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Teoman ÖZTÜRK*¹

¹Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 42130, Konya, Türkiye

(Alınış / Received: 24.04.2021, Kabul / Accepted: 24.06.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

Kolloidal SnO₂,
Na-CMC,
Fotokatalitik

Özet: Bu sunulan çalışmada, saf SnO₂ ve gözenekli yapıya sahip sodyum karboksimetil selüloz (Na-CMC) içeren SnO₂ nanokompozitlerin fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Saf SnO₂ ve Na-CMC içeren SnO₂ nanokompozitler doğrudan koloidal SnO₂ çözeltisi kullanılarak kolay ve düşük maliyetli bir yöntem olan damlatma biriktirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen malzemelerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları XRD ve SEM analizleri ile yapılmıştır. Ayrıca saf, (ağırlıkça) %5 ve %10 Na-CMC katkılı SnO₂ nanokompozitlerin fotokatalitik aktiviteleri, UV ışık altında metilen mavisi sulu çözeltisinin bozunması yoluyla incelenmiştir. Metilen mavisinin bozunma deneylerinde %5 Na-CMC içeren SnO₂ oldukça yüksek bir fotokatalitik aktivite sergilemiştir. Gözenekli yapıya sahip SnO₂, sahip olduğu çok sayıda aktif yer vasıtasıyla fotokatalitik aktivitenin artışı sağlamıştır.

Investigation of Photocatalytic Activities of Meso-porous SnO₂ Nanocomposites

Keywords

Collodial SnO₂,
Na-CMC,
Photocatalysis

Abstract: In this present study, photocatalytic activities of pure SnO₂ and porous sodium carboxymethyl cellulose (Na-CMC) incorporated SnO₂ nanocomposites were investigated. Pure SnO₂ and Na-CMC incorporated SnO₂ nanocomposites were directly synthesized using colloidal SnO₂ solution by drop-casting method which is a facile and low cost method. Structural and morphological characterizations of the synthesized materials were made by XRD and SEM analysis. In addition, photocatalytic activities of pure, 5 wt % and 10 wt % (by weight) Na-CMC doped SnO₂ nanocomposites were investigated by the degradation of methylene blue aqueous solution under UV light. In the degradation experiments of methylene blue, 5 wt % Na-CMC incorporated SnO₂ exhibited a very high photocatalytic activity. SnO₂, which has a porous structure, has improved the increase of the photocatalytic activity through its many active sites.

1. Giriş

Dünyadaki toplam su hacminin ancak %2,5'i tatlı su olup bunun üçte ikisi ise buzullarda ve buz örtüsündedir [1]. Artan insan nüfusu ve yoğun sanayileşme nedeniyle ortaya çıkan atık sular, kısıtlı ve yenilenmeyen tatlı su kaynaklarını kirletmektedir. Atık sular, son zamanlarda dünya çapında bir çevre kirliliği problemi haline gelmiştir. Atık suların işlenip tekrar kullanılabilir hale gelmesi için büyük bir çaba ve enerji sarf edilmektedir. Atık sularındaki organik kirlerin düşük maliyetli ve temiz bir yolla giderilmesinde fotokatalitik bir çözüm olarak önerilebilir. Fotokatalitik, olgusal bir terim olup ışığa maruz kalan fotokatalizör malzemelerin kimyasal bir reaksiyonun oranını değiştirmesi olayıdır. En yaygın olarak kullanılan fotokatalizörler yarıiletkenler olup bunların başında titanyum dioksit (TiO₂) gelmektedir. 1972 yılında Fujishima ve Honda'nın öncü çalışmasında TiO₂, UV ışık ile uyarılarak suyun

ayrıştırılması ile H₂ üretilmiştir [2]. Bu çalışmadan sonra fotokatalitiğin kapsamı genişleyerek fotokatalitik bozunma, fotokatalitik CO₂ indirgemesi ve ışıkla uyarılarak kendi kendini temizleyen yüzeyler gibi pek çok uygulama yapılmıştır. Fotokatalizör olarak en çok kullanılan yarıiletken TiO₂ olmasına rağmen, TiO₂'nin geniş bant aralığı (3.2 eV), güneş ışığının yalnızca %5'ini oluşturan UV ışık ile uyarılarak uygulama sahasını kısıtlamaktadır. Bu nedenle bir yandan katkılama yoluyla TiO₂'nin yapısında değişiklikler yapmak üzere pek çok çaba sarf edilirken diğer taraftan da alternatif olarak çinko oksit (ZnO) [3], tungsten oksit (WO₃) [4], vanadyum pentoksit (V₂O₅) [5], hematit (Fe₂O₃) [6], bizmut vanadat (BiVO₄) [7], bakır (I) oksit (Cu₂O) [8] ve kalay dioksit (SnO₂) [9] gibi pek çok yarıiletken çalışılmıştır. Bu metal oksitler arasında SnO₂, TiO₂'ye göre daha yüksek elektron mobilitesi (421.70 cm²/(V·s)), düşük maliyeti ve yüksek optiksel şeffaflık gibi sıra dışı özellikleri nedeniyle gelecek

*İlgili yazar: teozturk@gmail.com

vadeden bir malzemedir [10]. SnO₂; gas sensörlerinde [10, 11], boya duyarlı güneş hücrelerinde [12-14], perovskit güneş hücrelerinde [15, 16], fotodiyotlarda [17] ve lityum-iyon pillerde [18] yaygın olarak kullanılan n-tipi bir yarıiletken malzemedir. Bunun dışında SnO₂'nin sahip olduğu zehirlilik oldukça düşük olup sağlığa olumsuz etkileri ve kanserojen özellikleri yoktur [19].

SnO₂'nin fotokatalizör olarak kullanıldığı ilk çalışmalarda TiO₂ ve ZnO gibi fotokatalizörlerle oluşturduğu kompozit yapılar kullanılmıştır [20-23]. İki farklı yarıiletken bir araya getirildiğinde SnO₂'nin daha düşük seviyedeki iletim bandı ışık ile üretilmiş elektronlar için bir havuz gibi davranır. Işık ile üretilmiş boşluklar ters yönde hareket ederek diğer yarıiletkenin değerlik bandında toplanırlar. Böylece elektronların ve boşlukların ayrılma verimi artarak yarıiletkenlerin fotokatalitik aktivitesi artar [24]. Literatürde SnO₂ ve farklı yarıiletkenlerle yapılmış kompozit yapıların fotokatalitiği üzerine çalışmalar [25-29] yoğun olmasına rağmen SnO₂ ve SnO'nun karışık fazlarının bir arada bulunabilmesi sebebiyle saf SnO₂'nin ve saf SnO'nun fotokatalizör olarak kullanımı azdır [30-32].

SnO₂ sahip olduğu sıra dışı özelliklere rağmen, geniş bant aralığı (3.6 eV [33]) nedeniyle fotokatalitik aktivitesi düşüktür. Bu bant aralığını değiştirebilmek için SnO₂ çeşitli metallerle katkılanabilir. Katkılama yoluyla oluşacak olan yerel enerji seviyeleri, SnO₂'nin taban durumundan ışık ile üretilen elektronları toplayacak, geride kalan boşluklar da radikallerin oluşmasında kullanılacaktır. Böylelikle SnO₂'nin taban durumundan ışık ile üretilen elektronlar; O₂ molekülleri tarafından yakalanıp süperoksit radikallerinin, boşluklar ise H₂O molekülleri ile tepkimeye girip hidroksil radikallerinin oluşmasını sağlayacaktır. Literatürde SnO₂'nin fotokatalitik aktivitesini artırmak için çeşitli metallerle katkılamalar yapılmıştır. Vignesh ve ark. [34] kurkumin modifiyeli gümüş (Ag) katkılı SnO₂ nanoparçacıkları basit kimyasal emprenye yöntemi ile elde ederek bunların fotokatalitik aktivitelerini rose bengal'in görünür ışık altında bozunması ile ölçmüşlerdir. Entradas ve ark. [35] kobalt (Co) katkılı SnO₂ nanoparçacıkları hızlı kimyasal bir yolla sentezleyerek 4-Hidroksibenzoik Asit (4-HBA)'nın fotokatalitik olarak bozunmasını incelemişlerdir. Rashad ve ark. [36] çinko, nikel, kobalt ve mangan katkılı SnO₂ nanoparçacıkları birlikte çöktürme yoluyla elde ederek UV ışık altında metilen mavisinin bozunumunu araştırmışlardır. Reddy ve ark. 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada [37] vanadyum katkılı SnO₂ nanoparçacıklarla UV ışık altında Rodamin B (RhB)'nin bozunumunu incelemişlerdir, yine aynı grup 2017 yılında ise [38] krom (Cr) katkılı SnO₂ kuantum nokta yapılarla metil turuncusunun fotokatalitik bozunumunu incelemişlerdir. Vadivel ve Rajarajan [39] bakır (Cu) katkılı SnO₂ ince filmleri kimyasal banyo biriktirme tekniği ile elde ederek bu filmlerin fotokatalitik aktivitesini görünür ışık altında

metilen mavisini ve RhB'nin bozunumu ile gözlemişlerdir.

SnO₂'nin fotokatalitik aktivitesini artırmak için başka bir yol da gözenekliliği artırmaktır. Gözenekli SnO₂ yapısı, daha fazla yüzey alanına ve fotokatalizörlerin ışık ile etkileşimini artırma potansiyeline sahiptir. Gözenekli SnO₂ yapısının hazırlanabilmesi için literatürde polimerlerin, iyonik sıvıların ve yüzey aktif maddelerin kullanımı ya da farklı kimyasal hazırlama yöntemleri gibi pek çok yaklaşım rapor edilmiştir. Ulagappan ve Rao [40], bir anyonik yüzey aktif madde olan dioktil sodyum sülfosükinat (AOT) kullanarak altıgen yapılu gözenekli SnO₂ yapısı elde etmişlerdir. Wang ve ark. [41] yüksek özgül yüzey alanına sahip mezo-gözenekli yapıdaki SnO₂'yi asidik koşullar altında bir katyonik yüzey aktif madde (setiltrimetilamonyum bromür (CTAB)) kullanarak sentezlemişlerdir. Gözenekli SnO₂ elde etmek için kullanılan başka bir malzeme de gözenekli silika (SBA-15) olup SBA-15 iştirilmiş SnO₂ nanoparçacıklarla UV ışık altında RhB'nin bozunması incelenmiştir [42]. Ma ve ark. [43] gözenekli SnO₂ yapısını bir biyopolimer olan sodyum aljinat (SA) destekli hidrotermal yöntem ile elde etmiş ve bu parçacıkların fotokatalitik aktivitelerini RhB'nin bozunması yolu ile inceleyerek saf SnO₂'ye göre oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Malik ve ark. [44] oldukça gözenekli SnO₂ nanoçiçek (nanoflower) yapıya sahip nanoparçacıkları bir yüzey aktif madde olan sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanarak hidrotermal yöntemi ile sentezlemiş ve rose bengal boyasının bozunumunu görünür ışık altında incelemişlerdir.

Yüzey aktif maddeler arasında bir başka dikkat çeken malzeme de bir selüloz türevi olan sodyum karboksimetil selüloz (Na-CMC) olup, bu bileşik literatürde gözenekli yapıya sahip SnO₂ lityum iyon pillerinin anot kısmında [45, 46] sıklıkla kullanılmaktadır. Bu sunulan çalışmada saf SnO₂ ve Na-CMC-SnO₂ kompozit yapılar, doğrudan koloidal SnO₂ çözeltisi kullanılarak oldukça kolay bir şekilde damlatma biriktirme (drop-casting) yöntemi ile elde edilmiş ve bu kompozitlerin fotokatalitik aktiviteleri metilen mavisini çözeltisinin UV ışık altında bozunumu ile incelenmiştir. Ayrıca kompozit yapıların yapısal ve morfolojik analizlerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışınları kırınımı (XRD) kullanılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Kalay oksit (SnO₂) çözeltisi (Tin (IV) Oxide, 15% in H₂O Colloidal Dispersion), başlangıç malzemesinin 1/5 oranında de-iyonize su (DIW) içerisinde seyreltilmesi ile elde edilmiştir. İlgili çözelti oda sıcaklığında 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak c-SnO₂ olarak adlandırılmıştır. Kompozit yapıları elde edebilmek için belirli miktarlarda (5-10 mg/mL) sodyum karboksimetil selüloz (Na-CMC) malzemesi hazırlanan c-SnO₂

çözeltisi içerisinde katılmıştır. Na-CMC eklenmiş SnO₂ süspansiyonları mp-SnO₂ olarak adlandırılarak oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra ilgili süspansiyonlar damlatma biriktirme yöntemiyle 80 °C'deki ısıtıcı üzerinde bekletilen lamel camlar üzerine biriktirilmiştir. Üzerleri malzeme kaplı lamellere 180 °C'de 30 dakika boyunca tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Nihai olarak fotokatalitik işlemlerde kullanılacak c-SnO₂ ve mp-SnO₂ fotokatalizörlerin toz halleri cam yüzeyden kazıma yöntemiyle elde edilmiştir.

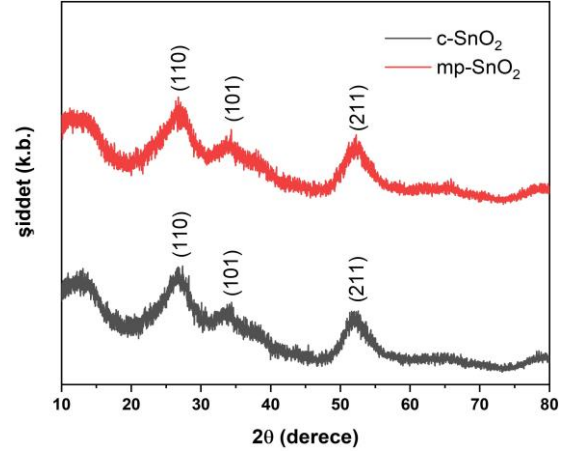
Fotokatalizörlerin XRD analizi, Bruker D8 Advance Da Vinci cihazı ile oda sıcaklığında CuK α radyasyon ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) kullanılarak $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ sınır aralıklarında alınmıştır. SEM görüntülerini elde edebilmek için parçacıklar flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı cam üzerine kaplanarak Hitachi SU5000 SEM cihazı ile 3 kV hızlandırma gerilimi altında elde edilmiştir.

Damlatma biriktirme yöntemi ile edilmiş olan saf, %5 ve %10 Na-CMC içeren SnO₂ fotokatalizörlerinin fotokatalitik aktiviteleri UV ışık altında metilen mavisi sulu çözeltisinin bozunumu yoluyla incelenmiştir. Fotokatalitik deneyleri için soğurma ölçümleri Shimadzu UV-1800 spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Bu deneylerde öncelikle 12 ppm'lik metilen mavisi, 50 ml deiyonize suya eklenerek karanlık ortamda 60 dakika manyetik karıştırıcıda 450 rpm hızla karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 3 ml çekilerek spektrofotometre yardımıyla 0. dakika soğurma ölçümü yapılarak sıvı tekrar ilk çözeltiliye eklenmiştir. Daha sonra 20 mg saf SnO₂ metilen mavisi çözeltisiyle beraber bir kuvars behere aktarılmıştır. Çözeltinin bulunduğu kuvars beher, fotoreaktörün içine konularak karanlıkta 30 dakika manyetik karıştırıcıda adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin sağlanması için karıştırılmıştır. 30 dakika sonunda 3 ml çözeltilerden çekilerek santrifüj tüpüne yerleştirilip santrifüj işlemine tabi tutulmuş ve fotokatalizörler dibe çöktürülmüştür. Tüpteki sıvı hassas bir şekilde alınarak spektrofotometrede 30. dakikadaki soğurma ölçümü gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da sıvı tekrar santrifüj tüpüne aktararak çalkalanmış ve kuvars behere aktarılmıştır. Böylelikle Saf SnO₂ eklenmiş metilen mavisi çözeltisi 10'ar dakikalık aralıklarla 6 adet Osram Puritec HNS G5 8W UV-C lambası bulunan fotoreaktörde UV ışığa maruz bırakılarak spektrofotometrede soğurmaları ölçülmüş ve toplam 120 dakikalık soğurma spektrumu elde edilmiştir. Aynı prosedür %5 ve %10 Na-CMC içeren SnO₂ nanokompozitler için tekrarlanarak metilen mavisi çözeltisinin UV ışık altındaki bozunumu için 60 dakikalık bir soğurma spektrumu elde edilmiştir.

3. Bulgular

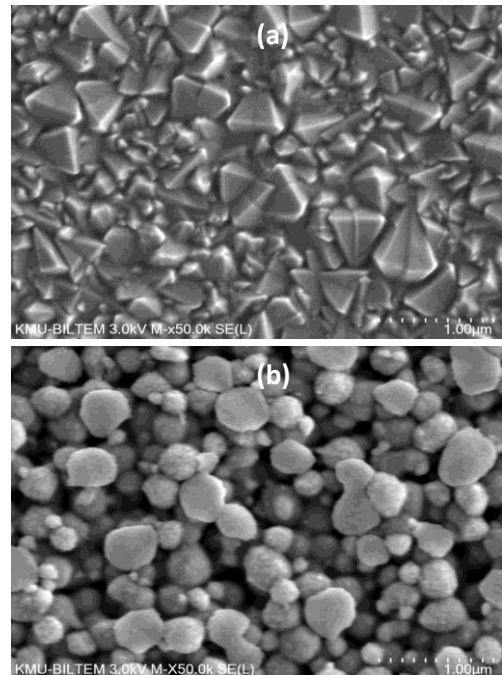
Şekil 1'de damlatma biriktirme yöntemi ile elde edilen c-SnO₂ ve mp-SnO₂ (%5 Na-CMC-SnO₂) kompozitlere

ait XRD deseni verilmektedir. Burada kırmızı ile çizilmiş olan c-SnO₂'nin XRD kırınım pikleri karakteristik SnO₂ pikleri olup veriler JCPDS kartı (JCPDS kart no: 41-1445) ile uyumaktadır. Na-CMC'nin eklenmesinin SnO₂'nin kristal yapısında bir değişikliğe sebep olmadığı görülmektedir. Scherrer denklemi kullanılarak yapılan hesaplamalarda, her iki SnO₂ kristalit boyutunun nm mertebesinde olduğu söylenebilir.

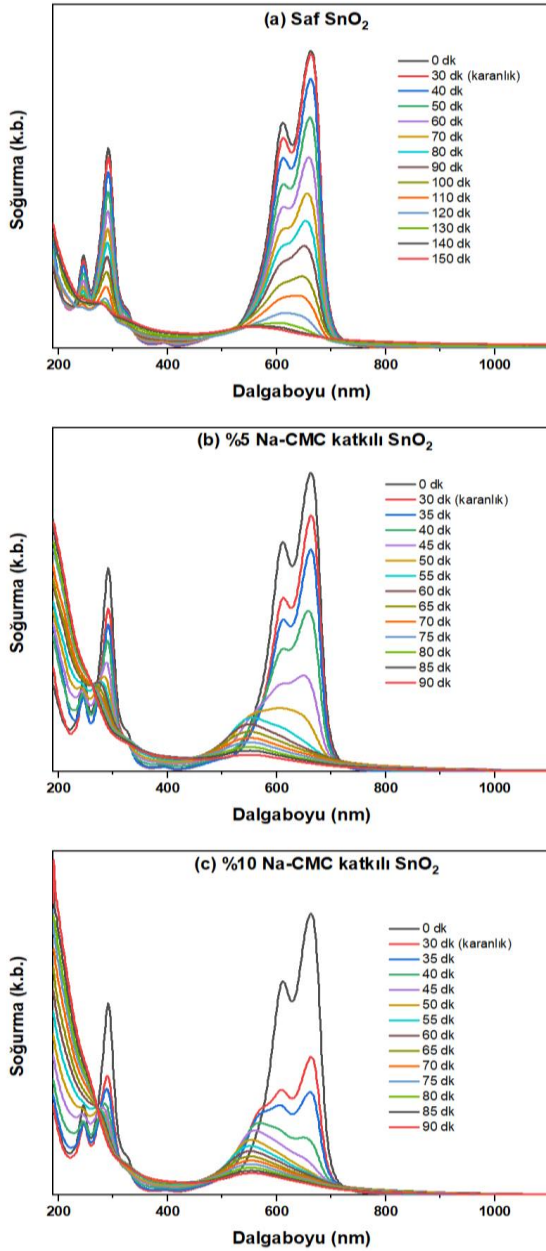


Şekil 1. c-SnO₂ ve mp-SnO₂ (%5 Na-CMC-SnO₂) kompozitlere ait XRD deseni

Şekil 2a-b'de sırasıyla c-SnO₂ ve mp-SnO₂ (%5 Na-CMC-SnO₂) kompozitlere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 2a'da saf SnO₂'nin SEM görüntüsü FTO'nun literatürde bulunan görüntüleri ile benzer morfolojiye sahip olduğundan SnO₂'nin varlığını belirlemek zordur. Şekil 2b'de verilen mp-SnO₂ nanokompozitlerinin SEM görüntüsünde Na-CMC'lerin yüzeyde kümeleniği ve kompozitlerin gözenekli bir yapıya sahip olduğu açıkça görülmektedir.



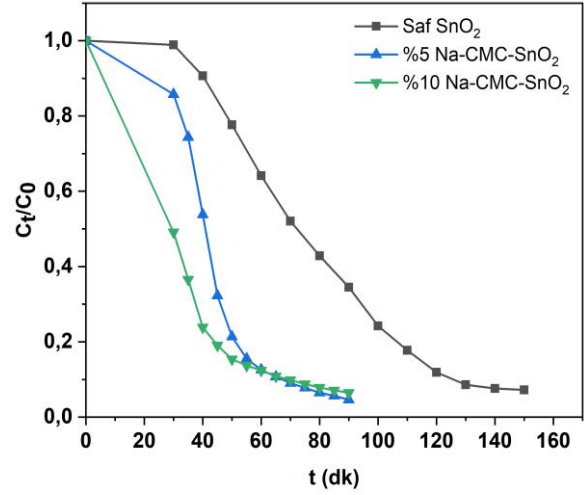
Şekil 2. c-SnO₂ (a) ve mp-SnO₂ (b) nanokompozitlerin SEM görüntüleri



Şekil 3. (a) Saf SnO₂, (b) %5 Na-CMC katkılı SnO₂, (c) %10 Na-CMC katkılı SnO₂ nanokompozitler için MB çözeltisinin UV ışık ile bozunmasının soğurma spektrumları

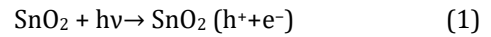
Saf, %5 ve %10 Na-CMC içeren SnO₂ nanokompozitler varlığında UV ışık altında metilen mavisinin bozunumunu incelemek için spektrometrede soğurma spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen soğurma spektrumları sırasıyla Şekil 3a-c'de verilmiştir. Şekil 3a'da saf SnO₂'yi içeren metilen mavisi çözeltisi 30 dakika karanlıkta bekletildiğinde bir bozunuma uğramadan adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine ulaşmıştır. Ancak mp-SnO₂ içeren çözeltiler 30 dakika karanlıkta bekletildiğinde, Şekil 3b ve 3c'de görüldüğü gibi %5 Na-CMC içeren çözelti %14'lük ve %10 Na-CMC içeren çözelti ise %50'lik kayıplarla adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine ulaşmıştır. Buradaki ekstra adsorpsiyonun nedeni metilen mavisi boyası molekülleriyle Na-CMC'nin elektrostatik

etkileşimlerine atfedilebilir [47, 48]. Başka bir deyişle katyonik bir boya olan metilen mavisi ile Na-CMC 'deki negatif yüklerin elektrostatik etkileşimi adsorpsiyonu artırmaktadır. 30. dakikadan sonra uygulanan UV ışıkla çözeltilerdeki soğurma pikinin şiddetleri her 3 numune içinde azalmıştır.

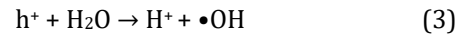
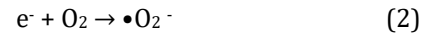


Şekil 4. Saf ve Na-CMC katkılı SnO₂ nanokompozitlerin konsantrasyon oranının zamanla değişimi

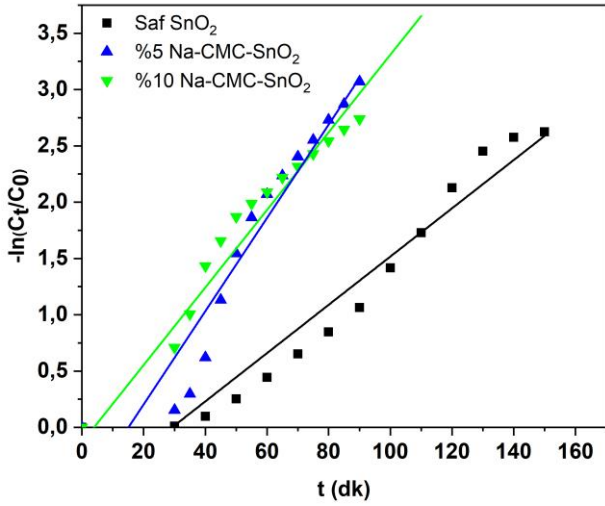
Şekil 4, UV ışık altında bozunmaya uğrayan metilen mavisinin zamana bağlı olarak konsantrasyonun değişim oranını göstermektedir. Na-CMC'nin eklenmesiyle beraber gözeneklilik arttıkça fotokatalitik aktivitede artmaktadır. Zira gözeneklilik yüzey alanını artıracak bu da ışık ile uyarılabilecek fotokatalizörlerle daha çok radikallerin oluşmasını sağlayacaktır. Fotokatalitik aktivitedeki artışı açıklamak için şöyle bir mekanizma önerilebilir: Sahip olduğu geniş bant aralığı (3.6 eV) nedeniyle UV ışık ile SnO₂'nin değerlik bandından iletim bandına uyarılan elektronlar (e⁻) geride boşluklar (h⁺) bırakırlar.



Işık ile üretilmiş elektronlar O₂ molekülleri tarafından tutularak süperoksit radikal anyonlarını oluştururlar. Diğer taraftan boşluklar ise H₂O molekülleri tarafından tutularak hidroksil radikallerinin oluşmasını sağlarlar.



Bu hidroksil radikalleri ve süperoksit radikal anyonlar metilen mavisindeki moleküllerin parçalanmasına ve renginin açılmasına yol açar. Diğer taraftan gözenekli bir morfolojik yapıya sahip mp-SnO₂ nanokompozitlerin sahip oldukları yüksek özgül yüzey alanı nedeniyle daha fazla aktif yer sağlarlar bu da radikallerin daha fazla sayıda üretilmesi demek olup metilen mavisinin daha fazla bozunmasıyla ilişkilendirilebilir.



Şekil 5. Saf SnO₂ ve Na-CMC katkılı SnO₂ nanokompozitlerin reaksiyon oranının zamanla değişimi

Saf, %5 ve %10 Na-CMC içeren SnO₂ fotokatalizörlerini içeren metilen mavisi çözeltilerinin fotokatalitik bozunma oranları Şekil 5'de verilmiştir. Boyanın bozunması, Langmuir-Hinshelwood mekanizmasına dayanan sözde birinci dereceden (pseudo-first-order) bir reaksiyon modeline uyar ve kinetiği şu şekilde ifade edilebilir:

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = k_{app} t \quad (4)$$

Burada C_0 boyanın ilk konsantrasyonu, t zamanı UV ışığa maruz kalınan süre, C_t herhangi bir t anındaki konsantrasyon ve k_{app} sözde birinci dereceden reaksiyon oranı sabitidir. k_{app} değerleri t 'ye karşı $-\ln(C_t/C_0)$ grafiğinin eğiminden elde edilir. Şekil 5'den elde edilen değerler saf SnO₂ için $k_{saf} = 0.02143$, %5 Na-CMC-SnO₂ için $k_5 = 0.0414$ ve %10 Na-CMC-SnO₂ için $k_{10} = 0.03182$ şeklindedir. Bu sonuçlara göre fotokatalitik aktivite %5 Na-CMC katkısı ile artmakta %10 Na-CMC katkısına ulaştığında bir miktar düşmektedir. Yukarıda elde edilen sonuçlar, Na-CMC ilavesi ile fotokatalitik etkini arttırdığına işaret etmektedir. Bu durumun Na-CMC ilavesi ile artan gözeneklilik ve buna bağlı aktif yerlerin artmasına yol açması fotokatalitik aktivitede bir artışa sebep olacağı sonucunu çıkartmaktadır. Bunun yanında Na-CMC miktarının %10 gibi fazla bir değere ulaşmasıyla SnO₂ fotokatalizörünün ışık alma kabiliyeti azalacak ve fotokatalitik aktivitede düşüş gözlenecektir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, c-SnO₂ ve mp-SnO₂ nanokompozitler doğrudan koloidal SnO₂ çözeltisi kullanılarak damlatma biriktirme yöntemi ile üretilmiştir. Elde edilen c-SnO₂ ve nanokompozitlerin yapısal ve morfolojik özellikleri XRD ve SEM analizleri yoluyla incelenirken fotokatalitik aktiviteleri UV ışık altında metilen mavisinin bozunumu yoluyla incelenmiştir. Saf, %5 ve %10 Na-CMC katkılı SnO₂

nanokompozitlerle UV ışık altında yapılan metilen mavisi bozunma deneylerinde gözenekliliğin artmasıyla beraber fotokatalitik aktivitenin artarak bozunmanın arttığı gözlenmiştir. Ancak %10 Na-CMC katkılı SnO₂ gibi daha fazla Na-CMC içeren nanokompozitlerle yapılan deneylerde fotokatalitik aktivitede nispeten bir azalma gözlenmiştir. Bu nispi azalma, gözenekliliği artırmak için kullanılan Na-CMC malzemesinin uygulanan UV ışığın önünü keserek SnO₂ fotokatalizörlerin uyarılmasını azalttığı şeklinde bir açıklama yapılabilir. Bu çalışma; düşük maliyetli, kolay hazırlanabilen ve yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip fotokatalizörlerin geliştirebilmesine yol gösterebilir.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Postel, S. L., Daily, G. C., Ehrlich, P. R. 1996. Human Appropriation of Renewable Fresh Water. Science, 271(5250), 785-788.
- [2] Fujishima, A., Honda, K. 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature, 238(5358), 37-38.
- [3] Yıldırım, Ö. A., Unalan, H. E., Durucan, C. 2013. Highly Efficient Room Temperature Synthesis of Silver-Doped Zinc Oxide (ZnO:Ag) Nanoparticles: Structural, Optical, and Photocatalytic Properties. Journal of the American Ceramic Society, 96(3), 766-773.
- [4] Szilagyı, I. M., Forizs, B., Rosseler, O., Szegedi, A., Nemeth, P., Kiraly, P., Tarkanyi, G., Vajna, B., Varga-Josepovits, K., Laszlo, K., Toth, A. L., Baranyai, P., Leskela, M. 2012. WO3 photocatalysts: Influence of structure and composition. Journal of Catalysis, 294, 119-127.
- [5] Jayaraj, S. K., Sadishkumar, V., Arun, T., Thangadurai, P. 2018. Enhanced photocatalytic activity of V2O5 nanorods for the photodegradation of organic dyes: A detailed understanding of the mechanism and their antibacterial activity. Materials Science in Semiconductor Processing, 85, 122-133.
- [6] Karunakaran, C., Senthilvelan, S. 2006. Fe2O3-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline. Electrochemistry Communications, 8(1), 95-101.
- [7] Zhang, Z., Wang, W., Shang, M., Yin, W. 2010. Photocatalytic degradation of rhodamine B and phenol by solution combustion synthesized

- BiVO₄ photocatalyst. *Catalysis Communications*, 11(11), 982-986.
- [8] Xu, L., Xu, H., Wu, S., Zhang, X. 2012. Synergy effect over electrodeposited submicron Cu₂O films in photocatalytic degradation of methylene blue. *Applied Surface Science*, 258(11), 4934-4938.
- [9] Li, Y., Yang, Q., Wang, Z., Wang, G., Zhang, B., Zhang, Q., Yang, D. 2018. Rapid fabrication of SnO₂ nanoparticle photocatalyst: computational understanding and photocatalytic degradation of organic dye. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5(12), 3005-3014.
- [10] Das, S., Jayaraman, V. 2014. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. *Progress in Materials Science*, 66, 112-255.
- [11] Wei, B. -Y., Hsu, M. -C., Su, P. -G., Lin, H. -M., Wu, R. -J., Lai, H. -J. 2004. A novel SnO₂ gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 101(1), 81-89.
- [12] Birkel, A., Lee, Y. -G., Koll, D., Meerbeek, X. V., Frank, S., Choi, M. J., Kang, Y. S., Char, K., Tremel, W. 2012. Highly efficient and stable dye-sensitized solar cells based on SnO₂ nanocrystals prepared by microwave-assisted synthesis. *Energy & Environmental Science*, 5(1), 5392-5400.
- [13] Ferrere, S., Zaban, A., Gregg, B. A. 1997. Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(23), 4490-4493.
- [14] Tennakone, K., R. R. A. Kumara, G., R. M. Kottegoda, I., P. S. Perera, V. 1999. An efficient dye-sensitized photoelectrochemical solar cell made from oxides of tin and zinc. *Chemical Communications*, 1, 15-16.
- [15] Jiang, Q., Chu, Z., Wang, P., Yang, X., Liu, H., Wang, Y., Yin, Z., Wu, J., Zhang, X., You, J. 2017. Planar-Structure Perovskite Solar Cells with Efficiency beyond 21%. *Advanced Materials*, 29(46), 1703852.
- [16] Akin, S. 2019. Hysteresis-Free Planar Perovskite Solar Cells with a Breakthrough Efficiency of 22% and Superior Operational Stability over 2000 h. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(43), 39998-40005.
- [17] Aldemir, D. A., Benhaliliba, M., Benouis, C. E. 2020. Photodiode based on Al-doped SnO₂: Fabrication, current-voltage and capacitance-conductance-voltage measurements. *Optik*, 222, 165487.
- [18] Park, M. -S., Wang, G. -X., Kang, Y. -M., Wexler, D., Dou, S. -X., Liu, H. -K. 2007. Preparation and Electrochemical Properties of SnO₂ Nanowires for Application in Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(5), 750-753.
- [19] Bhattacharjee, A., Ahmaruzzaman, M., Sinha, T. 2015. A novel approach for the synthesis of SnO₂ nanoparticles and its application as a catalyst in the reduction and photodegradation of organic compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 751-760.
- [20] Vinodgopal, K., Kamat, P. V. 1995. Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using SnO₂/TiO₂ Coupled Semiconductor Thin Films. *Environmental Science & Technology*, 29(3), 841-845.
- [21] Vinodgopal, K., Bedja, I., Kamat, P. V. 1996. Nanostructured Semiconductor Films for Photocatalysis. *Photoelectrochemical Behavior of SnO₂/TiO₂ Composite Systems and Its Role in Photocatalytic Degradation of a Textile Azo Dye*. *Chemistry of Materials*, 8(8), 2180-2187.
- [22] Cun, W., Jincai, Z., Xinming, W., Bixian, M., Guoying, S., Ping'an, P., Jiamo, F. 2002. Preparation, characterization and photocatalytic activity of nano-sized ZnO/SnO₂ coupled photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(3), 269-279.
- [23] Wang, C., Xu, B. -Q., Wang, X., Zhao, J. 2005. Preparation and photocatalytic activity of ZnO/TiO₂/SnO₂ mixture. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(11), 3500-3506.
- [24] Hou, L. -R., Yuan, C. -Z., Peng, Y. 2007. Synthesis and photocatalytic property of SnO₂/TiO₂ nanotubes composites. *Journal of Hazardous Materials*, 139(2), 310-315.
- [25] Keles, E., Yildirim, M., Öztürk, T., Yildirim, O. A. 2020. Hydrothermally synthesized UV light active zinc stannate:tin oxide (ZTO:SnO₂) nanocomposite photocatalysts for photocatalytic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 110, 104959.
- [26] Xia, H. -L., Zhuang, H. -S., Zhang, T., Xiao, D. -C. 2007. Photocatalytic degradation of Acid Blue 62 over CuO-SnO₂ nanocomposite photocatalyst under simulated sunlight. *Journal of Environmental Sciences*, 19(9), 1141-1145.
- [27] Kang, J., Kuang, Q., Xie, Z. -X., Zheng, L. -S. 2011. Fabrication of the SnO₂/α-Fe₂O₃ Hierarchical Heterostructure and Its Enhanced Photocatalytic Property. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(16), 7874-7879.
- [28] Baylan, E., Culu, A., Yildirim, M., Öztürk, T., Sönmezoglu, S., Yildirim, O. A. 2019. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Çinko Stanat (Zn₂SnO₄) Nanoparçacıklarının Fotokatalitik Performanslarının İncelenmesi. *Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(3), 645-653.

- [29] Dursun, S., Kaya, İ. C., Kocabaş, M., Akyıldız, H., Kalem, V. 2020. Visible light active heterostructured photocatalyst system based on CuO plate-like particles and SnO₂ nanofibers. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 17(3), 1479-1489.
- [30] Kim, S. P., Choi, M. Y., Choi, H. C. 2016. Photocatalytic activity of SnO₂ nanoparticles in methylene blue degradation. *Materials Research Bulletin*, 74, 85-89.
- [31] Esen, B., Yumak, T., Sinağ, A., Yıldız, T. 2011. Investigation of Photocatalytic Effect of SnO₂ Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method on the Decolorization of Two Organic Dyes. *Photochemistry and Photobiology*, 87(2), 267-274.
- [32] Haspulat, B., Saribel, M., Kamaş, H. 2020. Surfactant assisted hydrothermal synthesis of SnO nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 96-108.
- [33] Al-Hamdi, A. M., Rinner, U., Sillanpää, M. 2017. Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 107, 190-205.
- [34] Vignesh, K., Hariharan, R., Rajarajan, M., Suganthi, A. 2013. Photocatalytic performance of Ag doped SnO₂ nanoparticles modified with curcumin. *Solid State Sciences*, 21, 91-99.
- [35] Entradas, T., Cabrita, J. F., Dalui, S., Nunes, M. R., Monteiro, O. C., Silvestre, A. J. 2014. Synthesis of sub-5 nm Co-doped SnO₂ nanoparticles and their structural, microstructural, optical and photocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics*, 147(3), 563-571.
- [36] Rashad, M. M., Ismail, A. A., Osama, I., Ibrahim, I. A., Kandil, A. H. T. 2014. Decomposition of Methylene Blue on Transition Metals Doped SnO₂ Nanoparticles. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 42(5), 657-663.
- [37] Reddy, C. V., Babu, B., Vattikuti, S. V. P., Ravikumar, R. V. S. S. N., Shim, J. 2016. Structural and optical properties of vanadium doped SnO₂ nanoparticles with high photocatalytic activities. *Journal of Luminescence*, 179, 26-34.
- [38] Reddy, C. V., Babu, B., Shim, J. 2017. Synthesis of Cr-doped SnO₂ quantum dots and its enhanced photocatalytic activity. *Materials Science and Engineering: B*, 223, 131-142.
- [39] Vadivel, S., Rajarajan, G. 2015. Influence of Cu doping on structural, optical and photocatalytic activity of SnO₂ nanostructure thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(8), 5863-5870.
- [40] Ulagappan, N., Rao, C. N. R. 1996. Mesoporous phases based on SnO₂ and TiO₂. *Chemical Communications*, (14), 1685-1686.
- [41] Wang, Y., Ma, C., Sun, X., Li, H. 2001. Synthesis of mesoporous structured material based on tin oxide, Microporous and Mesoporous Materials, 49 (1), 171-178.
- [42] Srinivasan, N. R., Bandyopadhyaya, R. 2012. Highly accessible SnO₂ nanoparticle embedded SBA-15 mesoporous silica as a superior photocatalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 149(1), 166-171.
- [43] Ma, L., Zhou, X. -P., Xu, L. -M., Xu, X. -Y., Zhang, L. -L. 2014. Biopolymer-assisted hydrothermal synthesis of SnO₂ porous nanospheres and their photocatalytic properties. *Ceramics International*, 40(8, Part B), 13659-13665.
- [44] Malik, R., Tomer, V. K., Rana, P. S., Nehra, S. P., Duhan, S. 2015. Surfactant assisted hydrothermal synthesis of porous 3-D hierarchical SnO₂ nanoflowers for photocatalytic degradation of Rose Bengal. *Materials Letters*, 154, 124-127.
- [45] Xu, H., Chen, J., Wang, D., Sun, Z., Zhang, P., Zhang, Y., Guo, X. 2017. Hierarchically porous carbon-coated SnO₂@graphene foams as anodes for lithium ion storage. *Carbon*, 124, 565-575.
- [46] Park, G. D., Kang, Y. C. 2018. Rational design and synthesis of hierarchically structured SnO₂ microspheres assembled from hollow porous nanoplates as superior anode materials for lithium-ion batteries. *Nano Research*, 11(3), 1301-1312.
- [47] Yan, H., Zhang, W., Kan, X., Dong, L., Jiang, Z., Li, H., Yang, H., Cheng, R. 2011. Sorption of methylene blue by carboxymethyl cellulose and reuse process in a secondary sorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 380(1), 143-151.
- [48] Chowdhury, R., Barah, N., Rashid, M. H. 2016. Facile Biopolymer Assisted Synthesis of Hollow SnO₂ Nanostructures and Their Application in Dye Removal. *ChemistrySelect*, 1(15), 4682-4689.