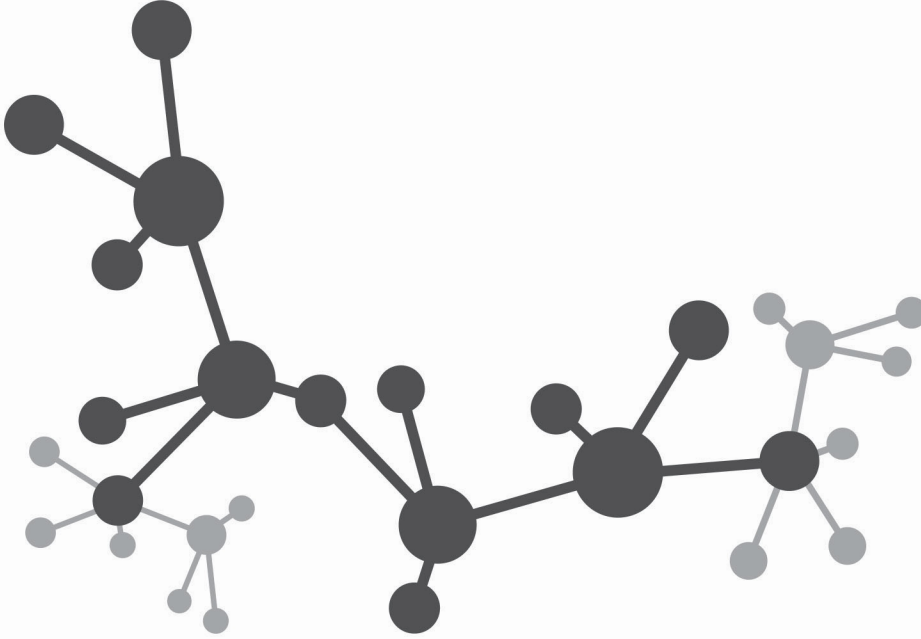




FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Journal of Natural and Applied Sciences

aralık



Cilt: 25 Sayı: 03 Volume: 25 Issue: 03 e-ISSN: 1308 6529

2021
ISPARTA



SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

Cilt 25, Sayı 3, Yıl 2021

SÜLEYMAN DEMİREL UNIVERSITY

Journal of Natural and Applied Sciences

Volume 25, Issue 3, 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
Cengiz GAZELOĞLU, Doç. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi
(Enstitü Müdür Yardımcısı)
Banu ESENCAN TÜRKASLAN, Dr.
Öğr. Üyesi
Süleyman Demirel Üniversitesi
(Enstitü Müdür Yardımcısı)
Hasan KÖSEOĞLU, Doç. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi

Yasemin COŞKUN, Doç. Dr.
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
Tunahan TURHAN, Doç. Dr.
Süleyman Demirel 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 NURİYEYEV, 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
Cengiz GAZELOĞLU, Asst. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
(Associate Director of the Institute)
Banu ESENCAN TÜRKASLAN,
Asst. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
(Associate Director of the Institute)
Hasan KÖSEOĞLU, Assoc. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University

Yasemin COŞKUN, Assoc.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
Tunahan TURHAN, Assoc. Prof.
Dr. Süleyman Demirel 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

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| The Effect of Industrial Heat Treatment on The Wettability and Dimensional Stability of Ash (<i>Fraxinus excelsior</i>) Wood..... | 473-480 |
| <i>Endüstriyel Isıl İşlemin Dişbudak (Fraxinus excelsior) Odununun Boyutsal Stabilitate ve İslanabilirliği Üzerine Etkisi</i> | |
| Şemsettin KILINÇARSLAN, Yasemin ŞİMŞEK TÜRKER | |
| Mimarlık Fakültesi Öğrencilerinin Ekolojik Ayak İzi Farkındalık Düzeyi..... | 481-491 |
| <i>Awareness Level of the Faculty of Architecture Students' Ecological Footprint</i> | |
| Şehriban ERASLAN, Destan SEÇME | |
| Ordu İli Arazi Örtüsü/Alan Kullanımı Değişiminin (1990-2018) CORINE Verileri Kullanılarak Değerlendirilmesi..... | 492-498 |
| <i>Evaluation of Land Cover/Land Use Change in Ordu Province (1990-2018) Using CORINE Data</i> | |
| Pervin YEŞİL, Mesut GÜZEL | |
| Enhancing Phycoerythrin and Phycocyanin Production from <i>Porphyridium cruentum</i> CCALA 415 in Synthetic Wastewater: The Application of Theoretical Methods on Microalgae | 499-512 |
| <i>Sentetik Atıksuda Porphyridium cruentum CCALA 415'den Fikoeritrin ve Fikosiyanin Üretimini Arttırılması: Mikroalgelere Teorik Metotların Uygulanması</i> | |
| Melih ONAY | |
| Modifiye Grafit Elektrotlar Kullanılarak Bazı Tetrasiklinlerin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi.. | 513-518 |
| <i>Investigation of Electrochemical Behaviors of Some Tetracyclines Using Modified Graphite Electrodes</i> | |
| Berrin GÜRLER AKYÜZ, Sabriye PERÇİN ÖZKORUCUKLU, Esengül KIR | |
| Göğüs İncelemelerinde Farklı Tüp Voltajının Tüm Vücut Dozu ve Görüntü Kalitesine Etkisinin Termoluminesans Dozimetrelerle Değerlendirilmesi..... | 519-528 |
| <i>Evaluation Of Different Tube Voltage Effect On Effective Dose and Image Quality For Chest Examinations With Thermoluminescence Dosimeters</i> | |
| Duygu YAVUZ, Eren ŞAHİNER, Engin AŞLAR, Niyazi MERİÇ | |
| Pirina Katkısının Bitümlü Kaplamaların Nem Direncine Etkisi..... | 529-538 |
| <i>The Effect of Pirina Additive on Moisture Resistance of Bituminous Pavements</i> | |
| Tacettin GEÇKİL, Ceren Beyza İNCE, Semih İSSİ | |
| Molecular Docking Analysis of Used Drugs for the Treatment of Cancer | 539-547 |
| <i>Kanser Tedavisinde Kullanılan İlaçların Moleküler Kenetlenme Analizi</i> | |
| A. Demet DEMİRAG, Sefa ÇELİK, Sevim AKYÜZ, Ayşe ÖZEL | |
| Zeolit Üzerine Desteklenmiş Fe Katkılı TiO ₂ üzerinde İndigo Boyasının Fotobozunmasının Araştırılması | 548-557 |
| <i>Investigation of Photodegradation of Indigo Dye on Fe Doped TiO₂ Supported with Zeolite</i> | |
| Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR, Levent ŞENDOĞDULAR | |
| Pamuk Küspesinin Sıva Harcı İçerisinde Agrega Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması..... | 558-563 |
| <i>Investigation of the Usability of Cotton Pulp as Aggregate in Plaster Mortar</i> | |
| Yusuf Tahir ALTUNCI, Cenk ÖCAL | |
| Tarihi Yapılarda Kağıt Yapı Malzemelerinin Koruma Uygulamalarında Kullanılabilecek Bir Yöntem Önerisi.. | 564-577 |
| <i>A Method Suggestion That Can Be Used in Conservation of Masonry Materials in Historical Buildings</i> | |
| Zeynep Sena KARKAŞ, Seden ACUN ÖZGÜNLER | |
| Kente Ulaşımı Sağlayan Binaların Kent İmajına Etkisi; Trabzon Örneği | 578-593 |
| <i>The Effects of the Buildings Providing Access to the City on the Image of the City; Trabzon Example</i> | |
| Demet YILMAZ YILDIRIM | |
| Mahalle Mescitlerinin Akustik Konfor Analizi: Konya'dan İki Örnek..... | 594-609 |
| <i>Acoustic Comfort Analysis of Neighborhood Masjids: Two Cases from Konya</i> | |
| Rumeysa TUNA, Fatih SEMERCİ, Mehmet Emin BAŞAR, Ali KAYGISIZ | |
| NiCr Bağ Kaplamaya Sahip Termal Bariyer Kaplama (TBC) Sisteminin Mekanik Alaşım Yöntemi Kullanılarak Üretilen CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (CMAS) Tozları ile Korozyon Davranışlarının İncelenmesi..... | 610-617 |
| <i>Investigation of Corrosion Behavior of Thermal Barrier Coating (TBC) System with NiCr Bond Coating with CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) Powders Produced Using the Mechanical Alloying Method</i> | |
| Ashhan ATAR, Yasin OZGURLUK | |
| İMobileNet CNN Yaklaşımları ve Özellik Seçme Yöntemleri Kullanarak Araç Türlerini Sınıflandırma | 618-628 |
| <i>Classification of Vehicle Types Using İMobileNet CNN Approaches and Feature Selection Methods</i> | |
| Gürkan DOĞAN, Burhan ERGEN | |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Bayes Açığortay Regresyon Tekniği ve Bir Uygulama | 629-635 |
| <i>Bayesian Bisector Regression Technique and an Application</i> | |
| Ece ÖZGÖREN, Sinan SARAÇLI | |
| Yeşil Mutabakat Çerçevesinde Kentsel Yeşil Alanların Yeşil Altyapı Sistemine Entegrasyonu: Antalya-Konyaaltı Örneği | 636-643 |
| <i>Integration of Urban Green Lands into Green Infrastructure System in the Framework of European Green Deal: The Case Study of Konyaaltı-Antalya, Turkey</i> | |
| Serdar SELİM | |
| Politiyofen/PEDOT Kompozitinin Termoelektrik Özelliklerine Sıvı Kristal ve Manyetik Alanın Etkisi | 644-649 |
| <i>Effect of Liquid Crystal and Magnetic Field on The Thermoelectric Properties of Polythiophene/PEDOT Composite</i> | |
| Keziban HÜNER, Tuğba GÜNTAV | |
| Görüntü İşlemede Görüntü Kalitesinin Belirlenmesi için Alternatif Bir İstatistiksel Yaklaşım: Bland-Altman Metodu | 650-657 |
| <i>An Alternative Statistical Approach for Determining Image Quality in Image Processing: Bland-Altman Method</i> | |
| Şevkiye BABACAN, İbrahim KILIÇ | |
| Giresun Kenti Yaya Bölgelerinin Kullanıcı Tercihleri Doğrultusunda İncelenmesi | 658-664 |
| <i>Investigation of Giresun City Pedestrian Zones According to User Preferences</i> | |
| Eda KALAFAT, Pervin YEŞİL | |
| Eşdüzey Kavşak Düzenleme Projelerinde Bir Algoritma Önerisi: Yalova İli Örneği | 665-678 |
| <i>An Algorithm Approach for Intersection Design Projects: The Case of Yalova Province</i> | |
| Berk GÜRSEL, Mert BECERİKLİ, Gürcan SARISOY, Yavuz DELİCE | |
| Günlük Hasta Sayısı ile Google Topluluk Hareket Raporları Arasındaki İlişkilerin Negatif Binom Regresyonla İncelenmesi: Covid-19 Türkiye Örneği | 679-684 |
| <i>Examining the Relationships between Number of Daily Patients and Google Community Mobility Reports with Negative Binomial Regression: The Case of Covid-19 Turkey</i> | |
| Serkan AKOGUL, Enes FİLİZ | |
| 2-((2-Hidroksibenziliden)amino)-4-Nitrofenol Schiff Bazının Teorik Olarak İncelenmesi ve Bazı Quantum Kimyasal Parametrelerinin Hesaplanması | 685-698 |
| <i>The Conformation Analysis and Certain Theoretical Calculations of 2-((2-hydroxybenziliden)amino)-4-nitrophenol</i> | |
| Halil BERBER, Ülkü Dilek UYSAL | |
| Al-10Si-xMg Alaşımının CALPHAD Metodolojisi ile Termodinamik Karakterizasyonu | 699-704 |
| <i>Thermodynamic Characterization of Al-10Si-xMg Alloy with CALPHAD Methodology</i> | |
| Yağız AKYILDIZ, Onur ÖZTÜRK, Bartu SİMSAR | |
| m-Sübstitüeli Monoazo Boyarmaddeler: Sentez, Karakterizasyon ve Absorpsiyon Özellikleri | 705-711 |
| <i>m-Substituted Monoazo Dyes: Synthesis, Characterization and Absorption Properties</i> | |
| Tuğçe TÜRKMEN, Barış SEZGİN, Tahir TİLKİ | |
| İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi ile Hypericum triquetrifolium Türünün Elementel Analizi | 712-716 |
| <i>Elemental Analysis of Hypericum triquetrifolium Species by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> | |
| Sabriye AYDINOĞLU, Tuba SERBETCI | |
| Contributions to the Turkish Aphid Fauna from Aegean and Mediterranean Part of Turkey | 717-720 |
| <i>Türkiye'nin Ege ve Akdeniz Bölgesinden Türkiye Afıt (Hemiptera: Aphidoidea) Faunasına Katkılar</i> | |
| Özhan ŞENOL, Gazi GÖRÜR, Gizem BAŞER, Hayal AKYILDIRIM BEĞEN | |
| Metilen Mavisinin SiCl@AgNP Nanokompoziti ile Gideriminin İncelenmesi | 721-730 |
| <i>Investigation of the Removal of Methylene Blue with SiCl@AgNP Nanocomposite</i> | |
| Bülent KIRKAN, Burcu AKYOL | |
| Merkezi Bir Kompozit Tasarım Kullanılarak Karboksimetil Selüloz Temelli Hidrojelin Şişme Oranının Belirlenmesi | 731-745 |
| <i>Determination of Swelling Ratio on Carboxymethyl Cellulose-Based Hydrogel Using A Central Composite Design</i> | |
| İlkay KONÇE, Ebru ÇUBUK DEMİRALAY, Yaşar Doğan DALDAL | |

The Effect of Industrial Heat Treatment on The Wettability and Dimensional Stability of Ash (*Fraxinus excelsior*) Wood

Şemsettin KILINÇARSLAN*¹, Yasemin ŞİMŞEK TÜRKER¹

¹Suleyman Demirel University, Faculty of Engineering, Department of Civil Engineering, 32600, Isparta, Turkey

(Alınış / Received: 07.09.2020, Kabul / Accepted: 19.10.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Keywords

Heat treatment,
Ash,
Wettability,
Dimensional stability

Abstract: In this study is to examine the effect of industrial heat treatment application on the dimensional stability and dynamic wettability properties of ash (*Fraxinus excelsior*) wood. Ash samples that were heat treated for 120 minutes at 210 degrees according to the ThermoWood process were used. In this study, a total of 30 samples, including 15 heat treated samples with dimensions of 20x20x30 mm, and 15 unheat treated samples were cut and the dynamic wettability and dimensional stability properties were examined.

The results obtained in the study showed that the wettability property of the wood material decreased with the application of heat treatment. It has been determined that the dimensional stability is higher especially in tangential section compared to radial section. It was also found that there is a significant correlation between dynamic wettability property and dimensional stability.

Endüstriyel Isıl İşlemin Dişbudak (*Fraxinus excelsior*) Odununun Boyutsal Stabilite ve Islanabilirliği Üzerine Etkisi

Anahtar Kelimeler

Isıl işlem,
Dişbudak,
Islanabilirlik,
Boyutsal kararlılık

Özet: Çalışmada, endüstriyel ısı işlem uygulamasının dişbudak (*Fraxinus excelsior*) odununun boyutsal stabilite ve dinamik ıslatma özelliği üzerine etkisini incelemektir. ThermoWood prosesine göre 210 derece 120 dakika boyunca ısı işlem görmüş Dişbudak numuneleri kullanılmıştır. Çalışmada 20x20x30 mm boyutlarına sahip 15 adet ısı işlem görmüş numune 15 adet ısı işlem görmemiş numune olmak üzere toplam 30 numune biçilmiş ve dinamik ıslatma özelliği ile boyutsal stabilite özellikleri incelenmiştir.

Çalışmada elde edilen bulgular, ısı işlem uygulaması ile birlikte ağaç malzemenin ıslanabilme özelliğinin azaldığını göstermiştir. Özellikle radyal kesite nazaran teğet kesitte boyutsal kararlılığın daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca dinamik ıslatma özelliği ile boyutsal kararlılık arasında önemli bir korelasyon olduğu belirlenmiştir.

1. Introduction

Demand for sustainable construction materials is increasing in order to reduce energy consumption and CO₂ emissions throughout the World [1-4]. Wood is one of the oldest building materials. Among the materials used in construction, only the source of the wood material can be renewed [5]. Wood is a material that is frequently used in building industry and it can be easily found [2, 6]. For many years wood materials have been used in building sector but reinforced concrete structures have gained importance in time and the application areas of wood material has decreased. In recent years, the use of wood and wood composites has become popular

again with the importance of cost [7-9]. There is a wide range of applications such as furniture, building, road works and water supply works [2]. Due to the easy processing and shaping of wood materials, it has expanded its usage area continuously. With the opportunities provided by today's technology, the usage area has diversified in time [10]. However, as it is an anisotropic material, it has some negative results due to its limited resistance and water supply. Due to the changes in the size of the water contact or in areas where high humidity is used for a long time is possible after some operations [11]. Recently, the most common method is to impregnate toxic chemicals on wood. However, the treatment of wood with toxic chemicals has a negative effect on both

*İlgili yazar: semsettin.kilincarslan@sdu.edu.tr

human health and the environment. Therefore, various heat treatment methods have been developed in order to process wood material without treatment with chemicals [12, 13].

Heat treatment methods applied for experimental and commercial purposes; Fin (ThermoWood) method, Plato method, Rectification method, Oil heat treatment methods [14]. The elasticity modulus, bending strength and compressive strength are important for the load-bearing structural elements. Dimensional stabilization is an important factor for wood materials used in damp environments such as sauna, bathroom and garden furniture [15]. Knowing the dimensional stability property of wood material is important in determining the place of use of this material.

Since hemicelluloses have the lowest molecular weight, they begin to degrade at higher temperatures in heat treatment. The degradation of hemicellulose leads to a decrease in the assembly of the OH bond and the O-acetyl group [16, 17]. Pavlo and Niemz (2003)[18] found that heat treatment applied at high temperatures to the material obtained from spruce wood species caused darkening of color, increased dimensional stability but impaired mechanical properties [19]. Kocaefer et al. (2008) [16] examined the effect of heat treatment on the wettability of ash and maple samples. In their study, they determined the axial contact angles of maple and ash samples subjected to heat treatment at different temperatures. They found that the contact angle values were higher in the heat treated samples.

Petrissans et al. (2003) [20] treated with chemical and heat treatment spruce poplar, beech and pine wood in their study on the wettability of the material, heat treated materials have determined that a higher rate of hydrophobicity. Hakkou et al. (2005) [21] state that the change in wettability is a result of the plasticization of free water or lignin. Hill (2006) [12] stated that there is a decrease in hydrophilicity with an increase in the contact angle, so the rate of swelling and shrinkage of the material decreases with an increase in the contact angle values.

It is important both industrially and academically to know the changes in the technological properties of the trees of industrial importance after heat treatment application. Dimensional stability properties of wood material are one of the most important issues to be considered especially in materials used in outdoor weather conditions. Therefore, there are many studies on dimensional stability and wettability of wood material. In this study, heat treated (treatment) and unheat-treated (control) Ash (*Fraxinus excelsior*) woods were used for wettability, dimensional stability tests. The primary aim of this study is to examine the wettability and dimensional stability properties of

heat treated materials obtained from different types of trees in tangential and radial sections. In addition, heat treated samples are compared with unheat treated samples to examine surface wettability, swelling-shrinking behaviour.

2. Material and Methods

2.1. Preparation of Test Samples

In this study, Ash (*Fraxinus excelsior* L.) woods, which are widely used in wood working and furniture industry, were used. The wood materials used were obtained from the Naswood plant operating in Dosemealti, Antalya (Nasreddin Forest Products). It has been ensured that this timber provided is perfect and that the fibers are smooth, without backing, without reaction wood, and has not suffered from fungal and insect damages. The lumber supplied was divided into two parts from the core, and one part was heat treated, while the remaining part remained as a control sample. The ash wood used in the study was subjected to heat treatment in Nasreddin Forest Products Factory according to "ThermoWood" process for 120 minutes at 210°C (This time refers to the temperature and time applied to the heat treatment in the second stage).

2.2. Measurement of Contact Angle

Firstly, timber (control and treatment) was cut with a motorized saw blade in dimensions of 20x20x30 mm (thickness x width x length) to make the surface wettability test. A total of 30 samples, 15 from control samples and 15 from treatment samples, were studied.

After the samples were taken, the surfaces of the samples were sanded to obtain surface smoothness. The samples were stored at 20±5 °C at 60±5 % relative humidity until they reached equilibrium humidity. In this study, contact angle values were determined to determine the surface wettability of ash samples. A schematic view of the system established to indicate the surface contact angles of the samples is given in Figure 1.

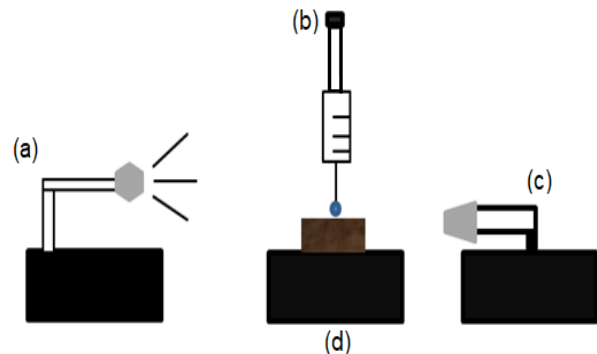


Figure 1. Schematic view of contact angle measuring device a: Light and control center, b: Micro syringe, c: Camera, d: Sample placement table

The distilled water was drilled down to 5 µl with the help of a syringe. With a syringe, a drop of water was dropped on the surface of the material and an image was taken every 5 seconds. Therefore, 7 images were taken for 30 seconds for one sample [16, 22]. The contact angle values were determined on the images taken with the image analysis program "Image J". It is shown in Figure 2 that the drops drawn for 30 seconds every 5 seconds are seen on the control and treatment samples of the ash wood.

The contact angle values measured by the image analysis program are measured according to results of Štrbová et al. (2013) [23] study and Cengiz, 2010 [24](Figure 3).

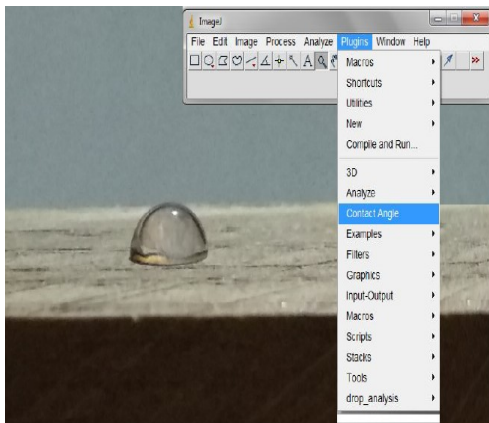


Figure 3. Determination of contact angle in image analysis program

Comparison tables with the contact angle values obtained using the image analysis program (Image J) were created.

2.3. Measurement of Swelling and Shrinkage

In this study, dimensional change was examined in terms of shrinkage and swelling. In this study, TS 4083 [25] was used to determine the shrinkage value and TS 4084 [26] standard was used to determine the swelling value. The weight of the test pieces was immersed in distilled water at 20 ± 5 ° C in a container until the weight became unchanged and

then measurements were made and recorded. The test pieces were dried to about 12-15% humidity in normal room conditions. Humidity values of the samples were measured and checked with Gann brand moisture meter. The test pieces were dried in the drying cabinet until they reached a constant weight of 103±2°C. Measurements were taken when the samples became fully dry.

The following Equation was used in the calculation of the shrinkage quantities [25];

$$\beta = \frac{L_2 - L_1}{L_2} \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

L_2 , dimensions of the test piece which has a moisture level on the fiber saturation point in radial (R), tangential (T) and longitudinal (L) directions (mm); L_1 , the dimensions of the test piece in R, T and L directions after drying (mm).

The T, R and L direction measurements were used to determine the percentage of the shrinkage in the tangent (β_t), radial (β_r), and the longitudinal direction (β_l). The volumetric shrinkage (β_v) was calculated by the following Equation [26].

$$\beta_v = \beta_t + \beta_r + \beta_l \quad (2)$$

The test pieces were dried in the drying cabinet until they reached constant dimensions at 103 ± 2 °C. Then, the test pieces were immersed in distilled water in a container until the dimensions of the test pieces remained unchanged. After the samples were removed from the water, the measurements were taken and the following Equation was used to calculate the amount of swelling (α).

$$\alpha = \frac{L_2 - L_1}{L_2} \times 100 \quad (\%) \quad (3)$$

Where; L_2 , dimensions of the test piece which has a moisture level on the fiber saturation point in R, T and L directions (mm); L_1 , the dimensions of the test piece in R, T and L directions after drying (mm).

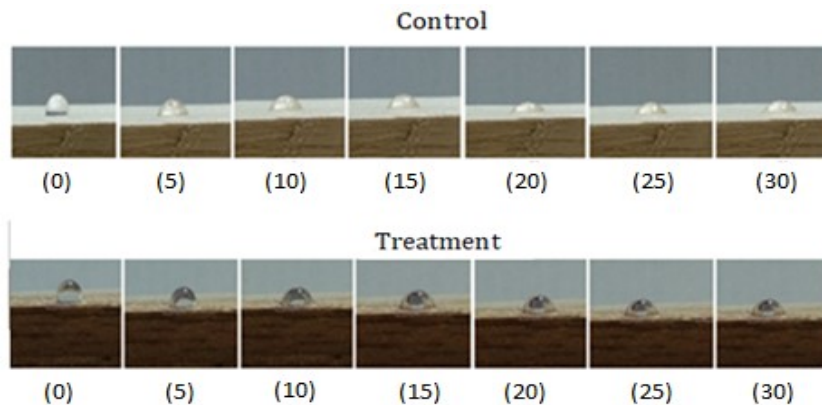


Figure 2. Water drop on ash wood (control and treatment) samples (0-30 seconds)

The T, R and L direction measurements were used to determine the percentage of the swelling in the tangent (α_t), radial (α_r), and the longitudinal direction (α_l). The volumetric swelling (α_v) was calculated by the following Equation [26].

$$\alpha_v = \alpha_t + \alpha_r + \alpha_l \quad (4)$$

After determining the contact angle, swelling and shrinkage percentages, graphs were generated and values were met for both contact angle and swelling-shrinkage values. The data were entered into the SPSS analysis program and analyzed.

3. Results

The tangential and radial direction contact angle values of the Ash (Control-Treatment) test samples are given in Figure 4.

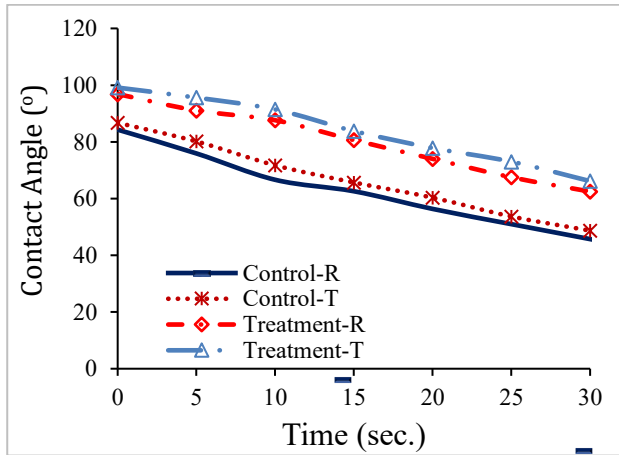


Figure 4. Contact angle values of Ash samples (0-5-10-15-20-25-30 sc.)

Table 1 shows ash wood contact angle measurement results.

When the measurements taken for thirty seconds were evaluated, it was determined that the contact angle value decrease rate of the control samples was 39.53 in the contact angle values are approximately 2-6 degrees lower than tangential surface contact angle values. According to the T-test results, the contact angle values of the heat treated samples have increased significantly compared to the control sample ($p < 0.05$).

Hill (2006) [12] stated that there is a decrease in hydrophilicity with an increase in the contact angle, and thus the rate of expansion and contraction of the material with an increase in contact angle values. Since the surfaces of the heat treated wood are less polar, they are waterproof and thus have less wettability than wood without heat treatment. After determination of dynamic wettability properties, radial, tangential and volumetric, swelling and shrinkage amounts of wood species were

determined. The results of the swelling and shrinkage of the ash samples are given in Table 2, Figure 5 and Figure 6.

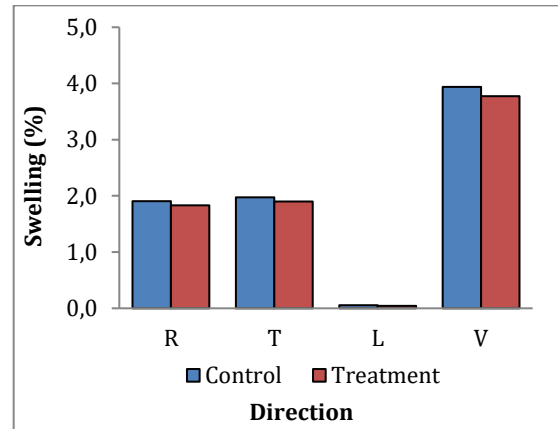


Figure 5. Radial, tangential, longitudinal and volumetric swelling graph

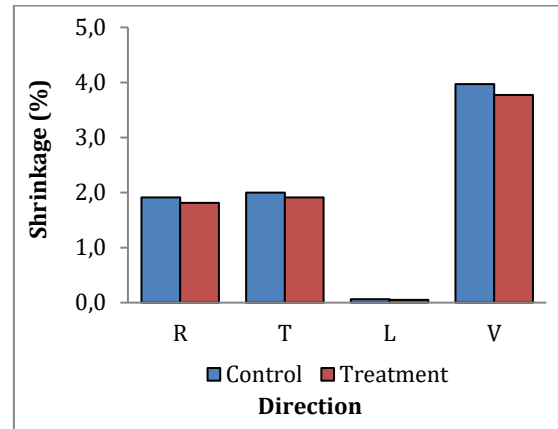


Figure 6. Radial, tangential, longitudinal and volumetric shrinkage graph

In Table 2, it is seen that the volumetric swelling percentage is 3.94%, the volumetric shrinkage percentage is 3.97% in the control samples, the volumetric swelling percentage is 3.77% and the volumetric shrinkage percentage is 3.77% in treatment samples.

When the contraction and swelling amounts are examined, it is seen that the shrinkage and swelling values of the heat treated samples are significantly lower ($p < 0.05$).

In particular, when the percentages of swelling and shrinkage in the R and T directions are examined, the surface swelling and shrinkage values of the control samples are respectively 1.91% - 1.91% in the radial direction and 1.98% - 2.00% in the tangential direction, these values of the process samples are respectively 1.83% - 1.81% in the radial direction and 1.90% - 1.91% in the tangential direction. It is seen from these data that the percentage of swelling and shrinkage of radial surface is lower than tangential surface ($p < 0,05$).

Table 1. Ash wood contact angle measurement results

| Mean (sc.) | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|----|---------|--------|---------|--------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|--------|-------|
| | N | 0 | | 5 | | 10 | | 15 | | 20 | | 25 | | 30 | |
| UT (R) | 15 | 84,30 | | 75,91 | | 66,62 | | 62,58 | | 56,35 | | 50,98 | | 45,70 | |
| | | Min | Max | Min | Max | Min | Max | Min | Max | Min | Max | Min | Max | Min | Max |
| | | 78,15 | 94,24 | 69,75 | 85,75 | 54,40 | 74,70 | 51,94 | 67,16 | 40,50 | 62,66 | 38,16 | 58,69 | 35,40 | 52,20 |
| UT (T) | 15 | 86,71 | | 80,15 | | 71,73 | | 65,67 | | 60,32 | | 53,67 | | 48,68 | |
| | | Min | Max | Min | Max | Min | Max | Min | Max | Min | Max | Min | Max | Min | Max |
| | | 81,75 | 96,48 | 73,67 | 89,37 | 60,73 | 77,37 | 53,65 | 69,79 | 50,97 | 65,85 | 42,98 | 59,37 | 38,14 | 55,40 |
| HT(R) | 15 | 96,84 | | 91,05 | | 87,62 | | 80,61 | | 74,01 | | 67,51 | | 62,46 | |
| | | Min | Max | Min | Max | Min | Max | Min | Max | Min | Max | Min | Max | Min | Max |
| | | 90,48 | 102,19 | 81,37 | 97,38 | 80,27 | 92,94 | 70,26 | 89,36 | 67,48 | 82,20 | 61,39 | 75,44 | 53,79 | 69,75 |
| HT (T) | 15 | 99,13 | | 95,60 | | 91,43 | | 83,80 | | 77,84 | | 73,01 | | 66,15 | |
| | | Min | Max | Min | Max | Min | Max | Min | Max | Min | Max | Min | Max | Min | Max |
| | | 92,15 | 105,18 | 90,95 | 102,37 | 88,37 | 95,18 | 74,86 | 90,64 | 61,38 | 84,46 | 59,63 | 79,37 | 59,25 | 74,79 |
| Standard Deviation | | | | | | | | | | | | | | | |
| UT (R) | 15 | 5,14 | | 4,92 | | 5,50 | | 4,34 | | 7,26 | | 7,07 | | 5,72 | |
| UT (T) | 15 | 5,18 | | 4,51 | | 5,83 | | 4,40 | | 5,46 | | 5,30 | | 5,77 | |
| HT(R) | 15 | 3,81 | | 3,77 | | 3,46 | | 5,98 | | 4,47 | | 4,23 | | 3,92 | |
| HT (T) | 15 | 3,84 | | 3,17 | | 2,37 | | 5,33 | | 7,43 | | 6,38 | | 4,57 | |
| Standard Error | | | | | | | | | | | | | | | |
| UT (R) | 15 | 1,32 | | 1,27 | | 1,42 | | 1,12 | | 1,87 | | 1,82 | | 1,47 | |
| UT (T) | 15 | 1,33 | | 1,16 | | 1,50 | | 1,13 | | 1,40 | | 1,36 | | 1,49 | |
| HT(R) | 15 | 0,98 | | 0,97 | | 0,89 | | 1,54 | | 1,15 | | 1,09 | | 1,01 | |
| HT (T) | 15 | 0,99 | | 0,81 | | 0,61 | | 1,37 | | 1,91 | | 1,64 | | 1,17 | |
| Sum | | | | | | | | | | | | | | | |
| UT (R) | 15 | 1264,45 | | 1138,61 | | 999,33 | | 938,65 | | 845,27 | | 764,63 | | 685,45 | |
| UT (T) | 15 | 1300,65 | | 1202,27 | | 1075,95 | | 985,02 | | 904,75 | | 805,05 | | 730,14 | |
| HT(R) | 15 | 1452,55 | | 1365,80 | | 1314,34 | | 1209,11 | | 1110,12 | | 1012,57 | | 936,93 | |
| HT (T) | 15 | 1486,88 | | 1433,93 | | 1371,43 | | 1256,98 | | 1167,54 | | 1095,08 | | 992,26 | |
| Coefficient of Variation | | | | | | | | | | | | | | | |
| UT (R) | 15 | 0,06 | | 0,06 | | 0,08 | | 0,07 | | 0,13 | | 0,14 | | 0,13 | |
| UT (T) | 15 | 0,06 | | 0,06 | | 0,08 | | 0,07 | | 0,09 | | 0,10 | | 0,12 | |
| HT(R) | 15 | 0,04 | | 0,04 | | 0,04 | | 0,07 | | 0,06 | | 0,06 | | 0,06 | |
| HT (T) | 15 | 0,04 | | 0,03 | | 0,03 | | 0,06 | | 0,10 | | 0,09 | | 0,07 | |

N: Number of Sample, UT: Unheat-treated, HT: Heat-treated, R: Radial direction, T: Tangential direction, Min: Minimum, Max: Maximum

Table 2. Results of the swelling and shrinkage test of the Ash samples

| Direct. | Treatment | N | Swelling | | | | | | Shrinkage | | | | | |
|---------|-----------|----|----------|------|------|-------|-------|-------|-----------|------|------|------------------|-------|-------|
| | | | Mean (%) | SD | CV | Min | Max | SE | Mean (%) | SD | CV | Min | Max | SE |
| R | UT | 15 | 1,91 | 0,06 | 0,03 | 1,80 | 1,99 | 0,01 | 1,91 | 0,06 | 0,03 | 1,8 ² | 2,00 | 0,01 |
| | HT | 15 | 1,83 | 0,07 | 0,04 | 1,71 | 1,96 | 0,01 | 1,81 | 0,06 | 0,03 | 1,70 | 1,91 | 0,01 |
| T | UT | 15 | 1,98 | 0,06 | 0,03 | 1,90 | 2,07 | 0,01 | 2,00 | 0,06 | 0,03 | 1,91 | 2,16 | 0,01 |
| | HT | 15 | 1,90 | 0,06 | 0,03 | 1,83 | 1,99 | 0,01 | 1,91 | 0,06 | 0,03 | 1,83 | 2,00 | 0,01 |
| L | UT | 15 | 0,06 | 0,02 | 0,32 | 0,037 | 0,087 | 0,004 | 0,06 | 0,02 | 0,27 | 0,036 | 0,088 | 0,004 |
| | HT | 15 | 0,04 | 0,01 | 0,30 | 0,021 | 0,071 | 0,003 | 0,05 | 0,02 | 0,34 | 0,021 | 0,724 | 0,004 |
| V | UT | 15 | 3,94 | 0,10 | 0,02 | 3,807 | 4,107 | 0,025 | 3,97 | 0,11 | 0,03 | 3,817 | 4,170 | 0,028 |
| | HT | 15 | 3,77 | 0,11 | 0,03 | 3,568 | 3,988 | 0,028 | 3,77 | 0,11 | 0,03 | 3,596 | 3,964 | 0,027 |

SD: Standard Deviation, SE: Standard Error, CV: Coefficient of Variation, N: Number of Samples, R: Radial, T: Tangential, L: Longitudinal, V: Volumetric, Min: Minimum, Max: Maximum

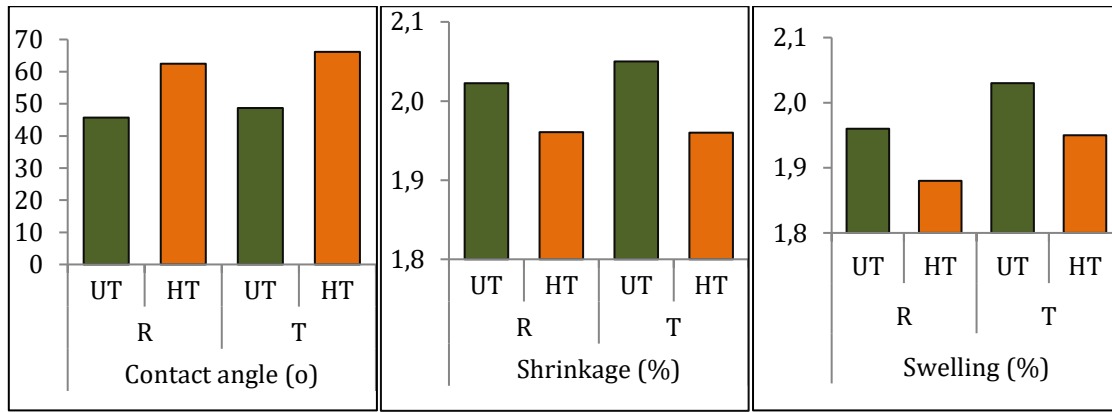


Figure 7. Contact angle, swelling and shrinkage values in radial and tangential directions (R: Radial, T:Tangential)

Dimensional stability properties of wood material are one of the most important issues to be considered especially in materials used in outdoor weather conditions. Therefore, there are many studies on dimensional stability and wettability of wood material. The findings obtained from these studies show that the dimensional stability of wood material varies depending on many factors such as material type, heat treatment application conditions, heat treatment temperature and duration. In most studies on this subject, it has been stated that the dimensional stability of heat treated wood has increased and thus the swelling and shrinkage percentages of the wood material have decreased [27-39, 22].

Heat treatment of wood significantly reduces its water adsorption ($p < 0,05$). Decrease in accessibility of free hydroxyl groups as a result of heat treatment application is undoubtedly obvious [12, 40]. In this study, especially in radial and tangential directions, when the contact angle, swelling and shrinkage values were compared, the contact angle values of the heat treated (HT) samples were higher than the un-heat treated (UT) samples and the contraction and expansion values were lower (Figure 7).

In this study, when the contact angle, swelling and shrinkage values were compared, it was determined that there was a negative correlation between the contact angle values and swelling and shrinkage values, but there was a positive correlation between swelling and shrinkage values. In other words, with the increase in contact angle values, it was concluded that the amount of swelling and shrinkage decreased according to the statistical data results.

4. Discussion and Conclusion

When the contact angle values of the heat treated and non-heat treated samples were examined, it was determined that the contact angle values increased with the heat treatment application.

With the increase in the contact angle, there is a decrease in hydrophilicity and thus the dimensional

stability of the material increases with the increase in contact angle values.

Therefore, according to the results of the dynamic wetting tests, it is seen that the heat treatment application reduces the wettability of the material. It has been found that the contact angle measurement values made in the tangential and radial directions give close results, but the contact angle values in the radial direction are lower than the contact angle values in the tangential direction. This result shows that the wettability in the tangential direction is lower than the radial direction.

When the percentages of swelling and shrinkage were examined, it was determined that with the application of heat treatment, the percentage of swelling and shrinkage of wood material decreased and therefore dimensional stability property increased.

In conclusion, the contact angle values of the heat treated materials and the percentages of swelling and shrinkage gave similar results. As a result of both experiments, it is seen that heat treatment reduces the wettability of wood material. The wettability of wood materials can be shown as an indicator of dimensional stability. For this reason, it is possible to get a preliminary idea about this feature with the contact angle method instead of long-term and laborious studies to obtain information about the dimensional stability of wooden materials.

Acknowledgements

This study has been prepared within the scope of the thematic area of "Sustainable Building Materials and Technologies" with SDK BAP project with FDK-2019-6950 project code and YÖK 100/2000 doctoral program. The authors thank the SDU BAP unit, YÖK and YÖK 100/2000 program staff. The heat treated wood materials used in the study were obtained from Nasreddin Forest Products (Naswood). The authors would like to thank Nasreddin Forest Products Company officials.

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] Özbalta, T., Çakmanus, İ. 2008. Sustainability in Buildings: Approaches to lifetime cost. Doğa Sectoral Publications, İstanbul.
- [2] Korkut, S., Kocaefe, D. 2009. Effect of heat treatment on wood properties Düzce University Journal of Forestry, 5(2), 11-34.
- [3] Mardiana, A., Riffat, S. B. 2015. Building energy consumption and carbon dioxide emissions: threat to climate change. Journal of Earth Science & Climatic Change, (S3), 1.
- [4] Doğan, M., Seçme, D., Akten, M. 2018. Environmentally Friendly Buildings and Green Building Certificate Systems. Akademia Journal of Interdisciplinary Scientific Researches, 4(1), 19-27.
- [5] Gürer, C., Akbulut, H., Kürklü, G. 2004. Recycling in the construction industry and re-evaluation of different building materials as a source of raw materials. V. Industrial Raw Materials Symposium, 28-36.
- [6] Ramage, M. H., Burr ridge, H., Busse-Wicher, M., Fereday, G., Reynolds, T., Shah, D. U., Allwood, J. 2017. The wood from the trees: The use of timber in construction. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 68, 333-359.
- [7] Karade, S. R. 2010. Cement-bonded composites from lignocellulosic wastes. Construction and building materials, 24(8), 1323-1330.
- [8] Franek, J., Kollár, M., Makovíny, I. 2011. Microwave Electromagnetic Field and Temperature Distribution in a Multilayered Wood-Cement Board. Journal of Electrical Engineering, 62(1), 25-30.
- [9] Aras, U., Kalaycıoğlu, H. 2016. Wood Based Composites And Application Areas. International Refereed Journal of Engineering And Sciences, Sayı: 6, 120-136. Doi: 10.17366/UHMFD.2016616664.
- [10] Akkılıç, H., Kaymakçı, A. Ünsal, Ö. 2014. Potential of thermally treated wood as external cladding, 7. National Roof & Facade Symposium, 3-4.
- [11] Efe, F. T., Bal, B. C. 2016. Changes in Hardness Values of High Temperature Heat Treated Red Pine (*Pinus brutia* Ten.) Wood. AKÜ FEMÜBİD, 16, 79-86.
- [12] Hill, CAS. 2006. Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes, Wiley Series in Renewable Resources, John Wiley & Sons Inc., 260 pages, Chichester, UK. ISBN: 978-0-470-02172-9.
- [13] Garcia, R. A., de Carvalho, A. M., de Figueiredo Latorraca, J. V., de Matos, J. L. M., Santos, W. A., de Medeiros Silva, R. F. 2012. Nondestructive evaluation of heat-treated Eucalyptus grandis Hill ex Maiden wood using stress wave method. Wood Science and Technology, 46(1-3), 41-52.
- [14] Rapp, A.O. (Ed.), 2001. Review of heat treatment of wood. In: Proceedings of COST E22 Environmental optimisation of wood protection. Antibes, France, pp.6.
- [15] Esen, R., Özcan, C. 2012. Effects of heat treatment on adhesion resistance of oak (*Quercus petraea* L.) wood material. Turkish Journal of Forestry, 13(2), 150-154.
- [16] Kocaefe, D., Poncsak, S., Doré, G., Younsi, R. 2008. Effect of heat treatment on the wettability of white ash and soft maple by water. Holz als roh- und werkstoff, 66(5), 355-361.
- [17] Homan, W., Tjeerdsma, B., Beckers, E., Joressen, A. 2000. Structural and Other Properties of Modified Wood. Congress WCTE, Whistler, Canada 3.5.1-1-3.5.1.-8.
- [18] Pavlo, B., Niemz, P. 2003. Effect of Temperature on Color and Strength of Spruce Wood. Holzforschung 57:539-546.
- [19] Duchez, L., Herri, J.M., Guyonnet, R. 2001. Modelisation d'un Four de ´ Retification du Bois. In: Proceedings of 8i ´ eme Congr ` es franco- ` phone en Genie des Proc ´ ed ´ es, Nancy, 17 au 19 Octobre 2001 ´ (Groupe ENSIC 2001), pp 61-68.
- [20] Petrissans, M., Gerardin, P., El Bakali, I., Serraj, M. 2003. Wettability of Heat-Treated Wood. Holzforschung 57, 301-307.
- [21] Hakkou, M., Petrissans, M., Zoulalian, A., Gerardin, P. 2005. Investigation of Wood Wettability Changes During Heat Treatment on the Basis of Chemical Analysis. Polym Degrad Stabil 89, 1-5.
- [22] Kılınçarslan, Ş., Şimşek Türker, Y. 2019. Determination of Contact Angle Values of Heat-treated Spruce (*Picea abies*) Wood with Image Analysis Program. Biomed J Sci & Tech Res 18(4), DOI: 10.26717/BJSTR.2019.18.003183.
- [23] Štrbová, M., Wesslerle, F., Kúdela, J. 2013. Contact Angle Measurement on Wood by Drop Shape Analysis. In: Science for Sustainability. Győr – Sopron, University of West Hungary, p. 16-22.

- [24] Cengiz, O. 2010. Contact Angle Measurement Device Design. University of İstanbul Graduate School of Natural and Applied Sciences, Mechanical Engineering Department, Master's Thesis, 83s.
- [25] TS 4083, Determination of radial and tangential shrinkage in wood, TSE, Ankara.
- [26] TS 4084, Determination of radial and tangential swelling in wood, TSE, Ankara.
- [27] Altınok, M., Perçin, O., & Doruk, Ş. 2010. Investigation Of The Effect Of Heat Treatment (Thermo-Process) on The Technological Properties of Wood Materials. Universty of Dumlupınar, Graduate School of Natural and Applied Sciences, (023), 71-84.
- [28] Bal, B. C., Bektaş, İ. 2018. Determination of density relation with some physical properties in beech and poplar wood. Furniture and Wood Materials Research Journal, 1(1), 1-10.
- [29] Sernek, M 2002. Comparative analysis of inactivated wood surfaces, Doctoral Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, 179 pages.
- [30] Hillis, W.E., 1984. High temperature and chemical effects on wood stability Part 1: general considerations. Wood Sci. Technol 18(4), 281-293.
- [31] Kim, G.H., Yun, K.E., Kim, J.J., 1998. Effect of heat treatment on the decay resistance and bending properties of radiata pine sapwood. Material und Organismen, 32 (2), 101-108.
- [32] Viitaniemi, P., 1997. ThermoWood - Modified Wood for Improved Performance in: Proceedings of the 4th EuroWood Symposium Wood - The Ecological Material, Stockholm, Sweden, Trätekt Rapport No. P9709084, pp. 67-69.
- [33] Yıldız, S., 2002. Physical, mechanical and chemical properties of East beech and East spruce wood with heat treatment. K.T.Ü., Doctoral Thesis, 245s, Trabzon.
- [34] Kamdem D.P., Pizzi A., Jermannaud A. 2002. Durability of heat-treated wood. Holz als RohundWerkstoff 60: 1-6.
- [35] Bekhta, P. Niemz, P., 2003. Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. Holzforschung 57(5), 539-546
- [36] Ünsal, O., Ayrılmış, N., 2005. Variations in compression strength and surface roughness of heat-treated Turkish River Red Gum (*Eucalyptus camaldulensis*) wood. Journal of Wood Science, 51, 405-409.
- [37] Akyıldız, M.H. Ateş, S., 2008. Effect of heat treatment on equilibrium moisture content (EMC) of some wood species in Turkey. Research Journal of Agriculture and Biological Sciences, 4 (6), 660-665.
- [38] Aydemir, D. Gunduz, G. Altuntas, E. Ertas, M. Sahin, H.T. Alma, M.H., 2011. Investigating changes in the chemical constituents and dimensional stability of heattreated hornbeam and Uludag fir wood, BioResources 6(2), 1308-1321.
- [39] Sahin Kol, H., 2010. Characteristics of heat-treated Turkish pine and fir wood after ThermoWood processing. J. Environ. Biol. 31(6), 1007-1011.
- [40] Karlsson, O. Sidorava, E. Moren, T. 2011. Influence of heat transferring media on durability of thermally modified wood. BioResources 6(1), 356-372.
- [41] Poncsac, S., Kocaefe, D., Younsi, R. 2011. Improvement of the heat treatment of jack pine (*Pinus banksiana*) using ThermoWood technology. Eur. J. Wood Prod. 69(2), 281-286.
- [42] Boonstra, M.J. 2008. A two-stage thermal modification of wood. Ph.D. dissertation in cosupervision Ghent University and Université Henry Poincaré - Nancy 1, 297 p. ISBN 978-90-5989-210-1.

Mimarlık Fakültesi Öğrencilerinin Ekolojik Ayak İzi Farkındalık Düzeyi

Şehriban ERASLAN^{*1}, Destan SEÇME²

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye
²Pamukkale Belediyesi, Park ve Bahçeler Müdürlüğü, 20150, Denizli, Türkiye

(Alınış / Received: 28.09.2020, Kabul / Accepted: 11.09.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Ekolojik ayak izi,
Farkındalık,
Sürdürülebilirlik,
Mimarlık fakültesi

Özet: Bu çalışmanın amacı Süleyman Demirel Üniversitesi Mimarlık Fakültesi öğrencilerinin ekolojik ayak izi (EAİ) farkındalık düzeylerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesidir. Araştırma 2019 yılı bahar döneminde Süleyman Demirel Üniversitesi Mimarlık Fakültesi'nde öğrenim gören 433 öğrenci ile yürütülmüştür. Araştırmanın değişkenleri; cinsiyet, sınıf düzeyi, en uzun süre yaşanan yerleşim birimidir. Araştırmada nicel veriler "Ekolojik Ayak İzi Farkındalık Ölçeği" ile toplanmış ve SPSS (Statistical Package for Social Sciences Program) 23.0 paket programı ile analiz edilmiştir. Nicel verilerin analizinde betimsel istatistik teknikleri, bağımsız örneklem t-testi, tek faktörlü ANOVA ve korelasyon analizinden yararlanılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre; peyzaj mimarlığı, mimarlık ve şehir ve bölge planlama bölümlerinin ekolojik ayak izi (EAİ) farkındalık değerleri birbirine çok yakın bulunmuştur. Ekolojik ayak izi (EAİ), gıda ile ulaşım ve barınma boyutunda Peyzaj Mimarlığında okuyan öğrencilerin puanları diğerlerinden yüksek iken enerji ve atık boyutlarında ise Şehir ve Bölge Planlama bölümünde okuyan öğrencilerin puanları diğerlerinden yüksek olduğu görülmüştür.

Awareness Level of the Faculty of Architecture Students' Ecological Footprint

Keywords

Ecological footprint,
Awareness,
Sustainability,
Faculty of architecture

Abstract: The aim of this study is to determine and evaluate the ecological footprint awareness (EFA) levels of Süleyman Demirel University Faculty of Architecture students. The research was carried out with 433 students studying at Süleyman Demirel University Faculty of Architecture in the spring term of 2018-2019 academic year. The variables of the research are; gender, class level, the longest lived settlement. Quantitative data were collected with "Ecological Footprint Awareness Scale" and analyzed with SPSS (Statistical Package for Social Sciences Program) 23.0 package program. In the analysis of quantitative data, descriptive statistical techniques, independent samples t-test, single-factor ANOVA and correlation analysis were used.

According to the obtained results; The ecological footprint awareness (EFA) values of landscape architecture, architecture and urban and regional planning departments have been found to be very close to each other. In the ecological footprint,(EFA) food and transportation and housing dimension, the scores of those who study in landscape architecture are higher than the others, whereas scores of those who study in urban and regional planning are higher in terms of energy and waste.

1. Giriş

İnsanoğlunun doğayla birlikteliği, varolduğu andan itibaren başlamıştır. Günümüze kadar doğal kaynakların sınırsızca kullanılması, dünya nüfusunun hızla artması ve bunun sonucu olarak oluşan plansız kentleşme ile global çevre sorunları ortaya çıkmıştır.

Hava, su ve toprak bozunması, küresel rekabet, artan nüfus, teknoloji ve sanayi alanında ilerlemeler, bilinçsiz yaşam şekli doğanın bozulmasına neden olmuştur. Tüm bunların birikimiyle çok farklı çevre sorunları ortaya çıkmış ve bu durum ekosistemin taşıma kapasitesini tehdit etmeye başlamıştır.

*İlgili yazar: sehribaneraslan@sdu.edu.tr

Yaşam döngüsünde birçok doğal kaynak kullanılmakta ve bununla beraber atıkları da oluşmaktadır. İnsanoğlu dünyaya geldiği andan itibaren yaşam ortamını oluşturan tüm doğal kaynakları (su, toprak ve hava) kullanmaktadır. Bununla beraber birçok canlıyı da iradesi doğrultusunda tüketmekte ve onlardan yararlanmaktadır [1]. Üretilen her atık ve kullanılan her kaynak için toprak ve su kirletilmektedir. Bu doğrultuda kullanılan kaynakların üretilmesini sağlamak ve oluşan atıkların yok edilmesi için gerekli olan, biyolojik verimli toprak ve su alanına “ekolojik ayak izi” denir [2,3].

Ekolojik ayak izi, birçok alan ve farklı gruplar üzerinde ölçülebilmektedir. Bu çalışma ekolojik alt yapıya ve farkındalığa sahip Mimarlık Fakültesi öğrencileri ile yapılmıştır. Bu kapsamda SDÜ bünyesinde Mimarlık Fakültesi öğrencilerinin ekolojik ayak izi farkındalık düzeyleri belirlenmiş ve değerlendirilmiştir. Peyzaj Mimarlığı, Mimarlık, Şehir ve Bölge Planlama bölümü öğrencilerinin, çevre bilgilerini ve ekolojik ayak izi farkındalığını belirlemede uzun süre yaşadıkları yerleşim birimi, sınıf ve cinsiyet değişkenlerine bağlı olarak nicel veriler 46 soruluk “Ekolojik Ayak İzi Farkındalık Ölçeği” ile değerlendirilmiştir. Bu ölçek enerji (15 madde), ulaşım ve barınma (9 madde), atıklar (9 madde), gıda (8 madde) ve su tüketimi (5 madde) olmak üzere 5 alt boyuttan oluşmaktadır. SPSS 23.0 paket programı ile veriler değerlendirilmiş ve analiz edilmiştir. Nicel verilerin analizinde korelasyon analizi, tek faktörlü ANOVA, t-testi, betimsel istatistik teknikleri kullanılmıştır. Bu kapsamda çalışmanın ana verilerini elde etmek için Ekolojik Ayak İzi Farkındalık Ölçeği [4] kullanılmış ve aşağıdaki araştırma sorularına cevap aranmıştır:

1. Genel olarak öğrencilerin çevresel davranış amaçları nelerdir?
2. Yeme-içme alışkanlıkları nasıldır ve hangi yollarla sağlamaktadır?
3. Ulaşım öncelikleri ve olanakları nelerdir?
4. Barınma tercihleri ve şekilleri nasıldır?
5. Su tüketimi ve alışkanlıkları nasıldır?
6. Tasarruf yöntemlerinin farkında mıdır ve uygular mı?
7. Atık yönetimi hakkında bilgi ve deneyimi nasıldır?

2. Materyal ve Metod

2.1 Araştırma Deseni

İlişkisel tarama modeli kullanılarak araştırmanın deseni oluşturulmuştur. Bu model, iki ve daha çok değişken arasında beraber değişim özelliği ve derecesini belirleyen araştırma modelidir.

2.2 Örneklem ve Evren

SDÜ Mimarlık Fakültesi Şehir ve Bölge Planlama, Peyzaj Mimarlığı, Mimarlık Bölümü (2019 Bahar

Dönemi 1-2-3-4. sınıf) öğrencileri araştırmanın evrenini oluşturmaktadır. 902 öğrencinin(416 Mimarlık, 262’si ŞBP, 224 PM) öğrenim görmekte olduğu Öğrencilerden 433’üne ulaşılmış ve ölçme aracı “Farkındalık Ölçeği” her birine dağıtılmıştır.

2.3 Veri Toplama Araçları

Çalışma kapsamında ekolojik bilinç düzeylerinin yüksek olduğu düşünülen SDÜ Mimarlık Fakültesi öğrencilerinin ekolojik ayak izi farkındalığı ölçülmüştür. Araştırmanın değişkenleri; uzun süre yaşadıkları yerleşim birimi, sınıf ve cinsiyet ve öğrenim gördükleri bölümdür.

2.4 Veri Toplama Süreci

Çalışma 2019 yılında gerçekleştirilmiştir. Araştırmacı öğrencilerin ders saatlerine göre uygulamasını yürütmüştür. Uygulama süresince araştırmacı öğrencilere çalışmanın hedefi ve farkındalık ölçeği hakkında ön bilgi vermiştir. Ölçeklerin doldurulması için Araştırmacı tarafından dağıtılan formlar 30 dk. süre verilmiş ve ölçekler devamında toplanmıştır.

Ölçek içerisinde katılımcılara ait demografik bilgilerin bulunduğu içerik ve bilgi formu olmak üzere iki ayrı veri toplama şekli kullanılmıştır. Ana veriler için Ekolojik Ayak İzi Farkındalık Ölçeği de uygulanmış ve toplanmıştır [4].

2.5 Veri Analizi

Ölçeğin ilk bölümünde demografik özelliklerin bulunduğu 5 soru vardır. Ölçekler 5li likert tipinde hazırlanmış ve 1-2-3-4-5 (kesinlikle katılmıyorum; katılmıyorum; kısmen katılıyorum; katılıyorum; kesinlikle katılıyorum) şeklinde oluşturulmuştur. 46 soruluk “Ekolojik Ayak İzi Farkındalık Ölçeği” ile oluşturulan sorular enerji (15 madde), ulaşım ve barınma (9 madde), atıklar (9 madde), gıda (8 madde) ve su tüketimi (5 madde) olmak üzere beş alt boyuttan şekillenmiştir.

Nicel veriler “Ekolojik Ayak İzi Farkındalık Ölçeği”(EAİFÖ) ile toplanarak 23.0 paket programı ile değerlendirilerek analiz edilmiştir. Veriler korelasyon analizi ve varyans analizleri ile değerlendirilmiştir.

2.6 Güvenirlilik Önlemleri

EAİFÖ su tüketimi, enerji, ulaşım, atıklar, barınma ve gıda alt boyutlarından oluşmaktadır. Ekolojik Ayak İzi (EAİ) toplam puanı: 0,87 olarak bulunmuş ve Cronbach’s Alpha değerleri; Gıda boyutu için: 0,51, Ulaşım ve Barınma boyutunda 0,61, Enerji boyutu için: 0,86, Atıklar boyutu için: 0,62 ve Su tüketimi boyutu için: 0,57 olarak değerlendirilmiştir.

2.7 Etik Konular

“Mimarlık Fakültesi Öğrencilerinin Ekolojik Ayak İzi Farkındalık Düzeyi” başlıklı bu bilimsel çalışma için

çalışma kapsamında anket sorularının uygulanması öncesinde SDÜ Mimarlık Fakültesi Dekanlık biriminden gerekli izinler alınmış ve bunun yanı sıra SDÜ Fen ve Mühendislik Bilimleri Etik Kurulunun 25.08.2020 tarihli ve 50/2 sayılı kararı ile Etik Kurul raporu da çalışmaya eklenmiştir.

3. Bulgular

3.1 Demografik Özelliklere Göre Dağılım

Tablo 1’de cinsiyet değişkenine göre % 58,4 kadın ve %41,6 erkek olarak görülmektedir. Tablo 2’de yaş değişkenine göre % 51,5’i (18-20 yaş) ve %48,5’i (21 ve üzeri yaş) olarak görülmektedir. Tablo 3’te bölüm değişkenine göre %37,2 -Mimarlık-, %34,6 -Şehir ve Bölge Planlama- ve %28,2 -Peyzaj Mimarlığı- bölümü olarak bulunmuştur. Tablo 4’te sınıf değişkenine göre %32,6’sı 1.Sınıf, %22,2 (2.Sınıf); 23,8 3.Sınıf ve %21,5 4.Sınıf olarak görülmüştür.

Tablo 1. Cinsiyet değişkeni dağılımı

| | | n | % |
|-----------------|--------|-----|-------|
| Cinsiyet | Kadın | 253 | 58,4 |
| | Erkek | 180 | 41,6 |
| | Toplam | 433 | 100,0 |

Tablo 2. Yaş değişkeni dağılımı

| | | n | % |
|------------|-----------------|-----|-------|
| Yaş | 18-20 yaş | 223 | 51,5 |
| | 21 ve üzeri yaş | 210 | 48,5 |
| | Toplam | 433 | 100,0 |

Tablo 3. Bölüm değişkeni dağılımı

| | | n | % |
|--------------|-------------------------|-----|-------|
| Bölüm | Mimarlık | 161 | 37,2 |
| | Şehir ve Bölge Planlama | 150 | 34,6 |
| | Peyzaj Mimarlığı | 122 | 28,2 |
| | Toplam | 433 | 100,0 |

Tablo 4. Sınıf değişkeni dağılımı

| | | n | % |
|--------------|---------|-----|-------|
| Sınıf | 1.Sınıf | 141 | 32,6 |
| | 2.Sınıf | 96 | 22,2 |
| | 3.Sınıf | 103 | 23,8 |
| | 4.Sınıf | 93 | 21,5 |
| | Toplam | 433 | 100,0 |

Tablo 5’te en uzun süre yaşanan yer değişkenine göre %62,8 il, %27,3 ilçe, %8,3 köy, %1,6 kasaba olarak görülmüştür.

Tablo 5. En uzun süre yaşanan yer değişkeni dağılımı

| | | n | % |
|-----------------------------------|--------|-----|-------|
| En Uzun Süre Yaşanılan Yer | Köy | 36 | 8,3 |
| | Kasaba | 7 | 1,6 |
| | İlçe | 118 | 27,3 |
| | İl | 272 | 62,8 |
| | Toplam | 433 | 100,0 |

3.2 Ekolojik Ayak İzi (EAİ) Puanlarına Yönelik Bulgular

Tablo 6’da EAİ boyutları ve toplam EAİ puanına göre cinsiyet değişkeni için t-testi analizi uygulanmıştır. Değerlendirmede ($p < 0,05$ anlamlılık düzeyi) esas alınarak ortalama düzeylere yönelik değerlendirme yapılmıştır.

EAİ (Enerji, Atık, Barınma, Ulaşım ve Gıda) alt boyutlarında ortaya çıkan puanların farklılığı -cinsiyet değişkenine- göre anlamlı bulunmuş ($p < 0,05$) ve su tüketimi boyutunda ortaya çıkan puanların farklılığı cinsiyet için anlamsız görülmüştür ($p > 0,05$).

EAİ puanlarında kız öğrencilerin almış oldukları puanların erkek öğrencilerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Su tüketimi haricinde diğer boyutlarda kız öğrencilerin erkeklere göre anlamlı derecede EAİ farkındalığı yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 7’de EAİ boyutları ve toplam EAİ puanı için yaş değişkeni t-testi analizi uygulanmıştır. Anlamlılık düzeyi ($p < 0,05$) esas alınarak, ortalama düzeylere yönelik değerlendirme yapılmıştır. EAİ, yaş değişkenine göre tüm alt boyutlarda oluşan puanların farklılığı anlamsız ($p > 0,05$) görülmüştür. 18-20 yaş aralığında EAİ puanları -21 ve üzeri- yaş grubunda bulunanlardan daha yüksek görülmüştür. Ekolojik bilinç düzeyinin -18-20 yaş- aralığında daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Tablo 8’de EAİ boyutları ve toplam EAİ puanına yönelik bölüm için ANOVA analizi uygulanmıştır. Analizde ($p < 0,05$) anlamlılık düzeyi esas alınarak ortalama düzeylere yönelik değerlendirme yapılmıştır.

EAİ puanları tüm boyutlarda puanların farklılığı bölüme göre anlamsız ($p > 0,05$) görülmüştür. EAİ “gıda, ulaşım ve barınma” boyutunda PM bölümünün puanları diğer bölümlerden yüksektir. ŞBP bölümünde “enerji ve atık” boyutlarında ise diğer bölümlerden yüksek bulunmuştur. Ek olarak “su tüketimi” ŞBP bölümünde daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 9’da EAİ boyutlara ve toplam EAİ puanına yönelik “sınıf” için ANOVA analizi uygulanmıştır. Değerlendirmede ($p < 0,05$) anlamlılık düzeyi esas alınarak ortalama düzeylere yönelik değerlendirme yapılmıştır.

EAİ tüm boyutlarda puanların farklılığı “sınıf” için anlamsız ($p > 0,05$) görülmüştür. EAİ (ulaşım ve barınma, enerji ile atık puanları) 1.sınıf öğrencileri için daha yüksek bulunmuş; “gıda” puanı 4.sınıf öğrencilerinde yüksek; “su tüketimi” puanı 2.sınıf öğrencilerinde yüksek olarak görülmüştür.

Tablo 6. Cinsiyet değişkeni EAİ puanlar

| | Cinsiyet | N | Ort | SS | F | t | df | p |
|--------------------------|----------|-----|--------|---------|-------|-------|---------|-------|
| Ekolojik Ayak İzi | Kadın | 253 | 3,7409 | 0,42336 | 7,102 | 4,202 | 431 | 0,000 |
| | Erkek | 180 | 3,5468 | 0,53654 | | 4,040 | 327,113 | |
| Gıda | Kadın | 253 | 3,0970 | 0,49928 | 0,003 | 4,162 | 431 | 0,000 |
| | Erkek | 180 | 2,8971 | 0,48251 | | 4,186 | 393,423 | |
| Ulaşım ve Barınma | Kadın | 252 | 3,2330 | 0,49986 | 0,375 | 3,228 | 430 | 0,001 |
| | Erkek | 180 | 3,0716 | 0,52910 | | 3,198 | 372,126 | |
| Enerji | Kadın | 253 | 4,0342 | 0,51618 | 8,317 | 4,458 | 431 | 0,000 |
| | Erkek | 180 | 3,7817 | 0,66158 | | 4,278 | 324,403 | |
| Atık | Kadın | 253 | 3,7338 | 0,57720 | 2,286 | 3,172 | 430 | 0,002 |
| | Erkek | 179 | 3,5219 | 0,81160 | | 2,998 | 300,966 | |
| Su Tüketimi | Kadın | 253 | 3,7725 | 0,68537 | 4,478 | 0,325 | 430 | 0,745 |
| | Erkek | 179 | 3,7464 | 0,98531 | | 0,307 | 296,206 | |

Tablo 7. Yaş değişkeni EAİ puanları

| | Yaş | N | Ort | SS | F | T | df | p |
|--------------------------|-------------|-----|--------|---------|-------|-------|---------|-------|
| Ekolojik Ayak İzi | 18-20 | 223 | 3,6863 | 0,43010 | 6,153 | 1,162 | 431 | 0,246 |
| | 21 ve üzeri | 210 | 3,6324 | 0,53256 | | 1,155 | 401,861 | |
| Gıda | 18-20 | 223 | 3,0260 | 0,50719 | 0,191 | 0,517 | 431 | 0,605 |
| | 21 ve üzeri | 210 | 3,0010 | 0,49648 | | 0,518 | 430,350 | |
| Ulaşım ve Barınma | 18-20 | 222 | 3,1996 | 0,49552 | 1,424 | 1,399 | 430 | 0,162 |
| | 21 ve üzeri | 210 | 3,1299 | 0,53924 | | 1,396 | 421,756 | |
| Enerji | 18-20 | 223 | 3,9659 | 0,52283 | 5,899 | 1,328 | 431 | 0,185 |
| | 21 ve üzeri | 210 | 3,8902 | 0,65945 | | 1,319 | 398,278 | |
| Atık | 18-20 | 223 | 3,6464 | 0,64753 | 1,894 | 0,011 | 430 | 0,991 |
| | 21 ve üzeri | 209 | 3,6456 | 0,73651 | | 0,011 | 414,642 | |
| Su Tüketimi | 18-20 | 223 | 3,7825 | 0,86050 | 0,862 | 0,543 | 430 | 0,587 |
| | 21 ve üzeri | 209 | 3,7395 | 0,78038 | | 0,545 | 429,541 | |

Tablo 8. Bölüme göre EAİ puanları

| | | N | Ort | SS | df | F | p |
|--------------------------|-------------------------|-----|--------|---------|-----|-------|-------|
| Ekolojik Ayak İzi | Mimarlık | 161 | 3,6320 | 0,50248 | 2 | 0,472 | 0,624 |
| | Şehir ve Bölge Planlama | 150 | 3,6840 | 0,49192 | 430 | | |
| | Peyzaj Mimarlığı | 122 | 3,6681 | 0,44521 | | | |
| | Toplam | 433 | 3,6602 | 0,48270 | 432 | | |
| Gıda | Mimarlık | 161 | 2,9973 | 0,54134 | 2 | 1,812 | 0,165 |
| | Şehir ve Bölge Planlama | 150 | 2,9736 | 0,49190 | 430 | | |
| | Peyzaj Mimarlığı | 122 | 3,0852 | 0,45313 | | | |
| | Toplam | 433 | 3,0139 | 0,50160 | 432 | | |
| Ulaşım ve Barınma | Mimarlık | 161 | 3,1064 | 0,52809 | 2 | 2,974 | 0,052 |
| | Şehir ve Bölge Planlama | 149 | 3,1557 | 0,51008 | 429 | | |
| | Peyzaj Mimarlığı | 122 | 3,2562 | 0,50496 | | | |
| | Toplam | 432 | 3,1657 | 0,51781 | 431 | | |
| Enerji | Mimarlık | 161 | 3,9018 | 0,63730 | 2 | 0,278 | 0,758 |
| | Şehir ve Bölge Planlama | 150 | 3,9490 | 0,57851 | 430 | | |
| | Peyzaj Mimarlığı | 122 | 3,9410 | 0,55408 | | | |
| | Toplam | 433 | 3,9292 | 0,59355 | 432 | | |
| Atık | Mimarlık | 160 | 3,6607 | 0,71048 | 2 | 0,438 | 0,646 |
| | Şehir ve Bölge Planlama | 150 | 3,6704 | 0,75737 | 429 | | |
| | Peyzaj Mimarlığı | 122 | 3,5968 | 0,57329 | | | |
| | Toplam | 432 | 3,6460 | 0,69120 | 431 | | |
| Su Tüketimi | Mimarlık | 160 | 3,7122 | 0,75231 | 2 | 1,805 | 0,166 |
| | Şehir ve Bölge Planlama | 150 | 3,8643 | 0,95896 | 429 | | |
| | Peyzaj Mimarlığı | 122 | 3,7004 | 0,71474 | | | |
| | Toplam | 432 | 3,7617 | 0,82205 | 431 | | |

Tablo 9. Sınıf değişkeni EAİ puanları

| | | N | Ort | SS | Df | F | p |
|--------------------------|---------|-----|--------|---------|-----|-------|-------|
| Ekolojik Ayak İzi | 1.Sınıf | 141 | 3,7421 | 0,41588 | 3 | 2,273 | 0,080 |
| | 2.Sınıf | 96 | 3,6383 | 0,48497 | 429 | | |
| | 3.Sınıf | 103 | 3,5879 | 0,54138 | | | |
| | 4.Sınıf | 93 | 3,6386 | 0,49595 | | | |
| | Toplam | 433 | 3,6602 | 0,48270 | 432 | | |
| Gıda | 1.Sınıf | 141 | 3,0321 | 0,52188 | 3 | 0,356 | 0,785 |
| | 2.Sınıf | 96 | 2,9959 | 0,52302 | 429 | | |
| | 3.Sınıf | 103 | 2,9801 | 0,48248 | | | |
| | 4.Sınıf | 93 | 3,0422 | 0,47275 | | | |
| | Toplam | 433 | 3,0139 | 0,50160 | 432 | | |
| Ulaşım ve Barınma | 1.Sınıf | 140 | 3,1954 | 0,52720 | 3 | 0,452 | 0,716 |
| | 2.Sınıf | 96 | 3,1195 | 0,53818 | 428 | | |
| | 3.Sınıf | 103 | 3,1801 | 0,50591 | | | |
| | 4.Sınıf | 93 | 3,1528 | 0,49935 | | | |
| | Toplam | 432 | 3,1657 | 0,51781 | 431 | | |
| Enerji | 1.Sınıf | 141 | 4,0686 | 0,48097 | 3 | 4,758 | 0,003 |
| | 2.Sınıf | 96 | 3,9092 | 0,60084 | 429 | | |
| | 3.Sınıf | 103 | 3,7898 | 0,70476 | | | |
| | 4.Sınıf | 93 | 3,8929 | 0,57056 | | | |
| | Toplam | 433 | 3,9292 | 0,59355 | 432 | | |
| Atık | 1.Sınıf | 141 | 3,7007 | 0,56112 | 3 | 0,593 | 0,620 |
| | 2.Sınıf | 95 | 3,5953 | 0,75218 | 428 | | |
| | 3.Sınıf | 103 | 3,6056 | 0,65013 | | | |
| | 4.Sınıf | 93 | 3,6595 | 0,83852 | | | |
| | Toplam | 432 | 3,6460 | 0,69120 | 431 | | |
| Su Tüketimi | 1.Sınıf | 141 | 3,8067 | 0,96305 | 3 | 1,162 | 0,324 |
| | 2.Sınıf | 95 | 3,8547 | 0,69799 | 428 | | |
| | 3.Sınıf | 103 | 3,6665 | 0,74962 | | | |
| | 4.Sınıf | 93 | 3,7038 | 0,77978 | | | |
| | Toplam | 432 | 3,7617 | 0,82205 | 431 | | |

Tablo 10'da EAİ boyutları ve toplam EAİ puanına yönelik en uzun süre yaşanan yere ilişkin ANOVA analizi uygulanmış; ($p < 0,05$) anlamlılık düzeyi esas alınarak ortalama düzeylere yönelik değerlendirme yapılmıştır.

EAİ, tüm alt boyutlarda puanların farklılığı yaşanan yere göre anlamsız ($p > 0,05$) görülmüştür. İde yaşayanların EAİ -enerji ve su tüketimi- puanları daha yüksek; kasabada yaşayanların -gıda ulaşım, barınma- puanları diğerlerinden yüksek olarak görülmüştür.

Tablo 11'de EAİ tüm boyutlarda bulunan korelasyon analizi değerlendirilmiştir. Boyutlar arasındaki pozitif ve negatif ilişkinin değerlendirilmesine yönelik olarak bu analiz yapılmış ve bunun sonucunda istatistikî yönde anlamlı ($p < 0,05$) görülmüştür. Su tüketimi ile EAİ Gıda, Ulaşım ve Barınma, Enerji, Atık alt boyutlarında pozitif yönlü ilişki olduğu görülmektedir.

Tablo 12'de "gıda" için öğrencilerin verdikleri yanıtlar görülmektedir. Değerlendirme ortalama ve standart sapma değerlerine yönelik yorumlanmıştır. En yüksek puanın "Alışverişte ihtiyacımdan fazla gıdaya yönelik besin almamaya özen gösteririm." ($3,28 \pm 1,16$) maddesinde görülmüştür. En düşük puan ise "Plastikle paketlenmiş işlenmiş gıdaları satın almamaya dikkat ederim" ($2,66 \pm 1,04$) maddesinde görülmüştür. Diğer maddelerin değerleri şu şekildedir;

- Mevsimi dışında üretilen gıdaları tüketmeyi tercih etmem; $3,00 \pm 0,886$
- Hayvansal gıdalar yerine alternatif olarak sebze ve meyve ile beslenirim; $2,86 \pm 1,052$
- Hazır ve pratik gıdalarla beslenmeyi tercih ederim; $3,04 \pm 0,902$
- Yerel ve mahalle pazarlarına gitmeyi tercih ederim; $3,19 \pm 1,023$
- Gıda alışverişinde yabancı ürünleri almamaya dikkat ederim. $2,88 \pm 1,048$
- Beslenmede önceliğim organik tarım ürünleridir; $3,16 \pm 0,860$

Tablo 13'te "ulaşım ve barınma" için cevaplar bulunmaktadır. Değerlendirme ortalama ve standart sapma değerlerine yönelik yapılmıştır. En yüksek puan "Araç satın almak istersem doğa dostu yakıtlı olanları tercih ederim" ($4,04 \pm 0,98$) maddesi; en düşük puan ise "Müstakil evlerin apartmanlara göre kullanım alanı daha fazladır ve daha çok doğaya zarar verdiğini düşünürüm" ($2,23 \pm 1,02$) maddesi almıştır. Diğer maddeler şu şekildedir;

- Şehirlerarası ulaşımında doğa dostu yakıt kullanan ulaşım araçları ile yolculuk etmeyi tercih ederim ; $2,70 \pm 1,024$
- Araçlarla aşırı hız yapıldığında, yakıt tüketimi artar ve bu çevre için oldukça zararlıdır; $3,84 \pm 1,046$

- Yolda araç kullanırken freni az kullanarak sabit hızda gitmeyi tercih ederim.; 3,42±1,101
- Doğa dostu olduğu ve çevreyi kirletmediği düşüncesiyle bisiklet kullanmayı tercih ederim; 2,82±1,082
- Büyük evler doğada daha çok yer kapladığı için zararlıdır; 2,82±1,122
- Ekolojik olan ev eşyalarını satın almayı tercih ederim; 3,38±1,029
- Yaşadığım alanlarda ortak kullanım alanlarının daha çok, şahsi kullanım alanlarının daha az olmasına dikkat ederek düzenlerim;3,26±1,0

Tablo 10. En uzun süre yaşanılan yere göre EAİ puanları

| | | N | Ort | SS | df | F | p |
|--------------------------|--------|-----|--------|---------|-----|-------|-------|
| Ekolojik Ayak İzi | Köy | 36 | 3,6651 | 0,55357 | 3 | 1,368 | 0,252 |
| | Kasaba | 7 | 3,6533 | 0,43807 | 429 | | |
| | İlçe | 118 | 3,5848 | 0,45919 | | | |
| | İl | 272 | 3,6924 | 0,48275 | | | |
| | Toplam | 433 | 3,6602 | 0,48270 | 432 | | |
| Gıda | Köy | 36 | 3,1066 | 0,52126 | 3 | 0,648 | 0,585 |
| | Kasaba | 7 | 3,1429 | 0,45887 | 429 | | |
| | İlçe | 118 | 2,9928 | 0,49774 | | | |
| | İl | 272 | 3,0074 | 0,50256 | | | |
| | Toplam | 433 | 3,0139 | 0,50160 | 432 | | |
| Ulaşım ve Barınma | Köy | 36 | 3,2018 | 0,47804 | 3 | 1,434 | 0,232 |
| | Kasaba | 7 | 3,4226 | 0,24583 | 428 | | |
| | İlçe | 118 | 3,0974 | 0,50066 | | | |
| | İl | 271 | 3,1840 | 0,53307 | | | |
| | Toplam | 432 | 3,1657 | 0,51781 | 431 | | |
| Enerji | Köy | 36 | 3,8774 | 0,74884 | 3 | 0,950 | 0,416 |
| | Kasaba | 7 | 3,7714 | 0,55758 | 429 | | |
| | İlçe | 118 | 3,8720 | 0,58945 | | | |
| | İl | 272 | 3,9649 | 0,57322 | | | |
| | Toplam | 433 | 3,9292 | 0,59355 | 432 | | |
| Atık | Köy | 36 | 3,7739 | 0,93322 | 3 | 1,634 | 0,181 |
| | Kasaba | 7 | 3,5714 | 0,50686 | 428 | | |
| | İlçe | 118 | 3,5365 | 0,60681 | | | |
| | İl | 271 | 3,6786 | 0,68982 | | | |
| | Toplam | 432 | 3,6460 | 0,69120 | 431 | | |
| Su Tüketimi | Köy | 36 | 3,6528 | 0,68180 | 3 | 1,073 | 0,360 |
| | Kasaba | 7 | 3,8571 | 0,89974 | 428 | | |
| | İlçe | 118 | 3,6712 | 0,74994 | | | |
| | İl | 271 | 3,8131 | 0,86528 | | | |
| | Toplam | 432 | 3,7617 | 0,82205 | 431 | | |

Tablo 11. EAİ puanları arasında korelasyon ilişkisi

| | | Su Tüketimi | Gıda | Ulaşım ve Barınma | Enerji | Ekolojik Ayak İzi |
|--------------------------|------------|-------------|--------|-------------------|--------|-------------------|
| Su Tüketimi | Korelasyon | 1 | ,154** | ,278** | ,498** | ,402** |
| | P | | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| | N | 432 | 432 | 431 | 432 | 432 |
| Gıda | Korelasyon | ,154** | 1 | ,353** | ,291** | ,245** |
| | P | 0,001 | | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| | N | 432 | 433 | 432 | 433 | 432 |
| Ulaşım ve Barınma | Korelasyon | ,278** | ,353** | 1 | ,409** | ,318** |
| | P | 0,000 | 0,000 | | 0,000 | 0,000 |
| | N | 431 | 432 | 432 | 432 | 431 |
| Enerji | Korelasyon | ,498** | ,291** | ,409** | 1 | ,537** |
| | P | 0,000 | 0,000 | 0,000 | | 0,000 |
| | N | 432 | 433 | 432 | 433 | 432 |
| Ekolojik Ayak İzi | Korelasyon | ,402** | ,245** | ,318** | ,537** | 1 |
| | P | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| | N | 432 | 432 | 431 | 432 | 432 |

**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

Tablo 12. Gıda boyutu cevaplar

| Boyut | Maddeler | N | Ort | SS |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------|-----|------|-------|
| Gıda | Mevsimi dışında üretilen gıdaları tüketmeyi tercih etmem. | 432 | 3,00 | 0,886 |
| | Hayvansal gıdalar yerine alternatif olarak sebze ve meyve ile beslenirim. | 433 | 2,86 | 1,052 |
| | Hazır ve pratik gıdalarla beslenmeyi tercih ederim. | 432 | 3,04 | 0,902 |
| | Alışverişte ihtiyacımdan fazla gıdaya yönelik besin almamaya özen gösteririm. | 429 | 3,28 | 1,161 |
| | Yerel ve mahalle pazarlarına gitmeyi tercih ederim. | 431 | 3,19 | 1,023 |
| | Gıda alışverişinde yabancı ürünleri almamaya dikkat ederim. | 427 | 2,88 | 1,048 |
| | Plastikle paketlenmiş işlenmiş gıdaları satın almamaya dikkat ederim. | 427 | 2,66 | 0,952 |
| | Beslenmede önceliğim organik tarım ürünleridir. | 432 | 3,16 | 0,860 |

Tablo 13. Ulaşım ve barınma cevapları

| Boyut | Maddeler | N | Ort | SS |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|------|-------|
| Ulaşım ve Barınma | Şehirlerarası ulaşımda doğa dostu yakıt kullanan ulaşım araçları ile yolculuk etmeyi tercih ederim. | 424 | 2,70 | 1,024 |
| | Araçlarla aşırı hız yapıldığında, yakıt tüketimi artar ve bu çevre için oldukça zararlıdır. | 429 | 3,84 | 1,046 |
| | Araç satın almak istersem doğa dostu yakıtlı olanları tercih ederim. | 424 | 4,04 | 0,985 |
| | Yolda araç kullanırken freni az kullanarak sabit hızda gitmeyi tercih ederim. | 418 | 3,42 | 1,101 |
| | Doğa dostu olduğu ve çevreyi kirletmediği düşüncesiyle bisiklet kullanmayı tercih ederim. | 427 | 2,82 | 1,082 |
| | Büyük evler doğada daha çok yer kapladığı için zararlıdır. | 430 | 2,82 | 1,122 |
| | Ekolojik olan ev eşyalarını satın almayı tercih ederim. | 426 | 3,38 | 1,029 |
| | Yaşadığım alanlarda ortak kullanım alanlarının daha çok, şahsi kullanım alanlarının daha az olmasına dikkat ederek düzenlerim. | 424 | 3,26 | 1,017 |
| | Müstakil evlerin apartmanlara göre kullanım alanı daha fazladır ve daha çok doğaya zarar verdiğini düşünürüm. | 430 | 2,23 | 1,028 |

Tablo 14'te "enerji" için cevaplar verilmiştir. Değerlendirme ortalama ve standart sapma değerlerine yönelik yapılmıştır. En yüksek puan "Yapıları güneş enerjisini göz önüne alarak uygun yerlere inşa etmek doğru bir yaklaşımdır"(4,30±0,85) maddesi; en düşük puan ise "Elektrikli eşyaları (PC, TV, müzik çalar gibi) kullanmadığımda uyku modunda tutmak yerine kapatırım" (3,49±1,19) maddesi olmuştur. Diğer maddeler şu şekildedir;

- Isınmak için temiz enerji kaynaklarını tercih ederim; 3,62±0,959
- Klima açıkken pencereleri kapatırım; 4,21±0,923
- Kombi çalışırken pencereleri açmamaya özen gösteririm; 4,17±0,918
- Buzdolabını açtığımda kapağını kısa sürede kapatmaya çalışırım; 4,29±0,988
- Enerji tasarruflu beyaz eşya kullanırım; 3,92±0,940
- Yaşadığım binada ısı yalıtımını önemser ve desteklerim; 4,13±0,915
- Aydınlatmada geleneksel ampule alternatif - kompakt floresan ampul (CFL)- kullanmayı tercih ederim; 3,87±1,028
- Teknolojik gereçleri (TV, PC gibi)kullandıktan sonra kapatırım; 3,94±1,112
- Çamaşır ve bulaşık makinesini dolu olarak çalıştırmaya özen gösteririm; 3,75±1,092
- Evde değilsem (uzun bir süre) kombi gibi ısıtma kaynaklarını kapatırım; 3,95±1,073

- Elektrikli eşyaları (PC, cep telefonu gibi) şarj olduktan sonra hemen çekerim; 3,51±1,166
- Aydınlatmada gereksiz yere fazla aydınlatma elemanı kullanmam; 3,83±0,978
- Yenilenebilir enerji kaynaklarını (güneş enerjisi, jeotermal enerji, hidrojen vb.) kullanmayı tercih ederim; 3,97±0,930

Tablo 15'te "atıklar" için cevaplar bulunmaktadır. Değerlendirme ortalama ve standart sapma değerlerine yönelik yapılmıştır. En yüksek puan "Yiyeceğim kadar yemek pişirmeye ve hazırlamaya dikkat ederim" (4,02±0,97) maddesi; en düşük puan ise "Alışverişte tek kullanımlık poşet yerine çok kullanımlı (çanta bez, file vb.) kullanırım" (2,94±1,06) maddesidir. Diğer cevaplar şu şekildedir;

- Bozuk-eski elektrikli aletleri, akü ve pilleri geridönüşüme atarım.; 3,73±1,005
- Faturaları online olarak öderim; 3,69±1,118
- Evsel atıklardan geri dönüştürülebilir olanları ayırarak geri dönüşüme atarım; 3,69±1,006
- Yemeklerden artan yiyecekleri çöpe atmam; 3,71±1,097
- Ambalajları atmayarak onları farklı alanlarda ihtiyaca yönelik kullanmaya özen gösteririm; 3,53±1,007
- Tekrar şarj edilebilir pil kullanırım; 3,48±1,095
- Ambalaj atıklarını (cam, teneke, plastik, kağıt) ayırarak geridönüşüme kazandırırım; 3,84±0,931

Tablo 16’da “su tüketimi” için cevaplar bulunmaktadır. Değerlendirme ortalama ve standart sapma değerlerine yönelik yapılmıştır. En yüksek puan “Bulaşık ve çamaşır makinesini dolu olarak çalıştırmaya özen gösteririm” (3,97±0,94) maddesi; En az puan ise “Gerektiği kadar temizlik malzemesi kullanırım” (3,64±1,05) maddesidir. Diğer cevaplar şu şekildedir;

- Ev temizlerken yıkamaktan ziyade silerim; 3,42±1,138
- Çift basmalı tuvalet sifonları su tasarrufu açısından faydalıdır; 3,83±1,010
- Duşta uzun süre kalmamaya dikkat eder, çeşmeyi gereksiz yere açmayarak (diş fırçalama, traş olma vb.) su tasarrufuna dikkat ederim; 3,87±1,041

Tablo 14. Enerji boyutu cevapları

| Boyut | Maddeler | N | Ort | SS |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|------|-------|
| Enerji | Isınmak için temiz enerji kaynaklarını tercih ederim. | 431 | 3,62 | 0,959 |
| | Klima açıkken pencereleri kapatırım. | 431 | 4,21 | 0,923 |
| | Kombi çalışırken pencereleri açmamaya özen gösteririm. | 430 | 4,17 | 0,918 |
| | Buzdolabını açtığımda kapağını kısa sürede kapatmaya çalışırım. | 431 | 4,29 | 0,988 |
| | Enerji tasarruflu beyaz eşya kullanırım. | 432 | 3,92 | 0,940 |
| | Yaşadığım binada ısı yalıtımını önemser ve desteklerim. | 431 | 4,13 | 0,915 |
| | Aydınlatmada geleneksel ampule alternatif -kompakt floresan ampul (CFL)- kullanmayı tercih ederim. | 433 | 3,87 | 1,028 |
| | Teknolojik gereçleri (TV, PC gibi)kullandıktan sonra kapatırım. | 433 | 3,94 | 1,112 |
| | Çamaşır ve bulaşık makinesini dolu olarak çalıştırmaya özen gösteririm. | 432 | 3,75 | 1,092 |
| | Evde değilsem (uzun bir süre) kombi gibi ısıtma kaynaklarını kapatırım. | 432 | 3,95 | 1,073 |
| | Elektrikli eşyaları (PC, cep telefonu gibi) şarj olduktan sonra hemen çekerim. | 432 | 3,51 | 1,166 |
| | Yapıları güneş enerjisini göz önüne alarak uygun yerlere inşa etmek doğru bir yaklaşımdır. | 430 | 4,30 | 0,856 |
| | Aydınlatmada gereksiz yere fazla aydınlatma elemanı kullanmam. | 431 | 3,83 | 0,978 |
| | Yenilenebilir enerji kaynaklarını (güneş enerjisi, jeotermal enerji, hidrojen vb.) kullanmayı tercih ederim. | 427 | 3,97 | 0,930 |
| | Elektrikli eşyaları (PC, TV, müzik çalar gibi) kullanmadığımda uyku modunda tutmak yerine kapatırım. | 430 | 3,49 | 1,192 |

Tablo 15. Atıklar için cevaplar

| Boyut | Maddeler | N | Ort | SS |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|------|-------|
| Atıklar | Bozuk-eski elektrikli aletleri, akü ve pilleri geri dönüşüme atarım. | 430 | 3,73 | 1,005 |
| | Faturaları online olarak öderim. | 432 | 3,69 | 1,118 |
| | Evsel atıklardan geri dönüştürülebilir olanları ayırarak geri dönüşüme atarım. | 430 | 3,69 | 1,006 |
| | Yemeklerden artan yiyecekleri çöpe atmam. | 430 | 3,71 | 1,097 |
| | Yiyeceğim kadar yemek pişirmeye ve hazırlamaya dikkat ederim. | 431 | 4,02 | 0,974 |
| | Alışverişte tek kullanımlık poşet yerine çok kullanımlı (çanta bez, file vb.) kullanırım. | 432 | 2,94 | 1,062 |
| | Ambalajları atmamaya onları farklı alanlarda ihtiyaca yönelik kullanmaya özen gösteririm. | 432 | 3,53 | 1,007 |
| | Tekrar şarj edilebilir pil kullanırım. | 429 | 3,48 | 1,095 |
| | Ambalaj atıklarını (cam, teneke, plastik, kâğıt) ayırarak geridönüşüme kazandırırım. | 431 | 3,84 | 0,931 |

Tablo 16. Su tüketimi cevapları

| Boyut | Maddeler | N | Ort | SS |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|------|-------|
| Su Tüketimi | Ev temizlerken yıkamaktan ziyade silerim. | 431 | 3,42 | 1,138 |
| | Gerektiği kadar temizlik malzemesi kullanırım. | 429 | 3,64 | 1,053 |
| | Çift basmalı tuvalet sifonları su tasarrufu açısından faydalıdır. | 430 | 3,83 | 1,010 |
| | Bulaşık ve çamaşır makinesini dolu olarak çalıştırmaya özen gösteririm. | 431 | 3,97 | 0,944 |
| | Duşta uzun süre kalmamaya dikkat eder, çeşmeyi gereksiz yere açmayarak (diş fırçalama, traş olma vb.) su tasarrufuna dikkat ederim. | 432 | 3,87 | 1,041 |

4. Sonuç ve Öneriler

EAİ, kişiler tarafından tüketilen malzeme ve atık miktarını değerlendirmenin yalın bir anlatımıdır. Bu araştırmada SDÜ Mimarlık Fakültesi öğrencilerinde tüm boyutlarda EAİ puanlarının kız öğrencilerin erkek

öğrencilerden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Enerji boyutunda 4. Sınıf öğrencilerinin EAİ puanları daha yüksek olduğu görülmüştür. “Su tüketimi” boyutu ile EAİ, Gıda, Ulaşım ve Barınma, Enerji, Atık alt boyutlarında pozitif yönlü ilişki olduğu görülmektedir.

Bu kapsamda çalışmada belirlenen sonuçlar şu şekildedir;

1. EAİ toplamı ile Gıda, Ulaşım ve Barınma, Enerji ve Atık alt boyutlarında puanların farklılığı "cinsiyet" için anlamlı ($p < 0,05$) iken su tüketimi boyutunda cinsiyet değişkenine göre anlamsızdır ($p > 0,05$). EAİ Gıda, Ulaşım ve Barınma, Enerji ve Atık boyutlarında kız öğrenciler erkek öğrencilerden daha yüksek puan almış ve su tüketimi boyutu dışında tüm boyutlar içinde anlamlı derecede kız öğrencilerin erkek öğrencilerden EAİ farkındalığı yüksek çıkmıştır.
2. EAİ toplamı ile tüm boyutlarda puanların farklılığı yaş değişkenine göre anlamsızdır ($p > 0,05$) olarak bulunmuştur. 18-20 yaş aralığında olan öğrenciler EAİ puanları, 21 ve üzeri yaş grubu öğrencilerinden yüksek olarak bulunmuştur.
3. EAİ tüm boyutlarda puanların farklılığı bölüm değişkenine göre anlamsız ($p > 0,05$) olarak bulunmuştur. EAİ gıda, ulaşım ve barınma boyutunda Peyzaj Mimarlığı bölümü öğrencileri için puanları diğer bölümlerden yüksek; enerji ve atık boyutlarında ise Şehir ve Bölge Planlama bölümü öğrencileri için diğer bölümlerden daha yüksek bulunmuştur.
4. EAİ tüm boyutlarda puanların farklılığı sınıf değişkenine göre anlamsız ($p > 0,05$) olarak bulunmuştur. EAİ ulaşım ve barınma, enerji ile atık puanları 1.sınıf öğrencilerinde daha yüksek; gıda boyutunda 4.sınıf öğrencilerinde daha yüksek; su tüketimi boyutunda ise 2.sınıf öğrencilerinde daha yüksek olarak görülmüştür.
5. EAİ tüm boyutlarda puanların farklılığı en uzun süre yaşanan yer değişkenine göre anlamsız ($p > 0,05$) olarak bulunmuştur. İlde yaşam süren öğrencilerin EAİ "enerji ve su tüketimi" boyutunda daha yüksek; kasabada yaşam süren öğrencilerin "gıda, ulaşım ve barınma puanları diğerlerinden daha yüksek görülmüştür.
6. Korelasyon analizinde istatistiki olarak anlamlı ($p < 0,05$) bulunmuş ve sonuçların su tüketimi ile EAİ tüm boyutlarda pozitif yönlü ilişki olduğu görülmüştür.
7. Gıda için değerlendirmede en yüksek puan "Alışverişte ihtiyacımdan fazla gıdaya yönelik besin almamaya özen gösteririm" ($3,28 \pm 1,16$) maddesi iken en düşük puan "Plastikle paketlenmiş işlenmiş gıdaları satın almamaya dikkat ederim." ($2,66 \pm 1,04$) maddesi olmuştur.
8. Ulaşım ve barınma için en yüksek puan "Araç satın almak istersem doğa dostu yakıtlı olanları tercih ederim." ($4,04 \pm 0,98$) maddesi iken ; en düşük puan "Müstakil evlerin apartmanlara göre kullanım alanı daha fazladır ve daha çok doğaya zarar verdiğini düşünürüm" ($2,23 \pm 1,02$) maddesi olmuştur.
9. Enerji için en yüksek puan "Yapıları güneş enerjisini göz önüne alarak uygun yerlere inşa etmek doğru bir yaklaşımdır." ($4,30 \pm 0,85$) maddesi iken; en düşük puan ise "Elektrikli

eşyaları (PC, TV, müzik çalar gibi) kullanmadığımda uyku modunda tutmak yerine kapatırım." ($3,49 \pm 1,19$) maddesi olmuştur.

10. Atıklar için en yüksek puan "Yiyeceğim kadar yemek pişirmeye ve hazırlamaya dikkat ederim." ($4,02 \pm 0,97$) maddesi iken; en düşük puan "Alışverişte tek kullanımlık poşet yerine çok kullanımlı (çanta bez, file vb.) kullanırım." ($2,94 \pm 1,06$) maddesi olmuştur.
11. Su tüketimi için en yüksek puan "Bulaşık ve çamaşır makinesini dolu olarak çalıştırmaya özen gösteririm." ($3,97 \pm 0,94$) maddesi iken; en düşük puan "Gerektiği kadar temizlik malzemesi kullanırım." ($3,64 \pm 1,05$) maddesi olmuştur.

Elde edilen sonuçlara göre Peyzaj Mimarlığı, Mimarlık, Şehir ve Bölge Planlama bölümlerinin ekolojik ayak izi farkındalık değerleri birbirine çok yakın bulunmuştur. EAİ puanları barınma, ulaşım ve gıda boyutlarında Peyzaj Mimarlığı bölümü öğrencilerinde diğer bölüm öğrencilerinden yüksek olduğu; Şehir ve Bölge Planlama bölümü öğrencilerinde atık ve enerji boyutları alanında EAİ puanları diğer bölüm öğrencilerinden daha yüksek olduğu görülmüştür.

Doğanın ve doğal kaynakların tükendiği, canlıların yaşam alanlarının zamanla daha da kısıtlandığı ve hayatın giderek zorlaştığı dünyada ekolojik ayak izi farkındalığı çok büyük önem taşımaktadır. Yaşanılabilir bir dünya ve gelecek nesillere daha iyi bir yaşam alanı bırakabilmek için doğa odaklı çözümler üretmek yaşamak gerekmektedir.

Hayatlarımızı idame ettirirken bir yandan doğal kaynakları tüketiyor ve birçok atığı üretiyoruz. İnsanoğlunun dengeli ve sürdürülebilir bir yaşam sürmesi için dünyaya verdiği ekolojik baskıyı fark etmesi önemlidir. Dengeli bir sürdürülebilirlik anlayışı ile beraber doğa odaklı seçimler ve biyolojik çeşitliği göz önüne alan yaklaşımlarla doğanın devamlılığı sağlanabilir.

EAİ, yerel ve küresel anlamda tüketimin çevre ölçeğinde limiti hangi alanlarda ve nerelerde aşıldığını bildiren bir sürdürülebilirlik göstergesi olup; insanlığın ne ölçüde biyolojik kapasite tükettiğini ölçmektedir [5,6,7]. EAİ, bireylerin ve kuruluşların günlük eylemleri ile bu eylemlerle ilişkili çevresel etkiler arasında bir bağlantı oluşturmasına yardımcı olur [8]. Sürdürülebilirlik faaliyetlerinin kurumsallaşmasında yaşam boyu eğitim ve etkinlikler doğru yönde ilerlemeyi sağlar ve üniversiteler gibi eğitim kurumlarında tüm yaşamsal süreçleri izlemeye katkıda bulunur. EAİ konusunda olumlu tutum ve davranışları, EAİ azaltmak için ne yapmaları konusunda bilgi sahip olmaları anlamında onlara yol gösterebilir.

Ekolojik ayak izinin çevre eğitiminde bir eğitim aracı olarak kullanıldığı birçok çalışma vardır. Örnek bir araştırmada ekolojik ayak izinin öğretmen adaylarının

dengeli sürdürülebilir bir yaşam hedefinde davranışlarını fark etmelerinde olumlu yönde etkili olduğunu ve tutumlarının geliştiğini göstermiştir [3].

Japonya’da yapılan bir çalışmada [9] EAİ’nin ekolojik sürdürülebilirliği sağlamada önemli ve etkili bir eğitim modeli olduğu görülmüştür. Ülkede yaşayanlara EAİ’yi azaltmaları konusunda web-tabanlı bireysel EAİ hesaplama aracı geliştirilmiş ve bu yolla ekolojik bir bilinç kazandırılmak istenmiştir [10].

Yerleşkeler için EAİ ölçümü konusunda yapılan araştırmalardan biri Kolorado Üniversitesinde yapılmış ve EAİ analizi yedi bileşenle (kullanım alanı, elektrik, ulaşım, doğal gaz tüketimi, gıda tüketimi, su) değerlendirilmiştir. EAİ puanları sırasıyla; elektrik, doğal gaz, ulaşım, su ve gıda tüketimi yönünde olmuştur. Bu yolla üniversite ilk hedef olarak elektrik tasarrufuna gitme konusuna odaklanmış ve yenilikçi çalışmaları bu yönde başlatmıştır[11].

Anlaşıldığı üzere EAİ bizlere yaşamsal sürdürülebilirlik hedefinde bir yol haritası çizmektedir. Bireysel ayak izi hesaplamadan, evsel ayak izi hesaplamaya, yerleşke ayak izi ve kentlerin hatta ülkelerin EAİ hesaplamada sürdürülebilir bir hayat için gerekli birçok parametre vardır. Hedefler koymada ve farkındalık oluşturmada önemli, geliştirici bir araçtır [12]. İnsan ve doğa ile ilişki kurmada köprü farklı bakış açılarına ve yollara ihtiyaç olduğu görülmektedir [13]. Başka bir perspektiften; modern eğitim öğretilerinin insan ve doğayı rekabet halinde göstermekte ve birlik değerinden uzaklaştırmaktadır. Bu durum da ister istemez öğretilerin günümüz insanını daha bencil ve rekabetçi bir modele sürüklemektedir. Yükseköğrenimler toplum yönünden mekanik metalar olarak algılanmakta olup; iş dünyasının teşvikiyle projeleri uyguladıkları için küresel şirketler karşısında pasifize olmakta ve entelektüel liderliklerini kaybetmektedirler. Bu durum beraberinde akademik kurumların birbiriyle olan bağlantısı ve diyalogunu zayıflatmakta ve doğayı bir bütün olarak algılama perspektiflerini de yitirmelerine neden olmaktadır [14].

Farklı demografik bir yapıyla yapılan başka bir çalışmada ise büyük avmlere yakın olan, havaalanından uzak yerde yaşayan yüksek gelirli genç kişilerin “ulaşım” ayak izlerinin daha çok olduğu; şehre yakın yerlerde yaşayan, eğitilmiş ve yaşlı kişilerin daha çok “barınma” ayak izine sahip olduğu, daha kırsal bölgede yaşayan geliri yüksek, yaşlı ve bekâr erkeklerin ise daha çok “gıda” ayak izine sahip olduğu sonuçlarına ulaşılmıştır [15].

Ohio State Üniversitesinde atık üretimi ve ekolojik ayak izi bağlantısı üzerine yapılan çalışma sonucunda EAİ azaltmak için üniversitenin EAİ yüksek olduğu alanlarda ekolojik ve doğa odaklı stratejiler geliştirmesi gerektiği hedeflenmiştir [16].

Akdeniz Üniversitesi İİBF’de yapılan bir çalışmada çalışmaya katılan bireylerin ekolojik ayak izleri dünya ve ülkemiz ortalamasından daha yüksek çıkmıştır. Araştırmada gelir düzeyi ve yaş arttıkça ekolojik ayak izinin arttığı tespit edilmiş ve cinsiyete göre ekolojik ayak izlerinin anlamlı bir farklılık göstermediği bulunmuştur [17].

Gelişmiş olduğu düşünülen belli bir gelir seviyesinin üzerindeki ülkelerin EAİ etkisi oldukça fazladır. Çünkü sahip oldukları kaynaklardan daha fazlasını kullanarak EAİ oluşturmada ve buda dolayısıyla tüm dünyayı etkilemektedir [18]. Yaşanabilir ve sürdürülebilir bir dünya için doğa ile barışık olmalı ve kuralları çerçevesinde yaşam ilkelerimizi oluşturmalıyız. EAİ azaltma bireylerin tercihlerinden başlayarak (örn: bir otomobile alırken ve çevreye daha az zarar veren doğa dostu bir model tercih etmesi; ulaşımında kısa yolculuklar için uçak yerine otobüs tercihi) alışkanlıklar kazanılabilir [19, 20]. Sürdürülebilir bir yaşam felsefesi, eylemlerin örtüşmesi ile mümkün olacaktır. Bu konuda farkındalığın ve davranışların kişilerin tutum ve değer yargılarının önemli olduğu bilinmelidir [21,8].

Görüldüğü üzere ilgili literatür farklı alanlarda tarandığında ekolojik ayak izi birbirinden farklı alanlarda önemini göstermektedir. Bu doğrultuda yapılan bu çalışma ile Mimarlık Fakültesi bünyesinde eğitim gören Mimarlık, Şehir ve Bölge Planlama, Peyzaj Mimarlığı öğrencilerinin EAİ azaltma yönünde farkındalıklarını ve EAİ konusundaki eylemlerini belirlemek ilk aşama olmuştur. Bu çalışma, sürdürülebilir yaşam ilkelerinin özümsemesinde ve uygulanmasında önemli bir role sahip olan Mimarlık Fakültesi öğrencilerine, kendi yaşamlarında dünya üzerinde bıraktıkları olumsuz etkileri görmeleri yönünde farkındalık kazandırmıştır. Dolayısıyla, ekolojik ayak izlerini azaltma konusundaki bilgilerini iş, sosyal ve özel yaşantılarında geleceğin dünyasına yansıtacakları için önemlidir.

Öğrencilerin ekolojik ayak izi farkındalıklarının artırılabilmesi ve ilerleyen yaşamlarında daha bilinçli bireyler olabilmeleri için eğitim sistemi önemli yer tutmaktadır. İlkokuldan üniversiteye kadar ekoloji, çevre, doğa ve sürdürülebilirlik ile ilgili dersler müfredatta yer almalı; kamuoyu farkındalığı oluşturulmalıdır. Yaşanabilir bir dünya ve gelecek nesiller için doğa ve çevre odaklı yaşamaya önem verilmelidir.

Teşekkür

Bu çalışma, SDÜ BAP Koordinasyon Birimi tarafından 5103-YL1-17 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir ve Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Peyzaj Mimarlığı Anabilim Dalında, Destan SEÇME tarafından, Dr. Öğr. Üyesi Şehriban ERASLAN danışmanlığında tamamlanan “Ekolojik Ayak İzi Farkındalığı: SDÜ Mimarlık Fakültesi Öğrencileri Örneği” başlıklı yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

Etik Beyanı

Çalışma kapsamında anket sorularının uygulanması öncesinde Mimarlık Fakültesi Dekanlık biriminden gerekli izinler alınmış ve bunun yanısıra "Mimarlık Fakültesi Öğrencilerinin Ekolojik Ayak İzi Farkındalık Düzeyi" başlıklı bu bilimsel çalışma için SDÜ Fen ve Mühendislik Bilimleri Etik Kurulunun 25.08.2020 tarihli ve 50/2 sayılı kararı ile Etik Kurul raporu da alınmıştır.

Kaynakça

- [1] Ökmen, M., (2010). Mekan-Ekosistem-Çevre-Ekoloji-Çevrebilim: Kavramsal Tartışma, Çevre Sorunları Üzerine Güncel Yazılar. Edit, U. Yıldırım, Beta Basım, İstanbul, 12-15.
- [2] Schaller, D., (1999). Our Footprints-They're All Over the Place. Newsletter of the Utah Society for Enviromental Education, 9 (4).
- [3] Keleş, Ö., (2007). Sürdürülebilir yaşama yönelik çevre eğitimi aracı olarak ekolojik ayak izinin kullanılması ve değerlendirilmesi. Doktora tezi, Gazi Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, 202s, Ankara.
- [4] Coşkun, I., (2013). Sınıf öğretmeni adaylarının ekolojik ayak izi farkındalık düzeylerinin belirlenmesi. Gazi Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 104s, Ankara.
- [5] Wackernagel, M., Rees, W. (1996). Our ecological footprint reducing human impact on the Earth. Canada: New Society Publishers.
- [6] Lenzen, M., Murray, S. A. (2001). A modified ecological footprint method and its application to Australia. Ecological economics, 37(2), 229-255.
- [7] Kitzes, J., Wackernagel, M. (2009). Answers to common questions in ecological footprint accounting. Ecological Indicators, 9(4), 812-817.
- [8] Güngör, H. (2019). Bir okul öncesi eğitim kurumunda ekolojik ayak izi uygulamaları ile sürdürülebilir yaşam fırsatlarının geliştirilmesi. Pamukkale Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi. 254s,Denizli.
- [9] Wada, Y., Izumi, K., & Mashiba, T. (2007). Development of a web-based personal ecological footprint calculator fort he Japanese. *International Ecological Footprint Conference*, 8-10th May, Cardiff.
- [10] Yıldız, E., (2014). Fen ve teknoloji öğretmen adaylarının ekolojik ayak izi farkındalık düzeylerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 222s, Ankara.
- [11] Wright, P. E., and Drossman, H., 2002. The Ecological Footprint of The Colorado College: An Examination of Sustainability. *Environmental Science*. 5 (1), 23.
- [12] Anderle, K., 2002. Integrating Life Cycle Analysis and Ecological Footprint Calculator to Foster Sustainable Behaviors. MS Thesis, University of North Texas, 111p,Texas.
- [13] Zhao, S., Li, Z., and Li, W., 2005. A Modified Method of Ecological Footprint Calculation and Its Application. *Ecological Modelling*, 185 (1), 65-75.
- [14] Rees, E. W., 2003. Impeding Sustainability? The Ecological Footprint of Higher Education. *Planning for Higher Education*, 31 (3), 88-89.
- [15] Ryu, H. C., 2005. Modeling the per Capita Ecological Footprint for Dallas County, Texas: Examining Demographic, Environmental Value, Land-Use, and Spatial Influences. Ph.D Thesis, Texas A&M University, 211p, Texas.
- [16] Janis, A. J., 2007. Quantifying the Ecological Footprint of the Ohio State University. Ph.D Thesis. The Ohio State University.
- [17] Akıllı, H., Kemahlı, F., Okudan, K., Polat, F., 2008. Ekolojik ayak izinin kavramsal içeriği ve Akdeniz Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi'nde bireysel ekolojik ayak izi hesaplaması. *Akdeniz İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, (15), 1-25.
- [18] Kaypak, Ş., 2013. Ekolojik ayak izinden çevre barışına bakış. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 6(1), 154-159.
- [19] Walker, P (2011). Cycle like the Danes to cut carbon emissions, says study. <https://www.theguardian.com/environment/2011/dec/12/cycle-like-danes-cutemissions>. Erişim Tarihi: 08.05.2014.
- [20] Ekolojist (2017). Ekolojik ayak izi nasıl küçültülür? <http://ekolojist.net/ekolojik-ayak-izinasil-kucultulur/> Erişim Tarihi: 07.06.2019.
- [21] Erten, S. (2005). Okul öncesi öğretmen adaylarında çevre dostu davranışların araştırılması. *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 28(28), 91-100.

Ordu İli Arazi Örtüsü/Alan Kullanımı Değişiminin (1990-2018) CORINE Verileri Kullanılarak Değerlendirilmesi

Pervin YEŞİL¹, Mesut GÜZEL*¹

¹Ordu Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, 52200, Ordu, Türkiye

(Alınış / Received: 13.10.2020, Kabul / Accepted: 12.07.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Peyzaj metrikleri,
CORINE,
AÖ/AK değişimi,
Peyzaj değişimi,
Ordu ili

Özet: Ordu ilinde yürütülen bu çalışmada, 1990-2018 arasındaki dönemde meydana gelen arazi örtüsü/alan kullanımı değişimi CORINE arazi örtüsü veri tabanı kullanılarak incelenmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda 1990-2018 yılları arasında toplam 87.804 hektarlık alanda çeşitli değişimler meydana geldiği tespit edilmiştir. Ortaya çıkan en büyük değişim, orman ve yarı-doğal alanların, tarımsal alanlara dönüştürülmesi olup; toplam değişimin yaklaşık %77'sini oluşturmaktadır. Bu değişim sonucunda orman ve yarı-doğal alanların miktarında yaklaşık %19 oranında azalma görülmüştür. Süreç içerisinde kent dokusunu da içine alan yapay alan sınıfının büyüklüğünün %92 oranında artarak yaklaşık iki kat arttığı belirlenmiştir. Yapay alanlardaki artışın temel nedeni il ve bazı ilçelerde yaşanan hızlı kentleşme hareketleri, ormanlık alanlardaki azalışın temel nedeni ise bu alanların il halkının temel geçim kaynağı olan fındık alanlarına dönüşümü olarak yorumlanmıştır.

Evaluation of Land Cover/Land Use Change in Ordu Province (1990-2018) Using CORINE Data

Keywords

Landscape metrics,
CORINE,
LC/LU change,
Landscape change,
Ordu province

Abstract: In this study in Ordu province, the land cover / land use change that occurred between 1990-2018 was analyzed using the CORINE land cover database. As a result of the evaluations, it was determined that various changes occurred in a total area of 87.804 hectares between 1990-2018. The biggest change that has occurred is the transformation of forests and semi-natural areas into agricultural lands; it constitutes approximately 77% of the total change. As a result of this change, the amount of forests and semi-natural areas decreased by about 19%. It has been determined that the size of the artificial area class, which also includes the urban fabric, has increased by 92% and almost doubled. The main reason for the increase in artificial areas was the rapid urbanization movements in the provinces and some districts, and the main reason for the decrease in forest areas was interpreted as the transformation of these areas into hazelnut areas, which are the main livelihoods of the people of the province.

1. Giriş

İnsanoğlu doğayı sürekli olarak değiştirmiş, yeniden şekillendirmiştir. Günümüzde bu değişim süreçleri oldukça hızlı ve çoğu zaman ekosistemleri olumsuz etkileyecek, hatta yok edecek ivmelerle devam etmektedir. Çağımızın en önemli sorunlarından biri olan insan kaynaklı arazi değişiminin hızlanması ve tüketim konusunda bitmeyen yeni ihtiyaçların ortaya çıkması, arazi üzerinde meydana gelen bozulmaların

temelini oluşturmaktadır [1]. Arazinin bozulmadan gelecek nesillere aktarılması, hiç şüphesiz doğru ve planlı kullanılmasına bağlıdır. Bu açıdan ele alındığında arazi örtüsü değişimlerinin tespit edilerek eğilimlerinin belirlenmesi oldukça büyük önem arz etmektedir [2].

Arazi örtüsü/alan kullanımı ve bunların zaman içindeki değişiklikleri hakkındaki bilgiler, küresel sistem, çevre ve insanlar üzerindeki etkiyi

*İlgili yazar: mesutguzel@odu.edu.tr

değerlendirmek [3], politika kararları, düzenlemeler, doğal kaynakların planlaması ve yönetimi (örneğin geliştirme, koruma), çevresel değişkenlerin modellemesi ve habitatların dağılımını anlamak ve arazi kullanımı faaliyetleri arasında bağlantı kurmak açısından oldukça önemlidir [4-7]. Bu veriler, peyzaj temelli ölçümler oluşturmak, peyzaj koşullarını değerlendirmek ve belirli bir zaman aralığı boyunca durum ve eğilimleri izlemek için sıklıkla kullanılır [8, 9].

Uzaktan algılama ve dijital görüntü işleme; çeşitli mekânsal, zamansal ve tematik ölçeklerde arazi örtüsünün gözlemlenmesini, tanımlanmasını, haritalandırılmasını, değerlendirilmesini ve izlenmesini sağlamaktadır [5]. Arazi örtüsü türlerinin tanımlanması, diğer tematik haritaların oluşturulması için temel bilgileri sağlamakta ve izleme faaliyetleri için bir temel oluşturmaktadır. Arazi kullanımı ve arazi örtüsü sınıflandırmasının amacı, temsil edilen fiziksel arazi türünü ve kullanımını (yerleşim alanı, endüstriyel alan, vb.) tanımlayan etiketleri otomatik olarak sağlamaktır [10].

Arazi örtüsünde zaman içerisinde meydana gelen değişimlerin belirlenmesinde peyzajın dördüncü boyutu olarak kabul edilen zamansal verilere ihtiyaç vardır. Bu nedenle CORINE verileri ve aynı alana ait farklı zamanlarda alınmış uydu görüntüleri oldukça önemlidir [2]. Bu çalışma kapsamında; kaynakların rasyonel kullanımı ve çevreye duyarlı alan kullanımı kararlarına altlık oluşturmak üzere, Ordu ilinde 1990-2018 yılları arasında gerçekleşen arazi örtüsü değişimlerinin CORINE verileri kullanılarak belirlenmesi ve bu değişimlerin bazı peyzaj metrikleri aracılığıyla değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Araştırma alanı olarak Karadeniz Bölgesi'nde bulunan Ordu ili seçilmiştir. Ordu ili; 41°08' ve 40°20' kuzey enlemleri ile 36°40' ve 38°06' doğu boylamları arasında yer almaktadır. Doğuda Giresun ili, batıda

Samsun ili, güneyde Sivas ve Tokat illeri, kuzeyde ise Karadeniz ile komşu olan Ordu ilinin yüzölçümü yaklaşık 5.952 km²'dir (Şekil 1).



Şekil 1. Ordu ilinin konumu

2019 yılı itibariyle toplam nüfusu 754.198 olan Ordu ilinde halkın geçim kaynağı büyük ölçüde meyveciliğe ve kısmen ticarete dayanır [11]. Bunlar dışında ilde balıkçılık, arıcılık, hayvancılık ve ormancılık da önemli bir yer tutar. İldeki bitkisel üretim içerisinde en önemli unsur, Türkiye üretiminin de %25'ini oluşturan fındıktır [12].

Ordu ili arazi örtüsü/alan kullanımı değişimlerinin belirlenmesinde, Avrupa Çevre Ajansı tarafından oluşturulan sınıflandırma sistemini esas alan CORINE arazi örtüsünün 1990, 2000, 2006, 2012 ve 2018 yıllarında yayımlanan versiyonlarından yararlanılmıştır. ETRS_1989_LAEA koordinat sisteminde elde edilen veriler ArcMap 10.4 yazılımı ortamında işlenerek, arazi örtüsünde meydana gelen değişimler belirlenmiştir. ArcMap yazılımına eklenebilen Patch Analyst modülü aracılığıyla peyzaj metrikleri hesaplanmıştır. Arazi örtüsü/alan kullanımındaki değişimleri değerlendirmek üzere hesaplanan peyzaj metrikleri Tablo 1'de verilmiştir [13-18].

Tablo 1. Çalışmada kullanılan peyzaj metrikleri

| Kısaltma | Metrik adı (İng.) | Metrik adı (Tür.) | Tanım | Metrik türü |
|----------|----------------------|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| TLA | Total Landscape Area | Toplam Peyzaj Alanı | Farklı alan kullanım sınıflarından oluşan peyzajın toplam alanının hektar olarak karşılığıdır. | Alan Metriği |
| CA | Class Area | Sınıf Alanı | Alan kullanım sınıflarından her birine ait lekelerin toplam alanıdır. | |
| NumP | Number of Patches | Leke Sayısı | Bir alan kullanım sınıfına ait olan lekelerin toplam sayısıdır. | Leke Metriği |
| MPS | Mean Patch Size | Ortalama Leke Büyüklüğü | Bir alan kullanım sınıfının toplam alanının leke sayısına bölünmesiyle elde edilen değerdir. | |
| TE | Total Edge | Toplam Kenar | Bir alan kullanım sınıfına ait olan lekelerin toplam kenar uzunluğudur. | Kenar Metriği |
| ED | Edge Density | Kenar Yoğunluğu | Toplam kenar uzunluğunun toplam peyzaj alanına bölünmesiyle elde edilen değerdir. | |

Peşaj metrikleri; lekelerin, leke sınıflarının ya da tüm peşaj mozağının mekânsal yapısını ölçmede ve tanımlamada kullanılan araçlardır. Bu araçlar, planlamacılara peşajların yapısı ve bileşenleri hakkında önemli bilgiler verirler [19]. Parçalanma gibi dönüşüm süreçleri ile büyük lekeler daha küçük parçalara ayrılabilir [20]. Bu sebeple NumP (Leke sayısı) parçalanmaya işaret etmektedir. İki farklı zaman dilimi arasında leke sayısının artmış olması parçalanma süreçlerinin yaşandığını göstermektedir [19]. Tersî şekilde MPS (Ortalama leke büyüklüğü) değerinde meydana gelen azalmalar parçalanmanın göstergesidir. TE (Toplam kenar) uzunluğu değerinin geçmişteki duruma göre artmış olması o sınıfın ya da tüm peşajın parçalanmaya daha yakın bir duruma geldiğinin işaretini vermektedir. ED (Kenar yoğunluğu) değerinin artması ise parçalanmanın ileri düzeyde gerçekleştiğini göstermektedir [14].

Çalışmada, arazi örtülerini üç farklı düzeyde sınıflandıran CORINE sisteminin birinci düzeyi esas alınmıştır. Bu düzeyde araziler 5 ana sınıfa ayrılmıştır [21]. Bunlar; yapay alanlar, tarımsal alanlar, orman ve yarı-doğal alanlar, sulak alanlar ile su yüzeyleridir (Tablo 2). CORINE arazi sınıflandırmasına göre Ordu ilinde sulak alan sınıfında herhangi bir alan bulunmamaktadır. Bu sebeple çalışmada sulak alanlar sınıfına yer verilmemiş, yalnızca 4 sınıf üzerinden değerlendirme yapılmıştır (Şekil 2).



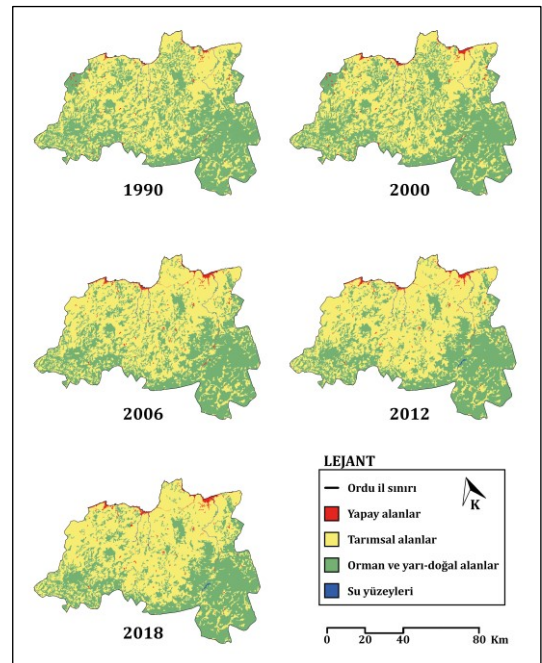
Şekil 2. Ordu ilindeki arazi örtüsü/araazi kullanımı örnekleri (A: Yapay alanlar, B: Tarımsal alanlar, C: Ormanlar ve yarı-doğal alanlar, D: Su yüzeyleri)

Tablo 2. CORINE birinci düzey arazi sınıfları ve kapsamları

| CORINE Arazi Sınıfı | Arazi Sınıfının Kapsamı |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.Yapay alanlar | Sürekli ve süreksiz kent yapısı; endüstri ve ticaret birimleri; limanlar, havaalanları, maden ocağı, boşaltım ve inşaat alanları; kentsel yeşil alanlar |
| 2.Tarımsal alanlar | Ekilebilir alanlar; piriç tarlaları; üzüm bağları; meyve bahçeleri; zeytinlikler; meralar; karışık tarımsal alanlar |
| 3.Orman ve yarı-doğal alanlar | Geniş yapraklı ormanlar; iğne yapraklı ormanlar; karışık ormanlar; çayırıklar, fundalıklar; sahiller; kumullar; yanmış alanlar; kalıcı karlı ve buzul alanları |
| 4.Sulak alanlar | Bataklıklar; turbalıklar; tuzlalar; gelgit sonucu oluşan düzlükler |
| 5.Su yüzeyleri | Su yolları; su kütleleri; kıyı lagünleri; nehir ağızları; deltalar, denizler, okyanuslar |

3. Bulgular

Araştırmada CORINE sistemine göre yapılan arazi sınıflandırmasının birinci basamağındaki beş sınıftan, Ordu ilinde örneği bulunan dört sınıfta (yapay alanlar, tarımsal alanlar, su yüzeyleri, ormanlar ve yarı-doğal alanlar) değişim meydana geldiği belirlenmiştir. Ordu ili arazi örtüsü/alan kullanımında 1990-2018 yılları arasında meydana gelen bu değişim Şekil 3'te verilmiştir. 28 yıllık süreç boyunca en fazla değişim, %92 oranında bir artış göstererek, neredeyse 2 katı alana ulaşan yapay alanlarda meydana gelmiştir. Yine 2018 yılına gelindiğinde tarımsal alanlar 1990 yılındaki alanına göre %18, su yüzeyleri ise yaklaşık %13 oranında artış göstermiştir. Ormanlar ve yarı-doğal alanlarda ise yaklaşık %19 oranında bir azalma meydana gelmiştir (Tablo 3).



Şekil 3. Ordu ili arazi örtüsü/alan kullanımında zaman içerisinde meydana gelen değişim (1990-2018)

Ordu ilindeki yapay alan sınıfının büyüklüğü 1990-2000 arasındaki 10 yıllık dönemde %47, 2000-2006 arasında ise %21.5 oranında artarak 4165 hektardan 7440 hektara çıkmıştır (Tablo 3.)

Tablo 3. Arazi örtüsü/alan kullanımı sınıflarının yıllara göre değişim yüzdeleri

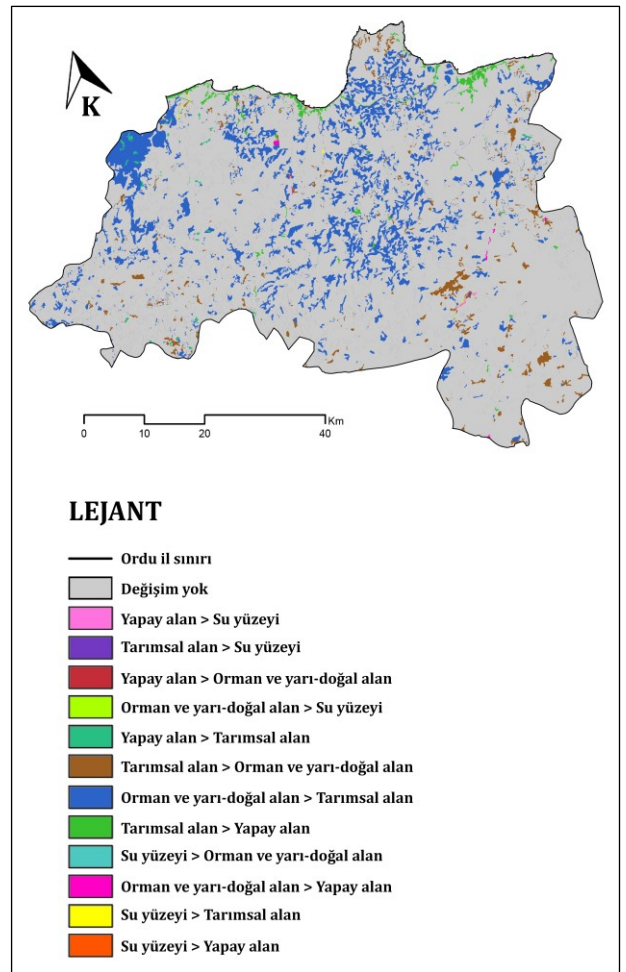
| Arazi örtüsü/alan kullanımı | Alan (ha) | | | | | Δ% | | | | |
|-----------------------------|-----------|--------|--------|--------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| | 1990 | 2000 | 2006 | 2012 | 2018 | 1990-2000 | 2000-2006 | 2006-2012 | 2012-2018 | 1990-2018 |
| Yapay alanlar | 4165 | 6123 | 7440 | 7547 | 7998 | 47.01 | 21.5 | 1.45 | 5.97 | 92.03 |
| Tarımsal alanlar | 284564 | 282562 | 320699 | 335978 | 335897 | -0.7 | 13.5 | 4.76 | -0.02 | 18.04 |
| Orman ve yarı-doğal alanlar | 296725 | 296768 | 257286 | 241633 | 241290 | 0.01 | -13.3 | -6.08 | -0.14 | -18.68 |
| Su yüzeyleri | 2139 | 2140 | 2168 | 2435 | 2408 | 0.04 | 1.31 | 12.32 | -1.13 | 12.58 |

Çalışmada incelenen 28 yıllık dönemde artış oranı değişken olsa da, yapay alanların miktarının devamlı olarak artma eğiliminde olduğu görülmektedir. 2018 yılı itibarıyla yapay alanların büyüklüğü 7998 hektara ulaşmıştır. Tarımsal alanların miktarındaki en büyük artış 2000-2006 yılları arasında gerçekleşmiştir. Bu dönemi takip eden 6 yıllık dönemde ise artış oranı %4.76'dır. 1990-2000 ve 2012-2018 yılları arasındaki dönemlerde tarımsal alanların miktarında %1'in altında bir azalma görülmüştür. 2000 yılına kadar orman ve yarı-doğal alanların miktarında önemli bir değişim olmamasına rağmen 2000-2006 arasında %13.3, 2006-2012 arasında yaklaşık %6.1'lik bir azalma meydana gelmiştir. 1990-2018 yılları arasında toplamda 55435 hektar büyüklüğünde orman ve yarı-doğal nitelikteki alanın diğer arazi örtüsü/alan kullanımı sınıflarına dönüştüğü görülmektedir. Su yüzeylerindeki alansal artış %12.32 oranı ile en fazla 2006-2012 yılları arasında gerçekleşmiştir. Bu da 267 hektar büyüklüğünde yeni bir su yüzeyinin kazanıldığını göstermektedir (Tablo 3).

Ordu'da 1990 ve 2018 arasındaki dönemde toplam 87804 hektarlık alanda çeşitli değişimler meydana gelmiştir (Şekil 4). Bu değişimler içerisinde en büyüğü, toplam değişimin yaklaşık %77'sini oluşturan orman ve yarı-doğal alanların tarımsal alanlara dönüştürülmesidir (Tablo 4). 28 yıllık süreçte toplam 4851.46 hektar tarımsal alan ve 423.12 hektar orman ve yarı-doğal alan, yapay alanlara dönüştürülmüştür.

Farklı arazi örtüsü/alan kullanımı sınıflarında meydana gelen değişimi anlamak ve tanımlamak amacıyla hesaplanan metrik değerleri Tablo 5'te verilmiştir. Parçalanmanın en önemli göstergelerinden olan leke sayısı (NumP) ve ortalama leke büyüklüğünde (MPS) meydana gelen değişimler incelendiğinde, yapay alan sınıfındaki leke sayısının

zaman içerisinde sürekli arttığı görülmektedir. Orman ve yarı-doğal alan sınıfındaki lekelerin sayısı 1990-2012 yılları arasında azalma eğilimindeyken, 2012-2018 arasında %1 oranında artmıştır.

**Şekil 4.** Ordu ilinde 1990-2018 yılları arasında gerçekleşen alan kullanımı değişimi**Tablo 4.** Arazi örtüsü/alan kullanımındaki değişimlerin alansal karşılığı

| Değişim türü | Alan (ha) | Yüzde (%) |
|------------------------------------------|-----------|-----------|
| Değişim yok | 499789.07 | - |
| Orman ve yarı-doğal alan → Tarımsal alan | 67592.03 | 76.98 |
| Tarımsal alan → Orman ve yarı-doğal alan | 12593.63 | 14.34 |
| Tarımsal alan → Yapay alan | 4851.46 | 5.53 |
| Yapay alan → Tarımsal alan | 1304.23 | 1.49 |
| Diğer değişimler | 1462.75 | 1.66 |

Tablo 5. Farklı arazi örtüsü/alan kullanımı sınıflarına ait peyzaj metrik değerleri

| Peyzaj metriği* | Yapay alanlar | | | | | Δ% | | | | |
|-----------------|---------------|---------|---------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| | 1990 | 2000 | 2006 | 2012 | 2018 | 1990-2000 | 2000-2006 | 2006-2012 | 2012-2018 | 1990-2018 |
| TLA | 587593 | 587593 | 587593 | 587593 | 587593 | - | - | - | - | - |
| CA | 4165.09 | 6122.88 | 7439.53 | 7547.24 | 7997.61 | 47.00 | 21.50 | 1.45 | 5.97 | 92.02 |
| NumP | 77 | 89 | 96 | 101 | 107 | 15.58 | 7.87 | 5.21 | 5.94 | 38.96 |
| MPS | 54.0921 | 68.7965 | 77.4951 | 74.7252 | 74.744 | 27.18 | 12.64 | -3.57 | 0.03 | 38.18 |
| TE | 351515 | 445172 | 602599 | 629456 | 662015 | 26.64 | 35.36 | 4.46 | 5.17 | 88.33 |
| ED | 0.59822 | 0.75762 | 1.02554 | 1.07125 | 1.12666 | 26.64 | 35.36 | 4.46 | 5.17 | 88.33 |

| Peyzaj metriği | Ormanlar ve yarı-doğal alanlar | | | | | Δ% | | | | |
|----------------|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| | 1990 | 2000 | 2006 | 2012 | 2018 | 1990-2000 | 2000-2006 | 2006-2012 | 2012-2018 | 1990-2018 |
| TLA | 587593 | 587593 | 587593 | 587593 | 587593 | - | - | - | - | - |
| CA | 296725 | 296768 | 257286 | 241633 | 241290 | 0.01 | -13.30 | -6.08 | -0.14 | -18.68 |
| NumP | 1376 | 1357 | 1164 | 1026 | 1036 | -1.38 | -14.22 | -11.86 | 0.97 | -24.71 |
| MPS | 215.643 | 218.694 | 221.036 | 235.51 | 232.906 | 1.41 | 1.07 | 6.55 | -1.11 | 8.01 |
| TE | 137133 | 135382 | 119578 | 109206 | 109633 | -1.28 | -11.67 | -8.67 | 0.39 | -20.05 |
| ED | 23.3381 | 23.0401 | 20.3504 | 18.5853 | 18.6579 | -1.28 | -11.67 | -8.67 | 0.39 | -20.05 |

| Peyzaj metriği | Tarımsal alanlar | | | | | Δ% | | | | |
|----------------|------------------|---------|---------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| | 1990 | 2000 | 2006 | 2012 | 2018 | 1990-2000 | 2000-2006 | 2006-2012 | 2012-2018 | 1990-2018 |
| TLA | 587593 | 587593 | 587593 | 587593 | 587593 | - | - | - | - | - |
| CA | 284564 | 282562 | 320699 | 335978 | 335897 | -0.70 | 13.50 | 4.76 | -0.02 | 18.04 |
| NumP | 968 | 972 | 1227 | 1073 | 1070 | 0.41 | 26.23 | -12.55 | -0.28 | 10.54 |
| MPS | 293.971 | 290.701 | 261.369 | 313.12 | 313.922 | -1.11 | -10.09 | 19.80 | 0.26 | 6.79 |
| TE | 115278 | 114971 | 141556 | 139068 | 139250 | -0.27 | 23.12 | -1.76 | 0.13 | 20.79 |
| ED | 19.6187 | 19.5664 | 24.0908 | 23.6674 | 23.6984 | -0.27 | 23.12 | -1.76 | 0.13 | 20.79 |

| Peyzaj metriği | Su yüzeyleri | | | | | Δ% | | | | |
|----------------|--------------|---------|---------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| | 1990 | 2000 | 2006 | 2012 | 2018 | 1990-2000 | 2000-2006 | 2006-2012 | 2012-2018 | 1990-2018 |
| TLA | 587593 | 587593 | 587593 | 587593 | 587593 | - | - | - | - | - |
| CA | 2138.89 | 2139.82 | 2167.91 | 2435.1 | 2407.65 | 0.04 | 1.31 | 12.32 | -1.13 | 12.57 |
| NumP | 7 | 7 | 5 | 8 | 9 | 0.00 | -28.57 | 60.00 | 12.50 | 28.57 |
| MPS | 305.555 | 305.689 | 433.583 | 304.387 | 267.516 | 0.04 | 41.84 | -29.80 | -12.11 | -12.45 |
| TE | 387528 | 384711 | 380004 | 400676 | 394035 | -0.73 | -1.22 | 5.44 | -1.66 | 1.68 |
| ED | 0.65951 | 0.65472 | 0.64671 | 0.68189 | 0.67059 | -0.73 | -1.22 | 5.44 | -1.66 | 1.68 |

* TLA: Toplam peyzaj alanı, CA: Sınıf alanı, NumP: Leke sayısı, MPS: Ortalama leke büyüklüğü, TE: Toplam kenar, ED: Kenar yoğunluğu.

Tarımsal alan sınıfında leke sayısı 2000-2006 döneminde %26 artmış, 2006-2012 arasında ise %13 oranında azalmıştır. Su yüzeyi sınıfında leke sayısı 2000 yılına kadar 7 iken önce 5'e düşmüş sonrasında ise 9'a yükselmiştir. Ortalama leke büyüklüğü; yapay alan, orman ve yarı-doğal alan ile tarımsal alan sınıflarında 1990-2018 arasında artış göstermiştir. Su yüzeyi sınıfında ise ortalama leke büyüklüğü %12.5 oranında azalmıştır. 1990-2018 yılları arasında orman ve yarı-doğal alan sınıfında toplam kenar uzunluğu ve kenar yoğunluğu %20 oranında azalmıştır. Yapay alan sınıfında toplam kenar uzunluğu 1990-2000 yılları arasında yaklaşık %27, 2000-2006 yılları arasında %35 oranında artış göstermiştir. Yapay alan sınıfında 28 yılda meydana gelen toplam değişime bakıldığında, toplam kenar uzunluğu ve kenar yoğunluğunun %88 oranında arttığı görülmektedir. Tarımsal alan sınıfında kenar uzunluğu ve kenar yoğunluğu bakımından en fazla

değişim %23 oranı ile 2000 ve 2006 yılları arasında yaşanmıştır. Tarımsal alan sınıfındaki toplam kenar uzunluğu 28 yıllık süreçte yaklaşık %21 oranında artmıştır. Su yüzeylerinde 2006-2012 yılları arasında kenar yoğunluğu ve toplam kenar uzunluğu %5 artış göstermiştir (Tablo 5).

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışmanın zamansal sınırını oluşturan 1990-2018 yılları arasındaki 28 yıllık süreçte en büyük değişim %92 oranında artış göstererek neredeyse 2 katına ulaşan yapay alanlarda meydana gelmiştir. Daha önce farklı şehirlerde yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlara ulaşılmıştır [18, 22, 23]. Bu durumun oluşmasında en büyük etken olarak, Ordu ilinin 2013 yılında büyükşehir statüsü kazanması görülmektedir. Özellikle kent merkezinin içinde yer aldığı Altınordu ilçesinde yaşanan kentleşme hareketleri, bu süreçten

sonra hız kazanmıştır. İlçedeki yerleşim alanları güney ve doğu yönlerinde gelişim göstermektedir. Bu gelişimin temel nedeni, doğu yönünde Üniversite ve havaalanının yer alması iken, güney yönünde TOKİ tarafından açılan yerleşim alanları ve çok hızlı bir ivme ile toplu konut yerleşmelerinin ortaya çıktığı mahallelerdir. Altınordu ilçesinden sonra yapılaşmanın en yoğun görüldüğü ilçeler Ünye ve Fatsa ilçeleridir. Yapılaşmaya ek olarak Ordu ilinde havaalanı, çevreyolu gibi yatırımların son yıllarda artması yine yapay alan sınıfının artış gösterme sebeplerindedir. Atabeyoğlu'na (2014) göre; kentte üniversitenin yer alması, havaalanının inşa edilmesi, kente büyükşehir statüsü verilmesi gibi olgular kentin gelişimini hızlandıracak ve bunlara paralel olarak nüfusun artmasını sağlayacaktır [24]. Bugün gelinen noktada bu tespitin son derece isabetli olduğu görülmektedir. Ordu ilinde özellikle son on yılda nüfusun artışına paralel olarak kentleşme hızlı bir şekilde gelişim ve yayılım göstermiştir.

Özellikle 2000-2006 yılları arasındaki dönemde tarımsal alan sınıfında %13.5 oranında artış olmuştur. Aynı dönemde orman ve yarı-doğal alan sınıfında da benzer oranda bir azalma gerçekleşmiştir. Ordu halkının, kendisi için önemli bir geçim kaynağı olan fındık alanlarını artırma eğiliminde olduğu ve değişimin temel sebebinin, ormanlık alanların fındık bahçelerine dönüştürülmesi olduğu görülmektedir. Bu dönüşüm sonucunda, toplam 67592 hektar büyüklüğünde orman ve yarı-doğal nitelikteki alan tarımsal üretim alanlarına dönüşmüştür. Bu değişim toplam değişimin yaklaşık %77'sini oluşturmaktadır. Su yüzeyi sınıfında 2006-2012 yılları arasında meydana gelen %12'lik artışın en önemli sebebi ise 1996 yılında yapımına başlanan Mesudiye Topçam Barajı ve göletidir.

1990-2018 yılları arasındaki dönemde yeni yerleşimler oluşturulması, mevcut yerleşimlerin parçalı bir gelişim göstermesi, Ünye ilçesinde bentonit kili yataklarının oluşturulması, Fatsa ilçesinde altın madeninin inşa edilmesi gibi nedenlerle yapay alanların sınıf alanında artış gerçekleşmiştir. Bu durum aynı zamanda leke sayısında ve ortalama leke büyüklüğünde de artışa sebep olmuştur. Orman ve yarı-doğal alan sınıfında leke sayısı yaklaşık %25 azalmış, ortalama leke büyüklüğü %8 oranında artmıştır. Bu durumun oluşmasında daha önceleri parçalı bir şekilde bulunan ormanlık alanların tarım alanlarına dönüştürülmesinin etkili olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak; toplam kenar uzunluğu, kenar yoğunluğu ve leke sayısının azalması, buna karşılık ortalama leke büyüklüğünün artması bahsi geçen arazi örtüsü/alan kullanımı sınıfının daha dengeli ve bütün bir yapıya dönüştüğünü göstermektedir.

Alan kullanımlarında ve peyzajlarda ortaya çıkan değişimlerin, doğal ve sosyal süreçlerin analizi, çevre odaklı projeler için önemli girdiler içermekte ve dolayısıyla peyzaj yönetiminin önemli bir bileşenini

temsil etmekte; peyzaj değerlendirmesi ve peyzaj değişikliklerinin tanımlanması için bir araç olarak karşımıza çıkmaktadır. Elde edilen veriler ekoloji-ekonomi ekseninde değerlendirilerek plan kararları oluşturulmalıdır. Yapay alanların ormanlar ve tarım alanlarına baskısı dikkate alınmalı, yine tarım alanları açılması nedeni ile ortaya çıkan orman kaybı önlenmelidir.

Yapılan bu çalışma ile Ordu iline ait beş farklı yılda oluşturulmuş CORINE haritaları kullanılarak arazi örtüsü/alan kullanımında meydana gelen değişimler ortaya konulmuştur. Bu çalışma, Ordu özelinde yapılan peyzaj değişimi çalışmalarının ilki olması sebebiyle önemlidir. Çalışmada CORINE sınıflandırmasının yalnızca birinci düzeyi kullanılarak il genelinde bir değerlendirme yapılmıştır. Gelecekte, özellikle merkez ilçe olan Altınordu'yu ve diğer ilçeleri kapsayacak şekilde yapılacak çalışmalar ile arazi örtüsünde meydana gelen değişimler daha detaylı biçimde tespit edilebilecektir. 1990 yılı öncesi uydu görüntüleri kullanılarak yapılacak daha detaylı bir sınıflandırmayla, çok daha eski tarihler ile bugünün kıyaslaması yapılabilir ve daha köklü değişimler ortaya konulabilir. Dolayısıyla bu çalışma, bundan sonra yapılacak daha detaylı ve/veya daha uzun süreli çalışmalar ve ilerleyen dönemlerde yapılacak izleme çalışmaları için bir altlık niteliği taşıyacaktır.

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] Alevkayalı, Ç., Tağıl, Ş. 2018. Ortak Malların Trajedisi Üzerine Teoriler: Gediz Deltası'nda Arazi Kullanımı-Arazi Örtüsü Değişimi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Sosyal Bilimler Dergisi, 43, 120-142.
- [2] Bayar, R., Karabacak, K. 2017. Ankara İli Arazi Örtüsü Değişimi (2000-2012). Coğrafi Bilimler Dergisi, 15(1), 59-76.
- [3] Di Gregorio, A., Jansen, L. 2005. Land Cover Classification System (LCCS), Classification Concepts and User Manual. Food and Agriculture Organization (FAO) of the United Nations, Rome.
- [4] Foody, G. M. 2002. Status of Land Cover Classification Accuracy Assessment. Remote Sensing of Environment, 80(1), 185-201.
- [5] Rogan, J., Chen, D. 2004. Remote Sensing Technology For Mapping and Monitoring Land-Cover and Land-Use Change. Progress in Planning, 61(4), 301-325.

- [6] Lunetta, R. S., Knight, J. F., Ediriwickrema, J., Lyon, J. G., Worthy, L. D. 2006. Land-Cover Change Detection Using Multi-temporal MODIS NDVI Data. *Remote Sensing of Environment*, 105(2), 142-154.
- [7] Gómez, C., White, J. C., Wulder, M. A. 2016. Optical Remotely Sensed Time Series Data for Land Cover Classification: A Review. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 116, 55-72.
- [8] Jones, K. B. 1997. An Ecological Assessment of The United States Mid-atlantic Region: A Landscape Atlas. US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development.
- [9] Phiri, D., Morgenroth, J. 2017. Developments in Landsat Land Cover Classification Methods: A Review. *Remote Sensing*, 9(9), 967.
- [10] Helber, P., Bischke, B., Dengel, A., Borth, D. 2019. Eurosat: A Novel Dataset and Deep Learning Benchmark for Land Use and Land Cover Classification. *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing*, 12(7), 2217-2226.
- [11] TÜİK, 2020. Türkiye İstatistik Kurumu. <http://www.tuik.gov.tr> (Erişim Tarihi: 17.09.2020).
- [12] Anonim, 2018. Ordu Valiliği, Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, Ordu İli 2017 Yılı Çevre Durum Raporu, Ordu.
- [13] Atak, B. K. 2020. Kentsel Peyzaj Yapısındaki Değişimlerin Peyzaj Metrikleri ile Analizi: İzmir Örneği. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 57(1), 119-128.
- [14] Doygun, N. 2017. Tarımsal Alan Kullanım Değişimlerinin Bazı Peyzaj Metrikleri ile İncelenmesi: Kahramanmaraş Örneği. *Tarım ve Doğa Dergisi*, 20(3), 270-275.
- [15] Farina, A. 2000. *Landscape Ecology in Action*. Kluwer Academic Publishers, Boston.
- [16] McGarigal, K., Marks, B. J. 1995. *Fragstats: Spatial Pattern Analysis Program for Quantifying Landscape Structure*. Oregon Forest Science Lab, Oregon.
- [17] McGarigal, K., 2002. *Landscape Pattern Metrics*. El-Shaarawi, A. H., Piegorsch, W. W., ed. 2002. *Encyclopedia of Environmetrics*, England, 1135s.
- [18] Oğuz, H., Zengin, M. 2011. Peyzaj Patern Metrikleri ve Landsat 5 Tm Uydu Görüntüleri Kullanılarak Arazi Örtüsü/Arazi Kullanımı Değişimi Analizi (1984-2010): Kahramanmaraş Örneği. 1. Ulusal Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu, 26-28 Ekim, Kahramanmaraş, 22-29.
- [19] Leitão, A. B., Miller, J., Ahern, J., McGarigal, K. 2006. *Measuring Landscapes: A Planner's Handbook*, Island Press, England.
- [20] Forman, R. T. T., Godron, M. 1986. *Landscape Ecology*. John Wiley and Sons, New York.
- [21] EEA, 2020. CORINE Land Cover — European Environment Agency. <https://www.eea.europa.eu/publications/COR0-landcover> (Erişim tarihi: 14.09.2020).
- [22] Görmüş, S., Cengiz, S., Yılmaz, B. 2018. Peyzaj Metrikleri Kullanarak Peyzaj Dinamiklerinin Analizi: Malatya Kenti. *TÜCAUM*, 30, 3-6.
- [23] Korgavuş, B. 2014. Rize Merkez İlçesi Kültürel Peyzaj Alanlarında Zamansal Değişimin Coğrafi Bilgi Sistemleri ile Belirlenmesi. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 15(2), 96-113.
- [24] Atabeyoğlu, Ö. 2014. Büyükşehir Olma Sürecinde Bir Kent: Ordu. *Adnan Menderes Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 1, 160-177.

Enhancing Phycoerythrin and Phycocyanin Production from *Porphyridium cruentum* CCALA 415 in Synthetic Wastewater: The Application of Theoretical Methods on Microalgae

Melih ONAY*¹ 

¹Van Yuzuncu Yil University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, 65080, Van, Turkey

(Alınış / Received: 25.12.2020, Kabul / Accepted: 19.08.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Phycoerythrin,
Phycocyanin,
Porphyridium cruentum,
RSM-CCD,
rstool

Abstract: Phycoerythrin (PE) and phycocyanin (PC) are florescent pigments. They have the colorant role in the industry. In this study, production of PE and PC from *Porphyridium cruentum* were investigated at the various conditions such as different concentrations of municipal wastewater, wavelengths and salicylic acid using Response Surface Methodology-Central Composite Design (RSM-CCD), regression analysis and rstool models. The maximum RSM predicted PE concentration was 29.5 mg/g biomass at 50 % of wastewater, 510 nm of wavelength and 10 µM of salicylic acid. On the other hand, maximum RSM predicted PC concentration was 6.9 mg/g biomass at 50% of wastewater, 680 nm and 40 µM of salicylic acid. According to the ANOVA results, the square effects of the three variables (X₁, X₂ and X₃) were found to be significant for the phycocyanin concentration, while the wastewater and salicylic acid variables (X₁ and X₃) were found to be important in the Phycoerythrin concentration. In addition to this, the highest PE and PC concentrations were 27.648 and 5.7104 mg/g biomass, respectively, for 50 % of wastewater, 512.5 nm and 47.0833 µM of salicylic acid according to rstool model. In conclusion, the variables such as wastewater, wavelength and salicylic acid can be used for the highest PE and PC concentration by means of RSM-CCD and rstool models and these variables may contribute to the industrial production of the two pigments.

Sentetik Atıksuda *Porphyridium cruentum* CCALA 415'den Fikoeritrin ve Fikosiyanin Üretiminin Arttırılması: Mikroalgelere Teorik Metotların Uygulanması

Keywords

Fikoeritrin,
Fikosiyanin,
Porphyridium cruentum,
CYM-MTT,
rstool

Özet: Fikoeritrin (FE) ve fikosiyanin (FS) floresan pigmentlerdir. Bu pigmentler sanayide boyar madde olarak kullanılırlar. Bu çalışmada, evsel atıksuyu, dalga boyu ve salisilik asidin çeşitli konsantrasyonlarında büyütülen *Porphyridium cruentum*'dan üretildi. FE ve FS konsantrasyonu Cevap Yüzey Metodu-Merkezi Tümlşik Tasarımı (CYM-MTT), regresyon analizi ve rstool modeller aracılığı ile incelendi. Cevap Yüzey Metodu ile tahmin edilen maksimum FE konsantrasyonu, % 50 atıksu, 510 nm dalga boyunda ve 10 µM salisilik asit konsantrasyonunda 29,5 mg/g biyokütle idi. Diğer taraftan, Cevap Yüzey Metodu ile tahmin edilen maksimum FS konsantrasyonu, % 50 atıksu, 680 nm dalga boyunda ve 40 µM salisilik asit konsantrasyonunda 6,9 mg/g biyokütle idi. ANOVA sonuçlarına göre, fikosiyanin konsantrasyonu için üç değişkenin kare etkileri önemli bulunurken, fikoeritrinin konsantrasyonunda atık su ve salisilik asit değişkenleri önemli bulunmuştur. Buna ek olarak, rstool aracılığı ile FE ve FS konsantrasyonları % 50 atıksu, 512,5 nm dalga boyunda ve 47,0833 µM salisilik asit konsantrasyonunda sırası ile 27,648 ve 5,7104 mg/g biyokütle idi. Sonuç olarak, atıksu, dalga boyu ve salisilik asit gibi değişkenler Cevap Yüzey Metodu-Merkezi Tümlşik Tasarım (CYM-MTT) ve rstool modeller ile en yüksek FE ve FS konsantrasyonu için kullanılabilir. Bu değişkenler, iki pigmentin sanayide üretimine katkıda bulunabilir.

*Corresponding author: melihonay@yyu.edu.tr

1. Introduction

Microalgae are photosynthetic microorganisms and have some advantages compared to other organisms. They have higher lipid, carbohydrate and protein content than plants in the extreme environmental conditions. Microalgae can produce bioactive compounds such as flavonoid, flavones and flavonols. *Porphyridium cruentum* is a eukaryotic unicellular red microalgae belonging to the Rhodophyta phylum. They don't have cell wall and often can be cultivated into artificial seawaters such as f/2 and ASW [1, 2]. In addition, they have various concentrations of carotenoid, chlorophyll and other pigments. These molecules can be used in a wide range of food, cosmetics and medical industry [3].

Phycobiliproteins are located in phycobilisomes. Phycobiliproteins are light harvesting pigments in red algae. They absorb light and energy migrates to the photosystems. They increase absorption while they are subjected to metabolic factors as high pH and ionic strength [4]. Phycobiliproteins have the bilins giving a fluorescent property. This maintains chromophore property to phycobiliproteins. They can be classified into two categories: phycoerythrin (PE) and phycocyanin (PC) [5].

Porphyridium cruentum has fluorescent pigments such as PE and PC [6]. PE has a red color and photosynthetic pigment. It is water soluble pigment and has non-stable structure in food industry. High amounts of light affect it adversely. Light leads to its unstable formation. However, PE has been used for antioxidant, anti-inflammatory, anti-cancer and food studies due to its intense red color [7]. Similarly, PC has an intense blue color and it is a natural blue dye for food and cosmetics industry [8]. It has been used for photodynamic therapy as photosensitizer in tumor therapy. Also, it has anti-inflammatory and cancer effect for medicine treatment.

Purification of PE and PC is a difficult process. Yields of them generally can be reduced by means of complex purification methods such as chromatographic techniques. Membrane technology is a useful technique for their purifications. Yield especially has been increased by hydrophilic PVDF membranes [9]. Phycocyanin can be affected by high heat and light. They can lose blue color at above 45 °C. This situation causes the formation of unstable structure and PC can decay fast with temperature [10]. In addition, antioxidant properties of PE and PC are important for metabolism studies. Reactive oxygen species affects metabolism and they lead to the formation of free radicals. Phytochemicals such as PE and PC can neutralize the effects of free radicals and diminish oxidative stress levels in the metabolism. PE and PC are known as non-enzymatic antioxidant due to their effectiveness in oxidative stress [11].

Wastewater treatment is a significant issue for reuse of water and to provide healthy water. Also, examination of the problems related with wastewater treatment facilities and wetlands contributes to the solution of the problems. [12]. Microalgae generally grow in special media and wastewater. Microalgae in wastewater can be used for different goals. For instance, these wastewaters can include micro-pollutants such as erythromycin, galaxolide, ibuprofen and estrone. These micro-pollutants can be removed by microalgae [13]. In addition, wastewaters have organic and inorganic molecules such as urea, glucose, C, N, P and S. These molecules maintain nutrients for microalgae and microalgae grow. In return, micro-pollutants are removed from wastewaters [13, 14].

Various pigments with high value products can be produced in wastewater by microalgae. One of them, carotenoids, can be produced in urban wastewater effectively [15]. Microalgae can metabolize inorganic or organic molecules and convert energy from sun to chemical or from nutrients into ATP. Autotrophic microalgae use inorganic carbon such as carbon dioxide in the availability of light and form biomass. Unlike, heterotrophic microalgae use organic carbon such as acetate and glucose for biomass production [16]. These compounds can be found in wastewater in excess and provide the growth of microalgae. Microalgae can be cultivated in open pond and photo-bioreactors. Open ponds are cheaper than photo-bioreactors but they are significantly more susceptible to culture contamination [17]. Open ponds provide high amounts of biomass. They use sunlight for cultivation but light effectively cannot reach the depths of ponds. On the other hand, photo-bioreactors can be operated at the desired light intensity and wavelength. Optimum conditions can be determined by controlling the whole system. But, their limitation is that they work on a laboratory scale [17, 18].

Microalgae generally are cultivated in flat or tubular photo-bioreactors. Flat photo-bioreactors can be adjusted for modular design and have high amounts of light penetration. They have lower dissolved oxygen levels. One of the main drawbacks of flat photo-bioreactors is the difficulty of temperature control. In this system, algal biofilm formation can be observed but this problem can be overcome by mixing the system. Tubular photo-bioreactors can be used for outdoor systems and have higher biomass productivity. But, productivity can change according to algal strains. This system is cheaper than flat system. However, tubular photo-bioreactors have higher dissolved oxygen levels. They form inconvenient pH and carbon dioxide gradient. Fouling is higher in reactors.

Photo-inhibition can often be observed [18]. Light intensity is important for the growth of algal cells. It has effects on photosynthesis system, intermediary metabolism of microalgae and components of culture.

Photosynthesis can be enhanced by the presence of suitable light sources such as LED or fluorescent light and lamp and light intensities [19]. This effect can be positive or negative [20, 21]. Each microalgae species contains different pigments and they can be maximally absorbed at various wavelengths. This situation forms different biomass concentration, metabolic content and pigment concentrations [22].

Response surface methodology (RSM) is the technique that independent factors and their interactions can be estimated for the minimization of experimental errors. RSM generally is used with central composite design (CCD). This method depends on experimental data and regression analysis. It provides time saving for experimental studies [23]. The rstool maintains an interface tool for searching one-dimensional contours of multidimensional response surface models. Nowadays, biofuel production, wastewater treatment, biomass production and harvesting method for microalgae have been studied at various conditions by RSM-CCD and rstool [24-26]. The objective of this study was to investigate phycoerythrin and phycocyanin contents using RSM-CCD, regression analysis and rstool in *Porphyridium cruentum* CCALA 415 grown in the various conditions such as different concentrations of municipal wastewater and salicylic acid and wavelengths and these variables will contribute to PE and PC concentrations for industry.

2. Material and Method

2.1. Cultivation of *Porphyridium cruentum* CCALA 415

Porphyridium cruentum CCALA 415 was obtained from Culture Collection of Autotrophic Organisms (CCALA) in Czechia. *Porphyridium cruentum* was grown in ASW medium [27] and municipal wastewater was prepared according to Zouboulis [28, 29]. BOD, COD, TOC, PO_4^{3-} and NH_4^+ values were 980 mg/L, 1943 mg/L, 729 mg/L, 61 mg/L and 189 mg/L, respectively. Municipal wastewater was enriched with artificial seawater like ASW medium to maintain same ionic strength in the medium. Then, different concentrations of wastewater (25, 50, 75 and 100 %) were combined with ASW medium. ASW medium solely was used as control. Samples were grown at 22 °C, 75 $\mu\text{molm}^{-2} \text{s}^{-1}$ and 16:8 (L:D). Firstly, the samples were incubated in 125 mL of working volume in 250 mL of flask. Then, microalgae samples were transferred from flask into flat photobioreactor (FPBR) (1L) and the details related with FPBR were given at previous study [30].

2.2. Growth rate and harvesting of *Porphyridium cruentum* CCALA 415

Porphyridium cruentum CCALA 415 was counted by using a hemocytometer at stationary phase. Then, *Porphyridium cruentum* CCALA 415 was harvested by centrifugation at 6500 rpm for 10 min. The pellet

samples were washed with distilled water and dried. The samples were stored at -20 °C for further studies.

2.3. Extraction and analysis of phycoerythrin and phycocyanin

Phycobiliproteins were extracted according to Coward with a few modifications [31]. 1mg of dried microalgae samples were mixed with 2 mL of phosphate buffer (0.1 M) at pH 6.6. Then, samples were left at -20 °C for 8 h. After this period, samples were homogenized and vortexed for 6 min. Microalgae were refrozen and extracted for 4 times. Finally, samples were centrifuged at 11200 rcf for 4 min. Supernatant samples were taken and measured at 455, 564, 592, 618 and 645nm for phycoerythrin (PE) and phycocyanin (PC) concentrations according to Beer [32].

$$PE \text{ (mg/mL)} = [(OD_{564} - OD_{592}) - (OD_{455} - OD_{592}) \times 0.2] \times 0.12$$

$$PC \text{ (mg/mL)} = [(OD_{618} - OD_{645}) - (OD_{592} - OD_{645}) \times 0.51] \times 0.15$$

2.4. Application of response surface methodology (RSM)

The central composite design (CCD) was used to design experimental matrix for RSM. CCD is a practical method to carry out the concentrations of phycobiliproteins (PE and PC) under various medium conditions and their interactions with each other. In current study, wastewater (X1), wavelength (X2) and salicylic acid (X3) were defined as -1 (low), 0 (central point), and +1 (high). The concentrations of phycobiliproteins were calculated according to second-order polynomial equation. This equation was given below.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j=1}^n \beta_{ij} X_i X_j$$

The reactants used in this study were given in Table 1.

Table 1. The reactants used and levels for the determination of the concentrations of phycobiliproteins (PE and PC)

| Reactants | -2 | -1 | 0 | 1 | 2 |
|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| X1: Wastewater concentration (v/v %) | 0 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| X2: Wavelength (nm) | 400 | 440 | 510 | 580 | 680 |
| X3: Salicylic Acid (μM) | 10 | 20 | 40 | 80 | 160 |

2.5. Analysis of variance

ANOVA was applied for applicability of response surface methodology. When *P* value is less than 0.05, the accuracy of model was significant. Degrees of freedom (DF), sum of squares (SS), mean square (MS), *F* and *P* values (probability) and *t*-values were evaluated for the validation of the model.

2.6. The application of interactive response surface modeling

In this study, rstoool in MATLAB was used. rstoool maintains an interface tool for searching one-dimensional contours of multidimensional response surface models and it is used to fit calibration data. rstoool draws a 95% synchronous confidence line for the adjusted response surface.

3. Results and Discussion

3.1. The importance of reactants on phycoerythrin (PE) concentrations by means of response surface methodology

In this study, the effects of wastewater concentration (v/v %) (X1), wavelength (nm) (X2) and salicylic Acid (µM) (X3) on phycoerythrin (PE) concentrations were carried out. Maximum concentrations of phycobiliproteins were calculated by response surface methodology. Two second order polynomial equations were written to calibrate PE concentrations under various parameters. This equation was given below.

$$Y_1 = 19.768 + 0.17172X_1 + 0.037373X_2 + 0.00029953X_3 + 2.8571 \times 10^{-5}X_1X_2 - 2.0526 \times 10^{-4}X_1X_3 - 1.0525 \times 10^{-4}X_2X_3 - 1.6456 \times 10^{-3}X_1^2 - 5.3357 \times 10^{-5}X_2^2 - 2.4576 \times 10^{-4}X_3^2 \quad (1)$$

Also, CCD of RSM for the maximum PE concentration was given in Table 2.

Experimental and RSM predicted PE concentrations were compared. The maximum experimental PE

concentration was 30.3 mg/g biomass at 50 % of wastewater, 510 nm of wavelength and 10 µM of salicylic acid. Similarly, RSM predicted PE concentration was 29.5 mg/g biomass. Conversely, while the lowest PE concentration was 22.8 mg/g biomass at 0 % of wastewater, 510 nm of wavelength and 40 µM of salicylic acid for the experimental results, PE concentration was 23.1 mg/g biomass at 50 % of wastewater, 680 nm of wavelength and 40 µM of salicylic acid for RSM predicted PE concentration. 3D RSP and 2D contour plots related with wastewater concentration (v/v %) (X1) and wavelength (nm) (X2) were given in Figure 1. These figures explain how X1 and X2 affect PE concentrations. While X1 concentration was increasing from -2 degree to zero level, PE concentration had higher value than the others. While X2 value increased from -2 to -1 level, PE concentration had higher value. On the other hand, from -1 to zero level, PE concentration decreased.

The interaction between X1 and X3 was shown in Figure 2. Irregular shape of plot proves important interactions between X1 and X3. From 0 to 2 levels, when X1 and X3 valued raised, PE concentration drastically decreased. Similarly, the interaction between X2 and X3 was given in Figure 3. Between X2 and X3, interaction partially was shown. When X2 and X3 increased from -1 to 2, PE concentration significantly decreased. We summarize the results of PE concentrations that PE concentration decreased at the high concentrations of the variables. Probably, stress factors adversely affected PE concentration under these variables. In addition, while PE concentration increased in the short wavelengths such as purple and blue, it decreased in the long wavelengths such as yellow and red.

Table 2. CCD of RSM for the maximum phycoerythrin concentration

| Run No. | Wastewater concentration (X1) (v/v %) | Wavelength (X2) (nm) | Salicylic Acid (X3) (µM) | Experimental (PE) mg/g | RSM Predicted (PE) mg/g |
|---------|---------------------------------------|----------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| 1. | 25 | 440 | 20 | 29.4 | 28.5 |
| 2. | 25 | 440 | 80 | 27.6 | 26.9 |
| 3. | 25 | 580 | 20 | 25.3 | 26.0 |
| 4. | 25 | 580 | 80 | 23.3 | 23.5 |
| 5. | 75 | 440 | 20 | 29.6 | 29.3 |
| 6. | 75 | 440 | 80 | 27.4 | 27.1 |
| 7. | 75 | 580 | 20 | 25.6 | 26.9 |
| 8. | 75 | 580 | 80 | 23.4 | 23.8 |
| 9. | 0 | 510 | 40 | 22.8 | 23.2 |
| 10. | 100 | 510 | 40 | 25.1 | 24.6 |
| 11. | 50 | 400 | 40 | 27.8 | 29.5 |
| 12. | 50 | 680 | 40 | 23.9 | 23.1 |
| 13. | 50 | 510 | 10 | 30.3 | 29.5 |
| 14. | 50 | 510 | 160 | 26.2 | 26.3 |
| 15. | 50 | 510 | 40 | 28.1 | 28.0 |
| 16. | 50 | 510 | 40 | 27.9 | 28.0 |
| 17. | 50 | 510 | 40 | 28.2 | 28.0 |
| 18. | 50 | 510 | 40 | 27.9 | 28.0 |
| 19. | 50 | 510 | 40 | 28.0 | 28.0 |
| 20. | 50 | 510 | 40 | 28.1 | 28.0 |
| 21. | 50 | 510 | 40 | 28.2 | 28.0 |
| 22. | 50 | 510 | 40 | 28.1 | 28.0 |
| 23. | 50 | 510 | 40 | 28.0 | 28.0 |
| 24. | 50 | 510 | 40 | 28.1 | 28.0 |

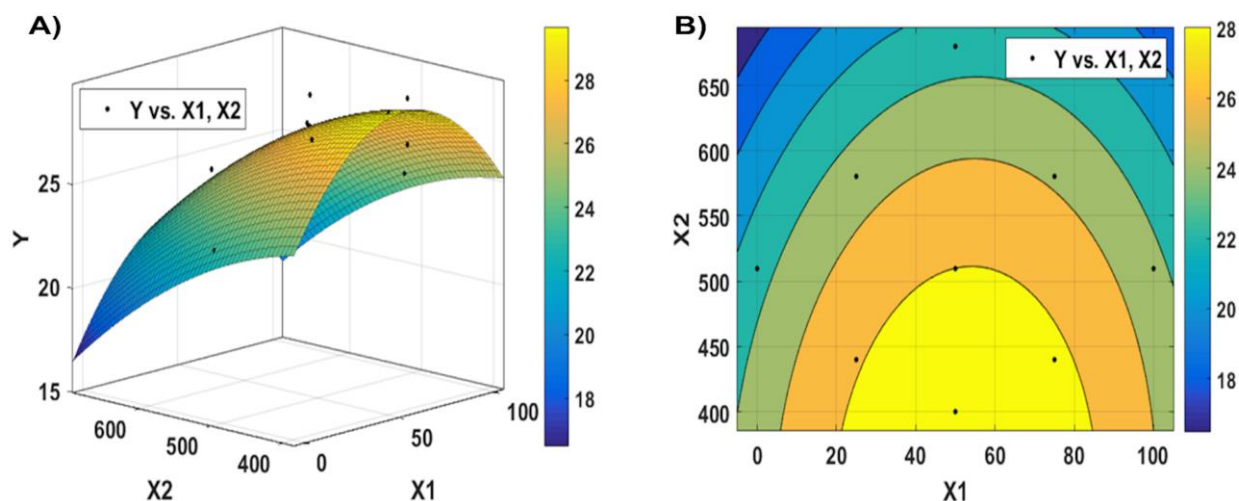


Figure 1. 3D RSM and 2D CPs for interaction effect of (A-B) wastewater concentration (v/v %) (X1) and wavelength (nm) (X2) for PE concentration.

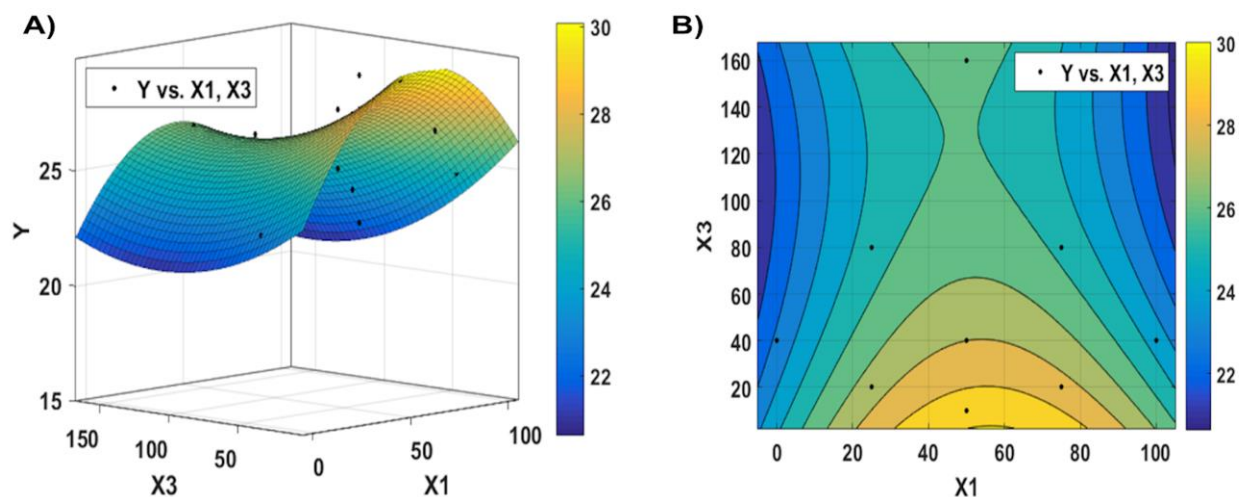


Figure 2. 3D RSM and 2D CPs for interaction effect of (A-B) wastewater concentration (v/v %) (X1) and salicylic acid (μM) (X3) for PE concentration.

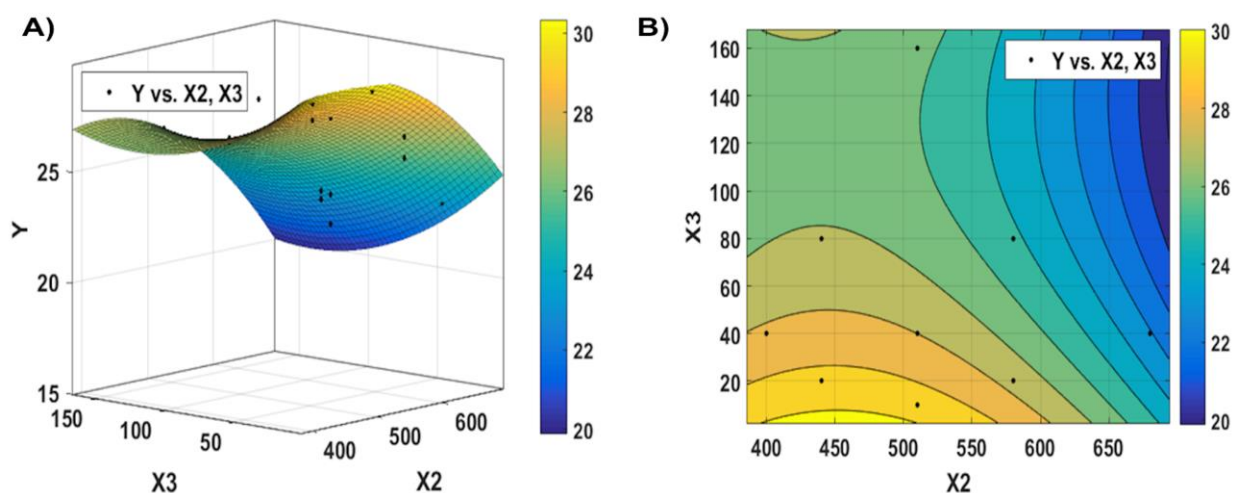


Figure 3. 3D RSM and 2D CPs for interaction effect of (A-B) wavelength (nm) (X2) and salicylic Acid (μM) (X3) for PE concentration.

In the literature, there are many studies related with PE extraction under different conditions. Mishra et al. carried out PE concentration from *Pseudanabaena* sp.

isolated in India under various color lights. These bacterial cyanobacteria showed different behaviors in white, blue and green light. The maximum PE

concentration was 39.2 mg/mL and 32.2 mg/mL for green and blue light. These results are compatible with our ones. Also, they researched the biomass concentrations. The maximum biomass concentration was 0.94 g/L in the blue light [33]. PE extraction from *Palmaria palmate* was investigated with response surface methodology. In this study, enzymatic digestion procedure was modelled. The extraction yield had 62 times higher with enzymatic procedure than non-enzymatic one. Also, the PE purification with enzyme increased 16 times compared to non-enzymatic procedure [34]. Pereira et al. examined maceration, ultrasound-assisted, high pressure-assisted, and freeze-thaw extraction using RSM. The maximum PE yield was found as 3.6 mg PE/g biomass for 10 min of treatment time, 0.1 M buffer concentration and biomass: buffer ratio (1:50) [35].

Porphyridium marinum was carried out at the various concentrations of NaNO₃, K₂HPO₄ and trace elements. Box-Behnken model had the highest PE concentration (40 mg/g) at 3.4 g/L of NaNO₃, lack of K₂HPO₄ and 70 μmol photons/m²/s of light intensity [36]. Mittal and Raghavarao focused on the extraction of PE by *Gelidium pusillum*. Enzymatic hydrolysis process was found as the best alternative method. In this method, cellulase provided 26% of an increase in biomass rate [37].

In another study, pulsed electric field treatments were applied for maximum PE concentration on *Porphyridium cruentum*. The maximum PE concentration was 32 mg/g at 10 kV/cm for 150 μs after 24 h of incubation [38].

Munier studied on the instability of PE. *Grateloupia turuturu* and *Porphyridium cruentum* was exposed to various time durations. At the end of 48 h, PE concentration decreased by nearly 30% [39].

Zhao et al. researched the purification of PE from *Gracilaria tenuistipitata* by means of agar extraction method. Yield was 30.3 μg/g R-PE. This value was equal to much more than 4 of purification ratio [40].

In addition, PE can be used for various goals. Afreen and Fatma investigated that PE isolation and purification from *Microchaete* can be achieved. They also studied antioxidant, antibacterial, antifungal and anticancer potential of PE. PE had higher antioxidant activity (0.023 mg/mL) with ABTS than other methods such as DPPH (0.043 mg/mL) and SOR (0.553 mg/mL). Moreover, PE displayed anticancer activity against HepG2 cells (105 μg/mL) [41].

3.2. ANOVA results for estimated coefficients and quadratic model of phycoerythrin concentration

We analyzed ANOVA values such as degrees of freedom (DF), sum of squares (SS), mean square (MS), *F* and *P* values (probability) for PE concentration. *F*-value was 16.2561 and *P*-value was < 0.0001. These results indicate that all system terms are important for PE concentration. All ANOVA results were given in Table 3.

ANOVA results for estimated coefficients of the quadratic model of PE concentration were calculated. *t* and *p* values for intercept were 1.9807 and 0.067619, respectively. *t* and *p* values were 1.9925 and

Table 3. ANOVA for quadratic model of phycoerythrin concentration

| Phycoerythrin Concentration (mg/g biomass) | | | | | | |
|--------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------|----------|--------------|
| Source | Df ^a | SS ^b | MS ^c | F-value | P-value | Significance |
| Model | 9.0000 | 90.2684 | 10.0298 | 16.2561 | < 0.0001 | Significant |
| Residual | 14.0000 | 8.6378 | 0.6170 | | | |
| Total | 23.0000 | 98.9063 | | | | |

^aDegree of freedom for each term

^bSum of Square for the regression model

^cMean Squared error for each term

Table 4. ANOVA for estimated coefficients of the quadratic model of phycoerythrin concentration

| Phycoerythrin concentration (mg/g biomass) | | | | | | |
|--------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|------------------|--|
| Source | Coefficient | StdErr ^a | t value ^b | P value ^c | Significance | |
| (Intercept) | 19.768 | 9.9804 | 1.9807 | 0.067619 | | |
| X ₁ | 0.17172 | 0.086187 | 1.9925 | 0.066192 | | |
| X ₂ | 0.037373 | 0.032914 | 1.1355 | 0.27525 | | |
| X ₃ | 0.00029953 | 0.070748 | 0.0042338 | 0.99668 | | |
| X ₁ X ₂ | 2.8571x10 ⁻⁵ | 1.5869x10 ⁻⁴ | 0.18004 | 0.8597 | | |
| X ₁ X ₃ | -2.0526x10 ⁻⁴ | 3.6041x10 ⁻⁴ | -0.56953 | 0.57802 | | |
| X ₂ X ₃ | -1.0525x10 ⁻⁴ | 1.2928x10 ⁻⁴ | -0.81412 | 0.4292 | | |
| X ₁ X ₁ | -1.6456x10 ⁻³ | 2.3524x10 ⁻⁴ | -6.9954 | 0.0000062941 | Very significant | |
| X ₂ X ₂ | -5.3357x10 ⁻⁵ | 2.8935x10 ⁻⁵ | -1.844 | 0.086442 | | |
| X ₃ X ₃ | -2.4576x10 ⁻⁴ | 1.0636x10 ⁻⁴ | 2.3106 | 0.036604 | Significant | |

Results is significant when P < 0.05 R²= 0.91, R² (adj) = 0.86, MSE= 0.62

^aStandard error of the coefficients

^b *t*-statistic for each coefficient to test the null hypothesis

^c*p*-value for the *t*-statistic of the hypothesis test

0.066192; 1.1355 and 0.27525; and 0.0042338 and 0.99668 for wastewater, wavelength and salicylic acid, respectively. According to these results, every reactant alone does not have a significant effect for higher PE concentration. In addition, according to ANOVA results, the interactions among reactants showed similar results and they don't have interactions. However, squared effects of wastewater and salicylic acid were very significant for PE concentration. This result demonstrated that wastewater and salicylic acid affect highly PE concentration. ANOVA for estimated coefficients of the quadratic model of PE concentration were given in Table 4.

3.3. The effects of reactants on phycocyanin (PC) concentrations by using response surface methodology

The effects of wastewater concentration (v/v %) (X1), wavelength (nm) (X2) and salicylic Acid (µM) (X3) on phycocyanin (PC) concentrations were examined. The maximum concentrations of PC were calculated by response surface methodology. Two second order polynomial equations were written to estimate PC concentrations under various parameters. This equation was given below.

$$Y_2 = -1.1573 + 0.032062X_1 + 0.017459X_2 - 0.0074868X_3 - 1.4286 \times 10^{-5}X_1X_2 + 2.1053 \times 10^{-5}X_1X_3 - 1.4085 \times 10^{-5}X_2X_3 - 2.5723 \times 10^{-4}X_1^2 - 8.1803 \times 10^{-6}X_2^2 - 5.306 \times 10^{-5}X_3^2 \quad (2)$$

In this study, experimental and RSM predicted PC concentrations were determined. The maximum experimental PC concentration was 6.9 mg/g biomass

for 50% of wastewater, 680 nm and 40 µM of salicylic acid. Similarly, the maximum RSM predicted PC concentration was 6.9 mg/g biomass. The minimum experimental and RSM predicted PC concentration was 4.7 mg/g biomass for 25% of wastewater, 440 nm and 80 µM of salicylic acid. CCD of RSM for the maximum PC concentration was given in Table 5. 3D RSP and 2D contour plots related with wastewater concentration (v/v %) (X1) and wavelength (nm) (X2) were given in Figure 4.

These figures explain how X1 and X2 affect PC concentrations. This 3D RSP figure had spherical shape. From -2 to 0 levels, wastewater and PC concentrations increased. On the other hand, from 0 to +2 levels, while wastewater increased, PC concentration decreased. From -2 to +2 levels, wavelength and PC concentrations increased. 3D RSP and 2D contour plots related with wastewater concentration (v/v %) (X1) and salicylic acid (µM) (X3) were given in Figure 5. This figure had a uniform shape. This result showed that PC and wastewater concentrations increased from -2 to 0 levels. But, PC concentration decreased while salicylic acid concentration increased from -2 to 0 levels. Unlike, from 0 to +2, PC concentration decreased while wastewater and salicylic acid concentrations increased. Interaction between wavelength and salicylic acid according to their 3D RSP and 2D contour plots was given in Figure 6.

Similarly, this figure had a uniform shape. From -2 to +2, while wavelength and PC concentrations remarkably increased. Unlike, when salicylic acid concentration increased, PC concentration drastically decreased. Probably, stress factors adversely affected

Table 5. CCD of RSM for the maximum phycocyanin concentration

| Run No. | Wastewater concentration (X1) (v/v %) | Wavelength (X2) (nm) | Salicylic Acid (X3) (µM) | Experimental (PC) mg/g | RSM Predicted (PC) mg/g |
|---------|---------------------------------------|----------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| 1. | 25 | 440 | 20 | 5.2 | 5.2 |
| 2. | 25 | 440 | 80 | 4.7 | 4.7 |
| 3. | 25 | 580 | 20 | 6.3 | 6.4 |
| 4. | 25 | 580 | 80 | 5.8 | 5.8 |
| 5. | 75 | 440 | 20 | 5.1 | 5.2 |
| 6. | 75 | 440 | 80 | 4.8 | 4.8 |
| 7. | 75 | 580 | 20 | 6.2 | 6.3 |
| 8. | 75 | 580 | 80 | 5.7 | 5.8 |
| 9. | 0 | 510 | 40 | 5.1 | 5.1 |
| 10. | 100 | 510 | 40 | 5.2 | 5.1 |
| 11. | 50 | 400 | 40 | 4.8 | 4.8 |
| 12. | 50 | 680 | 40 | 6.9 | 6.9 |
| 13. | 50 | 510 | 10 | 6.2 | 6.1 |
| 14. | 50 | 510 | 160 | 5.4 | 5.4 |
| 15. | 50 | 510 | 40 | 5.8 | 5.8 |
| 16. | 50 | 510 | 40 | 5.7 | 5.8 |
| 17. | 50 | 510 | 40 | 5.8 | 5.8 |
| 18. | 50 | 510 | 40 | 5.7 | 5.8 |
| 19. | 50 | 510 | 40 | 5.8 | 5.8 |
| 20. | 50 | 510 | 40 | 5.8 | 5.8 |
| 21. | 50 | 510 | 40 | 5.8 | 5.8 |
| 22. | 50 | 510 | 40 | 5.7 | 5.8 |
| 23. | 50 | 510 | 40 | 5.7 | 5.8 |
| 24. | 50 | 510 | 40 | 5.8 | 5.8 |

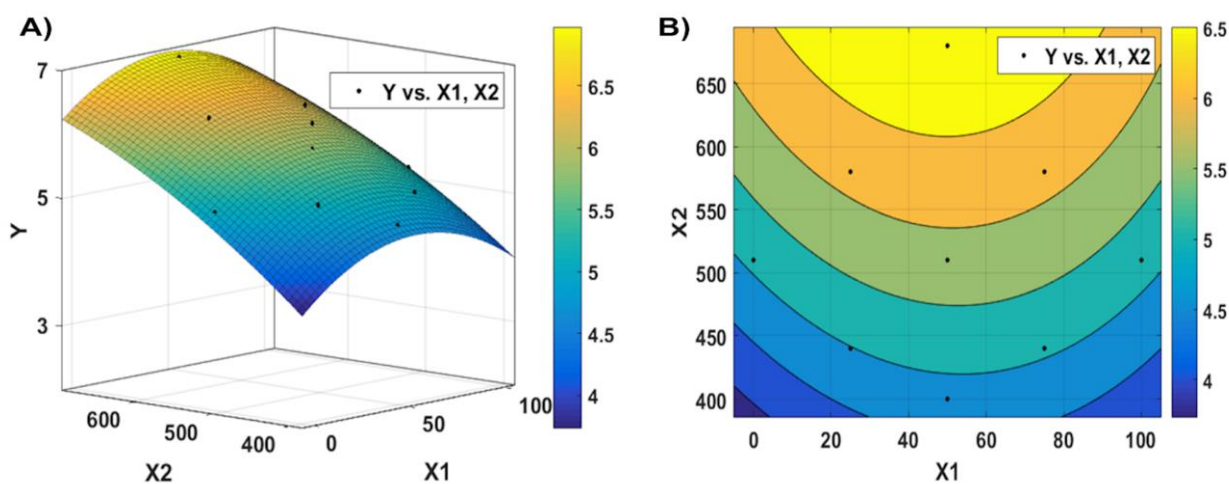


Figure 4. 3D RSM and 2D CPs for interaction effect of (A-B) wastewater concentration (v/v %) (X1) and wavelength (nm) (X2) for PC concentration.

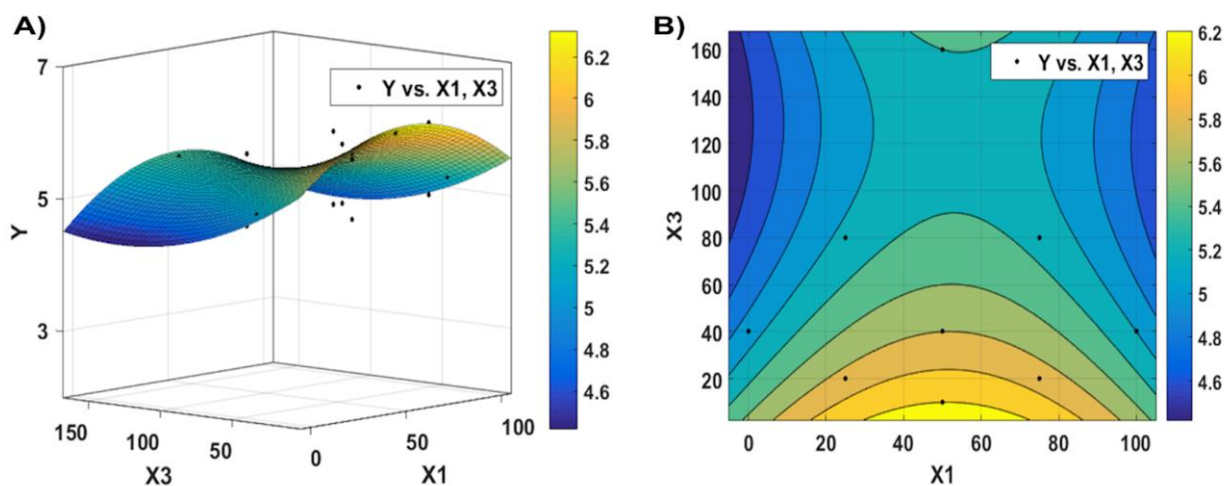


Figure 5. 3D RSM and 2D CPs for interaction effect of (A-B) wastewater concentration (v/v %) (X1) and salicylic acid (μM) (X3) for PC concentration.

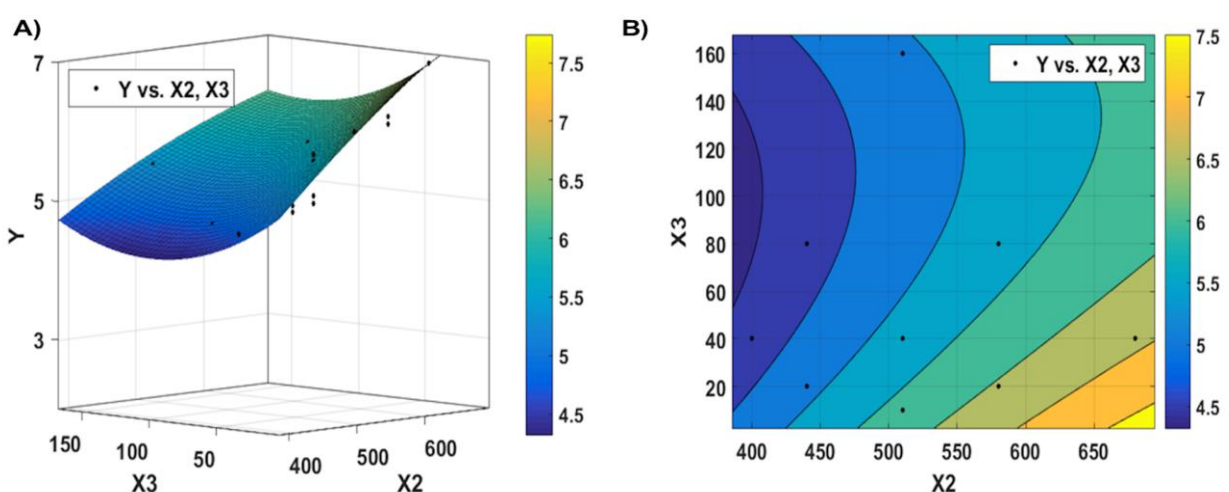


Figure 6. 3D RSM and 2D CPs for interaction effect of (A-B) Wavelength (nm) (X2) and Salicylic Acid (μM) (X3) for PC concentration.

PC concentration under these variables. In addition, while PC concentration increased in the long wavelengths such as yellow and red, it decreased in

the short wavelengths such as purple and blue. These results were consistent with literature results. Parys et al. studied photosynthesis and pigment

concentrations in *Cyanidioschyzon merolae* under the lights with various colors. Chlorophyll a (5.26 nmol 10⁻⁸ cells) and β-carotene (1.34 nmol 10⁻⁸ cells) had maximum concentrations in red light. However, chlorophyll a (3.47 nmol 10⁻⁸ cells) and β-carotene (0.75 nmol 10⁻⁸ cells) had minimum concentrations in white light.

On the other hand, while blue light had the highest PC concentration (1.25 nmol 10⁻⁸ cells), white light had the lowest PC concentration (0.72 nmol 10⁻⁸ cells) [42].

In another study, PC recovery from *Anabaena cylindrica* was studied with response surface methodology. Optimum solid-liquid ratio, extraction time and temperature were researched and four-fold recovery was obtained [43].

PC extraction method was optimized from *Phormidium versicolor* NCC-466 by RSM. The maximum PC concentration was 67.45 mg/g at solid-water ratio 1/2, temperature 32.5 °C and pH 7.2. These parameters were used for the prevention of cadmium hepatotoxicity [44]. PC from *Spirulina platensis* was produced in mixotrophic condition using RSM. The maximum PC concentration was maintained at light (45.5 μmole m⁻²s⁻¹), urea (114.74 mg L⁻¹) and molasses (0.196 L⁻¹) [45].

PC purification from *Arthrospira platensis* was practiced by microwave-assisted technique. This technique depended on micro-extraction of liquids. The maximum PC yield was 86 % at six min, 348 K and functional deep eutectic solvent volume of 650 μL [46]. Deb et al. studied for PC production from

Anabaena variabilis using RSM. At pH 8.9, MgSO₄ (168.8 mg/L) and NaHCO₃ (64.3 mg/L), PC yield and content were 54.2 mg/L and 6.3 % dcw, respectively [47].

Phycobiliprotein concentrations from *Porphyridium purpureum* were carried out using RSM. Light, temperature and nitrogen were selected as interaction parameters. The maximum phycobiliprotein content was 2.9 % dw at 30 μmol m⁻²s⁻¹ of light, 10 °C [48].

In the literature, there are many studies about PC. PCs have distinguishable properties. The PCs with allophycocyanin are more stable than isolated ones [49]. *Leptolyngbya* sp. was researched for PC concentrations in extreme conditions such as higher light and temperature. PC concentration was 72.12 mg/g biomass and biomass concentration 1.09 g/L/d at 40 °C. This result was 45 % higher than *A. platensis*. Also, the maximum biomass productivity was found at 300 μmol·m⁻²·s⁻¹ [50].

Pulsed electric field was used for the production of PC from *Arthrospira platensis*. 1 μs pulses at an electric field strength of 40 kV·cm⁻¹ were tested and the highest PC concentration was obtained [51]. *Nostoc commune* TUBT05 and *Oscillatoria okeni* TISTR8549 was investigated to obtain higher PC production.

Freezing and thawing methods were applied and these methods can be used for the extraction of biomass and PC production [52]. In another study, PC was carried out the effects of heavy metal cations on PC production in vitro and in silico. Pb²⁺ had the most significant effect on PC. The low concentration (<2×10⁻⁶ mol/L) of it showed a negative effect. Also, the binding sites of

Table 6. ANOVA for quadratic model of phycocyanin concentration

| Source | Df ^a | Phycocyanin Concentration (mg/g biomass) | | | | |
|----------|-----------------|------------------------------------------|-----------------|----------|----------|--------------|
| | | SS ^b | MS ^c | F-value | P-value | Significance |
| Model | 9.0000 | 6.0857 | 0.6762 | 119.4397 | < 0.0001 | Significant |
| Residual | 14.0000 | 0.0793 | 0.0057 | | | |
| Total | 23.0000 | 6.1650 | | | | |

^aDegree of freedom for each term

^bSum of Square for the regression model

^cMean Squared error for each term

Table 7. ANOVA for estimated coefficients of the quadratic model of phycocyanin concentration

| Source | Coefficient | StdErr ^a | t value ^b | P value ^c | Significance |
|-------------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|------------------|
| | | | | | |
| (Intercept) | -1.1573 | 0.95603 | -1.2106 | 0.2461 | |
| X ₁ | 0.032062 | 0.0082559 | 3.8835 | 0.0016548 | Significant |
| X ₂ | 0.017459 | 0.0031529 | 5.5373 | 7.3183x10 ⁻⁵ | Very significant |
| X ₃ | -0.0074868 | 0.006777 | -1.1047 | 0.2879 | |
| X ₁ X ₂ | -1.4286x10 ⁻⁵ | 1.5201x10 ⁻⁵ | -0.93978 | 0.36327 | |
| X ₁ X ₃ | 2.1053x10 ⁻⁵ | 3.4523x10 ⁻⁵ | 0.60981 | 0.55176 | |
| X ₂ X ₃ | -1.4085x10 ⁻⁵ | 1.2384x10 ⁻⁵ | -1.1374 | 0.27446 | |
| X ₁ X ₁ | -2.5723x10 ⁻⁴ | 2.2534x10 ⁻⁵ | -11.415 | 1.7709x10 ⁻⁸ | Very significant |
| X ₂ X ₂ | -8.1803x10 ⁻⁶ | 2.7717x10 ⁻⁶ | -2.9514 | 0.010517 | Significant |
| X ₃ X ₃ | 5.306x10 ⁻⁵ | 1.0188x10 ⁻⁵ | 5.2079 | 0.00013265 | Very significant |

Results is significant when P < 0.05 R²= 0.99, R² (adj) = 0.98, MSE= 0.0057

^aStandard error of the coefficients

^bt-statistic for each coefficient to test the null hypothesis

^cp-value for the t-statistic of the hypothesis test

Zn²⁺ was located near chromophores in silico studies [53].

PC can be used for the medical proposes. PC from *Spirulina platensis* was purified and its anticancer, antidiabetic and anti-inflammatory effect were evaluated. Anticancer effect was 68 % at 500 µg/mL of PC. It had antidiabetic effect at 250 µg/mL of PC. In addition, anti-inflammatory effect occurred at 500 µg/mL of PC [54].

Extended usage of PC revealed the need of large scale production of PC. PC from *Arthrospira platensis* was produced in the outdoor photovoltaic photo bioreactor. Biomass productivity was 67 % higher

than raceway pond. PC productivity was 16.3 mg/g/d. and its purity was 1.2.

These results emphasized that this PBR can be used for large scale PC production from *Arthrospira platensis* [55].

3.4. ANOVA results for estimated coefficients and quadratic model of phycocyanin concentration

ANOVA for quadratic model of PC concentration was calculated. All model was significant (p value < 0.0001). F value was 119.4397. In addition, degrees of freedom (DF), sum of squares (SS) and mean square (MS) for PC concentration were given in Table 6.

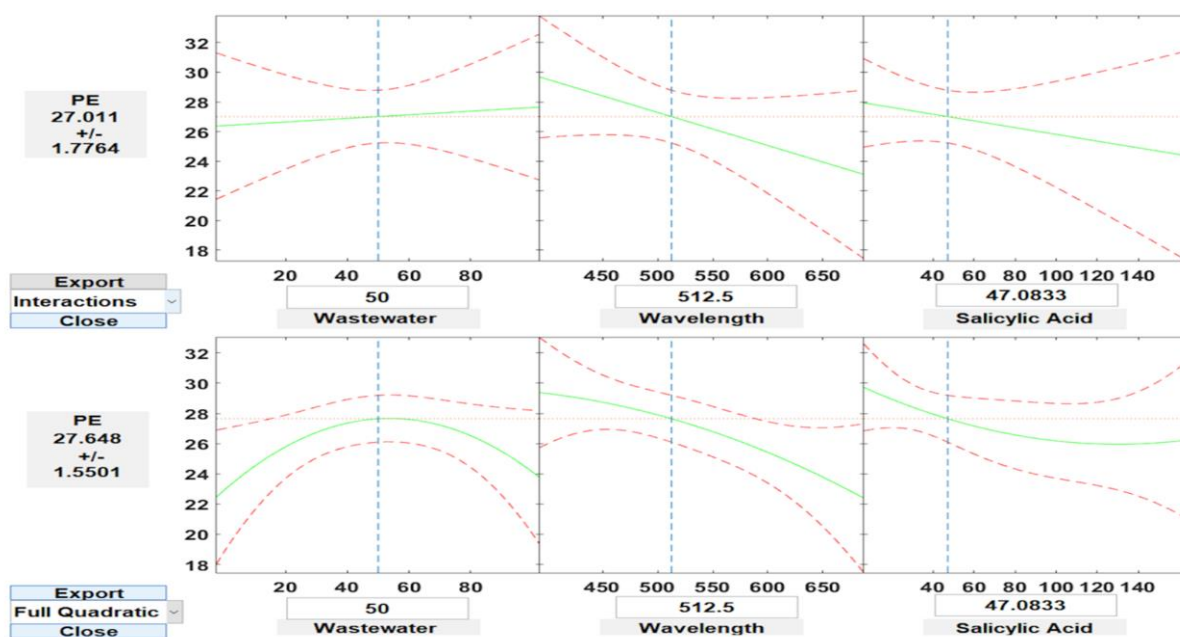


Figure 7. The input models related with full quadratic and interaction models on phycoerythrin concentration.

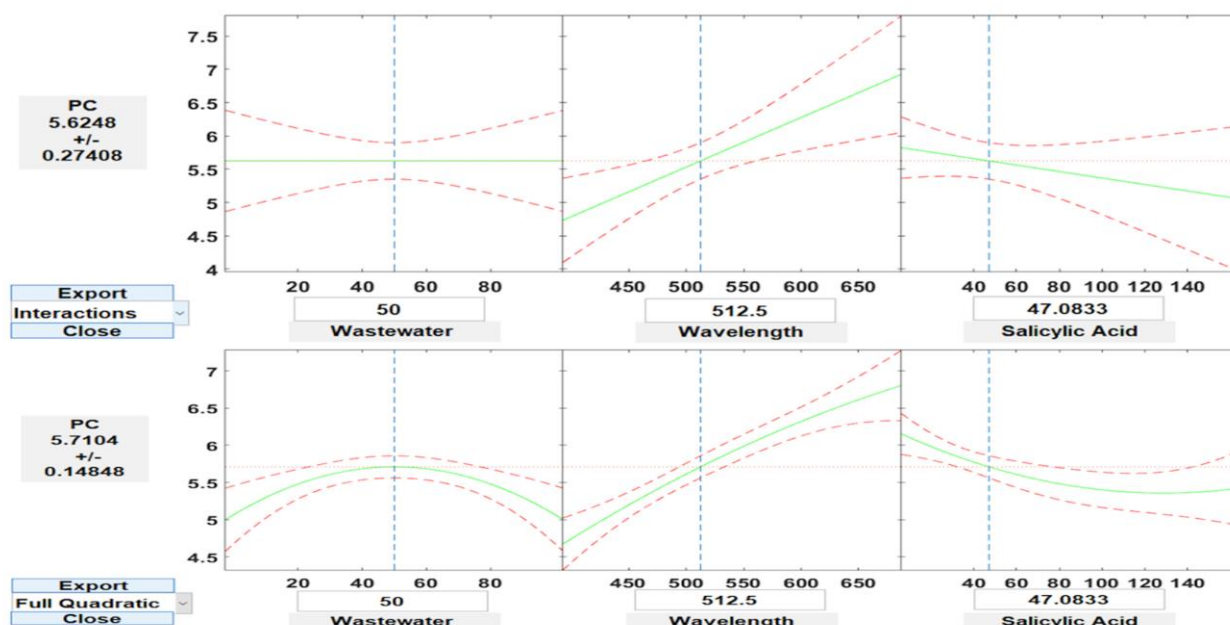


Figure 8. The input models related with full quadratic and interaction models on phycocyanin concentration.

ANOVA for estimated coefficients of the quadratic model of PC concentration was estimated. Wastewater concentration was significant. In addition, wavelength was very important for PC concentration. Interaction effects for wastewater, wavelength and salicylic acid can be omitted according to ANOVA. However, squared effects of wastewater, wavelength and salicylic acid were very significant. In conclusion, three parameters remarkably affect PC concentration. ANOVA for estimated coefficients of the quadratic model of PC concentration in detail was given in Table 7.

3.5. Interactive response surface modeling for the determination of maximum phycoerythrin and phycocyanin concentrations

Interactive response surface modeling is a new method and it interactively researches one-dimensional contours by means of multidimensional regression models. It shows a fitted regression model for a response.

In literature, there are few articles related with rstool. Quadratic model was used for the prediction of limit state function of the passive heat removal system. In their study, Ebrahimian et al. carried out two parameters such as air temperature and fouling factor and determined the effects of independent variables on heat removal capacity [56]. In another study, rstool was used to optimize a solar power tower. The parameters such as a baseline power purchase agreement, annual generation, cycle ramp, receiver starts and cycle starts were examined by rstool and the effects of each parameter on each response were determined [57].

In this study, we carried out interactive and full quadratic models to find maximum PE and PC concentrations. While full quadratic models had constant, linear, interaction, and squared terms, interaction maintains constant, linear and interaction terms. It does not have squared terms. The Root Mean Squared Error (rmse) value of PE was 0.7855 for full quadratic models. In addition to this, rmse value of PE was 1.6597 for interactive model. The maximum PE concentration was 27.011 mg/g biomass at 50 % of wastewater, 512.5 nm and 47.0833 μM of salicylic acid according to interaction model. Similarly, its maximum concentration was 27.648 mg/g biomass for 50 % of wastewater, 512.5 nm and 47.0833 μM of salicylic acid according to full quadratic model. The effect of squared terms was 0.637 mg/g biomass. This value approximately was equal to 2.5 %. In conclusion, the effect of squared terms can be ignored. These results support the ANOVA results. Interactive response surface modeling results for PE concentration were given in Figure 7. Also, we studied interactive and full quadratic models for PC concentration. The Root Mean Squared Error values of PC were 0.0752 and 0.2561 for interactive and full

quadratic models, respectively. Interactive response surface modeling results for PE concentration were given in Figure 8. The maximum concentration of PC was 5.6248 mg/g biomass at 50 % of wastewater, 512.5 nm and 47.0833 μM of salicylic acid for interaction model. For full quadratic models, the highest PC concentration was 5.7104 mg/g biomass for 50 % of wastewater, 512.5 nm and 47.0833 μM of salicylic acid. The effect of squared terms was 0.0856 mg/g biomass for PC. This value nearly was equal to 1.5 %. Like PE concentration, squared terms of PC can be ignored according to Interactive response surface modeling. However, these results are not in line with the ANOVA results. In conclusion, interactive response surface modeling cannot be used for squared terms of PC under wastewater, wavelength and salicylic acid parameters.

4. Conclusion

PE and PC are florescent pigments. They have a colorant role in the industry. While PE gives the red color, PC maintains the blue color. There are many sources from which these pigments are obtained. One of them is *Porphyridium cruentum* and it can be grown in various conditions. The variables such as wastewater, wavelength and salicylic acid are important for the production of these pigments. When squared terms of wastewater and salicylic acid were important for PE concentration, linear and squared terms of wastewater and wavelength were significant for PC concentration. Response Surface Methodology-Central Composite Design (RSM-CCD) and rstool can be used for the production of maximum PE and PC from *Porphyridium cruentum*.

Acknowledgment

Author thanks Van-YYU-Faculty of Engineering for this study.

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] Balti, R., Le Balc'h, R., Brodu, N., Gilbert, M., Le Gouic, B., Le Gall, S., Siquin, C., Massé, A. 2018. Concentration and Purification of *Porphyridium cruentum* Exopolysaccharides by Membrane filtration at Various Cross- flow Velocities. *Process Biochemistry*, 74, 175-184.
- [2] Bernaerts, T. M. M., Kyomugasho, C., Looveren, N. V., Gheysen, L., Foubert, I., Hendrickx, M. E., Loey,

- A.M. V. 2018. Molecular and Rheological Characterization of Different Cell Wall Fractions of *Porphyridium cruentum*. Carbohydrate Polymers, 195, 542-550.
- [3] Aron, N. S. M., Khoo K. S., Chew, W. K., Veeramuthu, A., Chang, J., Show, P. L. 2020. Microalgae Cultivation in Wastewater and Potential Processing Strategies Using Solvent and Membrane Separation Technologies. Journal of Water Process Engineering, 101701.
- [4] Pagels, F., Guedes, A.C., Amaro, H.M., Kijjoa, A. 2019. Phycobiliproteins from Cyanobacteria: Chemistry and Biotechnological Applications. Biotechnology Advances, 37, 422-443.
- [5] Khatoon, H., Kok, L., Abdu, N., Mian, S., Begum, H., Banerjee, S., Endut, A. 2018. Effects of Different Light Source and Media on Growth and Production of Phycobiliprotein from Freshwater Cyanobacteria. Bioresource Technology, 249, 652-658.
- [6] Tran, T., Lafarge, C., Winckler, P., Pradelles, R., Cayot, N., Loupiac, C. 2019. Ex situ and In situ Investigation of Protein/Exopolysaccharide Complex in *Porphyridium cruentum* Biomass Resuspension. Algal Research, 41, 101544.
- [7] Hsieh-lo, M., Castillo, G., Ochoa-becerra, M. A., Mojica, L. 2019. Phycocyanin and Phycoerythrin: Strategies to Improve Production Yield and Chemical Stability. Algal Research, 42, 101600.
- [8] Renugadevi, K., Nachiyar, C. V., Sowmiya, P., Sunkar, S. 2018. Antioxidant Activity of Phycocyanin Pigment Extracted from Marine Filamentous Cyanobacteria *Geitlerinema sp* TRV57. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 16, 237-242.
- [9] Lauceri, R., Chini, G., Maserti, B., Torzillo, G. 2018. Purification of Phycocyanin from *Arthrospira platensis* by Hydrophobic Interaction Membrane Chromatography. Algal Research, 35, 333-340.
- [10] Falkeborg, M. F., Roda-serrat, M. C., Burnaes, K. L., Nielsen, A. L. D. 2018. Stabilising Phycocyanin by Anionic Micelles. Food Chemistry, 239, 771-780.
- [11] Arulselvan, P., Fard, M. T., Tan, W. S., Gothai, S., Fakurazi, S., Norhaizan, M. E., Kumar, S. S. 2016. Role of Antioxidants and Natural Products in Inflammation. Oxidative Medicine and Cellular Longevity, 5276130, 1-15.
- [12] Ayas, Z. S., Fidan, A., Avsar, E. 2021. Examination of The Problems Experienced in Urban and Industrial Wastewater Treatment Facilities and Constructed Wetlands and Identification of Circumstances The Case of The Yozgat Province of Turkey. Fresenius Environmental Bulletin, 30(4), 4307-4316.
- [13] Hena, S., Gutierrez, L., Crou, J. 2021. Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) from Wastewater Using Microalgae: A review. Journal of Hazardous Materials, 403, 124041.
- [14] Sher, F., Hanif, K., Rafey, A., Khalid, U., Zafar, A., Ameen, M., Lima, E. C. 2021. Removal of Micropollutants from Municipal Wastewater Using Different Types of Activated Carbons. Journal of Environmental Management, 278, 111302.
- [15] Úbeda, B., Gálvez, J. Á., Michel, M., Bartual, A. 2017. Microalgae Cultivation in Urban Wastewater: *Coelastrum cf. pseudomicroporum* as a Novel Carotenoid Source and a Potential Microalgae Harvesting Tool. Bioresource Technology, 228, 210-217.
- [16] Gupta, S., Pawar, S. B., Pandey, R. A. 2019. Current Practices and Challenges in Using Microalgae for Treatment of Nutrient Rich Wastewater from Agro-based Industries. Science of the Total Environment, 687, 1107-1126.
- [17] Huang, G., Chen, F., Wei, D., Zhang, X., Chen, G. 2010. Biodiesel Production by Microalgal Biotechnology. Applied Energy, 87, 38-46.
- [18] Suparmaniam, U., Kee, M., Uemura, Y., Wei, J., Teong, K., Hoong, S. 2019. Insights into The Microalgae Cultivation Technology and Harvesting Process for Biofuel Production: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 115, 109361.
- [19] Lan, J. C., Raman, K., Huang, C., Chang, C. 2013. The Impact of Monochromatic Blue and Red LED Light upon Performance of Photo Microbial Fuel Cells (PMFCs) using *Chlamydomonas reinhardtii* Transformation F5 as Biocatalyst. Biochemical Engineering Journal, 78, 39-43.
- [20] Iasimone, F., Panico, A., Felice, V. De, Fantasma, F., Iorizzi, M., Pirozzi, F. 2018. Effect of Light Intensity and Nutrients Supply on Microalgae Cultivated in Urban Wastewater: Biomass Production, Lipids Accumulation and Settle Ability Characteristics. Journal of Environmental Management, 223, 1078-1085.
- [21] He, Q., Yang, H., Wu, L., Hu, C. 2015. Effect of Light Intensity on Physiological Changes, Carbon Allocation and Neutral Lipid Accumulation in Oleaginous Microalgae. Bioresource Technology, 191, 219-228.
- [22] Bazdar, E., Roshandel, R., Yaghmaei, S., Mahdi, M. 2018. The Effect of Different Light Intensities and Light/Dark Regimes on The Performance of Photosynthetic Microalgae Microbial Fuel Cell. Bioresource Technology, 261, 350-360.
- [23] Raj, J. V. A., Bharathiraja, B., Vijayakumar, B., Arokiyaraj, S., Iyyappan, J. 2019. Biodiesel Production from Microalgae *Nannochloropsis oculata* Using Heterogeneous Poly Ethylene

- Glycol (PEG) Encapsulated ZnOMn²⁺ Nanocatalyst. *Bioresource Technology*, 282, 348-352.
- [24] Lu, D., Liu, X., Apul, O.G., Zhang, L., Ryan, D.K., Zhang, X. 2019. Optimization of Biomethane Production from Anaerobic Co-digestion of Microalgae and Septic Tank Sludge. *Biomass and Bioenergy*, 127, 105266.
- [25] Zou, X., Xu, K., Wen, H., Xue, Y., Zhao, S., Xie, W. 2019. A Novel Method to Recover Microalgae by Compound Buoyant-bead Flotation. *Separation and Purification Technology*, 211, 658-666.
- [26] Onumaegbu, C., Alaswad, A., Rodriguez, C., Olabi, A. 2019. Modelling and Optimization of Wet Microalgae *Scenedesmus quadricauda* Lipid Extraction Using Microwave Pre-treatment Method and Response Surface Methodology. *Renewable Energy*, 132, 1323-1331.
- [27] Andersen, R. A. 2005. *Algal Culturing Techniques*. 1st Edition. Elsevier Academic press, USA, 487s.
- [28] OECD, 2010. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals (Technical Report 209). Activated Sludge, Respiration Inhibition Test (Carbon and Ammonium Oxidation). Guideline 16. <https://www.oecdilibrary.org/content/publication/9789264070080-en> (Access Date: 05.05.2020).
- [29] Zouboulis, A. I., Gkotsis, P. K., Zamboulis, D. X., Mitrakas, M. G. 2017. Application of powdered activated carbon for membrane fouling control in a pilot-scale MBR system. *Water Science and Technology*, 75(10), 2350-2357.
- [30] Onay, M. 2018. Bioethanol production via different saccharification strategies from *H. tetrachotoma* ME03 grown at various concentrations of municipal wastewater in a flat-photobioreactor. *Fuel*, 239, 1315-1323.
- [31] Coward, T., Fuentes-grünwald, C., Silkina, A., Oatley-radcliffe, D. L., Llewellyn, G., Lovitt, R. W. 2016. Utilising Light-emitting Diodes of Specific Narrow Wavelengths for the Optimization and Co-production of Multiple High-value Compounds in *Porphyridium purpureum*. *Bioresource Technology*, 221, 607-615.
- [32] Beer, S., Eshel, A. 1985. Determining Phycoerythrin and Phycocyanin Concentrations in Aqueous Crude Extracts of Red Algae. *Australian Journal of Marine and Freshwater Research*, 36(6), 785-792.
- [33] Mishra, S. K., Shrivastav, A., Maurya, R. R., Patidar, S. K., Haldar, S., Mishra, S. 2012. Effect of Light Quality on the C-phycoerythrin Production in Marine Cyanobacteria *Pseudanabaena* sp. Isolated from Gujarat Coast, India. *Protein Expression and Purification*, 81, 5-10.
- [34] Dumay, J., Clément, N., Morançais, M., Fleurence, J. 2013. Optimization of Hydrolysis Conditions of *Palmaria palmata* to Enhance R-phycoerythrin Extraction. *Bioresource Technology*, 131, 21-27.
- [35] Pereira, T., Barroso, S., Mendes, S., Amaral, R. A., Dias, J. R., Baptista, T., Saraiva, J. A., Alves, N. M., Gil, M. M. 2020. Optimization of Phycobiliprotein Pigments Extraction from Red Algae *Gracilaria gracilis* for Substitution of Synthetic Food Colorants. *Food Chemistry*, 321, 126688.
- [36] Gargouch, N., Karkouch, I., Elleuch, J., Elkahoui, S., Michaud, P., Abdelka, S., Laroche, C., Fendri, I. 2018. Enhanced B-phycoerythrin Production by The Red Microalga *Porphyridium marinum*: A Powerful Agent in Industrial Applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 120, 2106-2114.
- [37] Mittal, R., Raghavarao, K. S. M. S. 2018. Extraction of R-Phycoerythrin from Marine Macro-algae, *Gelidium pusillum*, Employing Consortia of Enzymes. *Algal Research*, 34, 1-11.
- [38] Martínez, J. M., Delso, C., Álvarez, I., Raso, J. 2019. Pulsed Electricfield Permeabilization and Extraction of Phycoerythrin from *Porphyridium cruentum*. *Algal Research*, 37, 51-56.
- [39] Munier, M., Jubeau, S., Wijaya, A., Morançais, M., Dumay, J., Marchal, L., Jaouen, P., Fleurence, J. 2014. Physicochemical Factors Affecting The Stability of Two Pigments: R-phycoerythrin of *Grateloupia turuturu* and B-phycoerythrin of *Porphyridium cruentum*. *Food Chemistry*, 150, 400-407.
- [40] Zhao, P., Wang, X., Niu, J., He, L., Gu, W., Xie, X., Wu, M., Wang, G. 2020. Agar Extraction and Purification of R-phycoerythrin from *Gracilaria tenuistipitata* and Subsequent Wastewater Treatment by *Ulva prolifera*. *Algal Research*, 47, 101862.
- [41] Afreen, S., Fatma, T. 2018. Extraction, Purification and Characterization of Phycoerythrin from *Microchaete* and Its Biological Activities. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 13, 84-89.
- [42] Parys, E., Krupnik, T., Kułak, I., Kania, K., Romanowska, E. 2021. Photosynthesis of The *Cyanidioschyzon merolae* Cells in Blue, Red, and White Light. *Photosynthesis Research*, 147, 61-73.
- [43] Sintra, T. E., Bagagem, S. S., Ghazizadeh, F., Fernandes, A., Martins, M., Macário, I. P. E., Pereira, J. L., Gonçalves, F. J. M. 2021. Sequential Recovery of C-phycoerythrin and Chlorophylls from *Anabaena cylindrica*. *Separation and Purification Technology*, 255, 117538.
- [44] Gammoudi, S., Athmouni, K., Nasri, A., Diwani, N., Grati, I., Belhaj, D., Bouaziz-ketata, H., El, A., Ayadi,

- H. 2019. Optimization, Isolation, Characterization and Hepatoprotective Effect of a Novel Pigment-protein Complex (phycocyanin) Producing Microalga: *Phormidium versicolor* NCC-466 Using Response Surface Methodology. *International Journal of Biological Macromolecules*, 137, 647-656.
- [45] Setyoningrum, T. M., Nur, M. M. A. 2015. Optimization of C-phycocyanin Production from *S. platensis* Cultivated on Mixotrophic Condition by Using Response Surface Methodology. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 4, 603-607.
- [46] Rathnasamy, S. K., Rajendran, D., Balaraman, H. B., Viswanathan, G. 2019. Functional Deep Eutectic Solvent-based Chaotic Extraction of Phycobiliprotein Using Microwave-assisted Liquid-liquid Micro-extraction from *Spirulina* (*Arthrospira platensis*) and Its Biological activity Determination. *Algal Research*, 44, 101709.
- [47] Deb, D., Mallick, N., Bhadoria, P. B. S. 2021. Engineering Culture Medium for Enhanced Carbohydrate Accumulation in *Anabaena variabilis* to Stimulate Production of Bioethanol and Other High-value Co-products under Cyanobacterial Refinery Approach. *Renewable Energy*, 163, 1786-1801.
- [48] Guihéneuf, F., Stengel, D. B. 2015. Towards the Biorefinery Concept: Interaction of Light, Temperature and Nitrogen for Optimizing The Co-production of High-value Compounds in *Porphyridium purpureum*. *Algal Research*, 10, 152-163.
- [49] Wang, G. C., Zhou, B. C., Tseng, C. K. 1997. Spectroscopic Properties of The C-phycocyanin-allophycocyanin Conjugate and The Isolated Phycobilisomes from *Spirulina platensis*. *Photosynthetica*, 34(1), 57-65.
- [50] Schipper, K., Fortunati, F., Oostlander, P. C., Muraikhi, M. Al, Mohammed, H., Jabri, S. J. Al, Wijffels, R. H., Barbosa, M. J. 2020. Production of Phycocyanin by *Leptolyngbya sp.* in Desert Environments. *Algal Research*, 47, 101875.
- [51] Akaberi, S., Krust, D., Müller, G., Frey, W., Gusbeth, C. 2020. Impact of Incubation Conditions on Protein and C-Phycocyanin Recovery from *Arthrospira platensis* Post-pulsed Electric field Treatment. *Bioresource Technology*, 306, 123099.
- [52] Chittapun, S., Jonjaroen, V., Khumrangsee, K., Charoenrat, T. 2020. C-phycocyanin Extraction from Two Freshwater Cyanobacteria by Freeze Thaw and Pulsed Electric Field Techniques to Improve Extraction Efficiency and Purity. *Algal Research*, 46, 101789.
- [53] Chi, Z., Hong, B., Tan, S., Wu, Y., Li, H., Lu, C. 2020. Impact Assessment of Heavy Metal Cations to The Characteristics of Photosynthetic Phycocyanin. *Journal of Hazardous Materials*, 391, 122225.
- [54] Prabakaran, G., Sampathkumar, P., Kavisri, M., Moovendhan, M. 2020. Extraction and Characterization of Phycocyanin from *Spirulina platensis* and Evaluation of Its Anticancer, Antidiabetic and Antiinflammatory Affect. *International Journal of Biological Macromolecules*, 153, 256-263.
- [55] Nwoba, E. G., Parlevliet, D. A., Laird, D. W., Alameh, K., Moheimani, N. R. 2020. Outdoor Phycocyanin Production in A Standalone Thermally-insulated Photobioreactor. *Bioresource Technology*, 315, 123865.
- [56] Ebrahimian, M., Pirouzmand, A., Rabiee, A. 2020. Time-invariant Reliability Assessment for A Passive Heat Removal System Based on FORM Methodology with A New Approach for Finding The Design Point. *Annals of Nuclear Energy*, 147, 107740.
- [57] Wagner, M. J., Hamilton, W. T., Newman, A., Braun, R., Dent, J., Diep, C. 2018. Optimizing Dispatch for A Concentrated Solar Power Tower. *Solar Energy*, 174, 1198-1211.

Modifiye Grafit Elektrotlar Kullanılarak Bazı Tetrasiklinlerin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

Berrin GÜRLER AKYÜZ¹, Sabriye PERÇİN ÖZKORUCUKLU², Esengül KIR³

¹Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü, 67600, Zonguldak, Türkiye

²İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, 34134, İstanbul, Türkiye

³Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 03.01.2021, Kabul / Accepted: 11.08.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Polipirol,
Tetrasiklin,
Klortetrasiklin,
Oksitetrasiklin,
Modifiye grafit,
Diferansiyel puls

Özet: Bu çalışmada, Tetrasiklin (TC), Klortetrasiklin (CTC) ve Oksitetrasiklin'in (OTC) elektrokimyasal davranışları % 20; 30 ve 40 asetonitril-su karışımlarında hazırlanan Britton-Robinson (BR) tamponlarında pH 1,5; 2; 2,5; 3 ve 4'te diferansiyel puls voltametri yöntemiyle incelenmiştir. TC, CTC ve OTC'nin voltametrik tayinleri moleküler baskılı (MIP) ve baskısız (NIP) polimer modifiye grafit elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her iki tür elektrot da dönüşümlü voltametri yöntemiyle hazırlanmıştır. Asetonitril-su oranı ve pH'nın modifiye grafit elektrodun performansı üzerine olan etkisi incelenmiş ve optimize edilmiştir. TC, CTC ve OTC için modifiye grafit elektrot ile en yüksek anodik sinyaller %20 asetonitril-su karışımında hazırlanan BR tamponu ile pH 2'de elde edilmiştir.

Investigation of Electrochemical Behaviors of Some Tetracyclines Using Modified Graphite Electrodes

Keywords

Polypyrrole,
Tetracycline,
Chlortetracycline,
Oxytetracycline,
Modified graphite,
Differential pulse

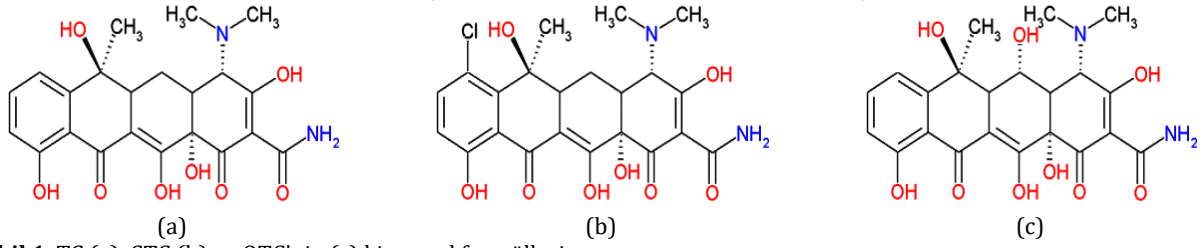
Abstract: In this study, electrochemical behavior of tetracycline (TC), chlortetracycline (CTC) and oxytetracycline (OTC) were investigated in 20; 30 and 40% acetonitrile-water mixture at the pH of 1.5; 2; 2.5; 3; 4 prepared Britton-Robinson (BR) buffers, by the differential pulse voltammetric method. Voltammetric determinations of TC, CTC and OTC were carried out using molecularly imprinted (MIP) and non-imprinted polypyrrole (NIP) modified graphite electrodes. Both types of electrode were prepared by the cyclic voltammetric method. The effect of the acetonitrile-water ratio and pH, on the performance of the modified graphite electrode (MIP) was investigated and optimized. The highest anodic signals of TC, CTC and OTC with modified graphite electrode were obtained in BR buffer solution were prepared in 20% acetonitrile-water at pH 2.

1. Giriş

Mikroorganizmaların neden olduğu enfeksiyonlara karşı kullanılan (virüsler dışındaki), çeşitli mikroorganizmalardan elde edilen veya sentez yoluyla üretilen ilaçlar 'antibiyotikler' olarak adlandırılır. İlk antibiyotik olan penisilin keşfedilmesinden sonra sülfonamidler de tedavide yerini alarak pek çok hastalığın iyileştirilmesinde kullanılmıştır [1]. Tetrasiklin grubu antibiyotiklerden ise kimyasal olarak ilk saflaştırılan klortetrasiklindir. [2]. Kısa süre sonra diğer doğal tetrasiklinler olan oksitetrasiklin, tetrasiklin ve dimetilklorotetrasiklin de elde edilerek tedavide kullanılmaya başlanmıştır. Doğal tetrasiklinlerden sonra kimyasal yapısı

birbirine benzeyen yarı sentetik türevler olan metasiklin, doksisisiklin ve minosiklin geliştirilmiştir [3].

Antibiyotik tedavisinde aranılan en önemli özellik ilacın seçici olmasıdır, yani mikroorganizma hücrelerini tahrip ederken, konakçı hücrelerine zarar vermemesidir. Bir antibiyotiğe duyarlı mikroorganizma türlerinin tümüne o ilacın spektrumu denir. Her antibiyotiğin etki spektrumu aynı değildir, bazıları dar, bazıları da geniş spektrumludur. Geniş spektrumlu antibiyotiklere örnek kinolonlar, sülfonamidler ve tetrasiklinler verilebilir, bunlar oldukça fazla mikroorganizmaya karşı etkilidirler ve birçok enfeksiyöz hastalığın tedavisinde kullanılırlar.



Şekil 1. TC (a), CTC (b) ve OTC'nin (c) kimyasal formülleri

Antibiyotik tedavisinde önemli olan diğer bir özellik de direnç oluşmasıdır. Mikroorganizmaların tedavi sırasında bir antibiyotiğe karşı duyarlılığında azalma görülmesine direnç denir [1]. Bu konudaki en büyük endişe, modern hayvancılık uygulamalarında antibiyotiklerin, tedaviden çok hastalık önleme amaçlı kullanılmaları durumunda ortaya çıkmaktadır. Tetrasiklinler, geniş spektrumlu olma özelliklerinden dolayı veterinerlikte de yaygın olarak kullanılan antibiyotikler arasındadır. Bu nedenle de çok sayıda hayvansal gıda maddesinde kalıntılarında rastlanabilmektedir [4].

Tetrasiklin kalıntılarının belirlenebilmesi için çok sayıda kromatografik, spektrofotometrik, potansiyometrik ve amperometrik yöntemler kullanılmıştır. Tayin ve ayırmayı iyileştirecek alternatif bir yöntem ise voltametrik yöntemlerdir.

Moleküler baskılı polimer modifiye grafit elektrotlar, kurşun kalem ucu yüzeyinde pirolün elektropolimerizasyonu yoluyla elde edilmekte ve voltametrik yöntemlerde çalışma elektrodu olarak kullanılmaktadır. Moleküler baskılı polimerler, hedef moleküle ya da yapısal olarak ilgili moleküle karşı yüksek afinite ve seçicilik gösteren çapraz bağlı polimerlerden oluşmaktadır. Bu materyaller eser miktardaki analite dahi bağlanmakta, benzer fizikokimyasal özellikleri gösteren diğer bileşiklerin varlığında bile yüksek seçicilik gösterebilmektedir. Hazırlanması kolay, dayanıklı, ucuz ve dış etkilere karşı fiziksel ve kimyasal kararlılığı oldukça yüksek polimerlerdir.

Polipirol çeşitli iletken polimer tipleri arasında "moleküler tanıma sistemi" gibi çekici bir özelliğe sahiptir. Ayrıca nötral pH'da kullanılabilen ve çeşitli elektrot materyalleri üzerinde kararlı filmleri rahatlıkla polimerize olabilmektedir.

Bu çalışmada, tetrasiklinlerin elektrokimyasal davranışlarının diferansiyel-puls voltametri yöntemiyle incelenmesi için polipirol bazlı modifiye grafit elektrotlar hazırlanmıştır. Modifiye grafit elektrotlar, moleküler baskılı ve baskısız olmak üzere iki türde ve dönüşümlü voltametri yöntemiyle elde edilmiştir. TC, CTC ve OTC'nin elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi için diferansiyel-puls voltametri yöntemiyle çeşitli pH'larda ve farklı asetonitril-su ortamlarında hazırlanan BR tamponlarında çalışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Cihazlar ve elektrotlar

Elektrokimyasal çalışmalar yazılım programı GPES 4.9 olan Autolab/PGSTAT 302 N (Metrohm Autolab, Hollanda) cihazı ile kaydedilmiştir. Ölçümler beş boyunlu cam hücrede üç elektrotlu sistemle alınmıştır. Tüm elektrokimyasal çalışmalar 25 °C ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Polipirolle modifiye edilen hedef molekül baskılı ve baskısız grafit elektrotlar çalışma elektrodu, sulu Ag/AgCl (3M) referans elektrot, Pt tel ise karşı elektrot olarak kullanılmıştır. Ortam pH'ları Seven Mettler Toledo Multi pH/iyon metre kullanılarak ayarlanmıştır.

2.2. Kimyasallar

Lityum perklorat (ultra \geq %99,0), Sigma Aldrich; pirol (\geq %97), potasyum hidrojen fitalat (\geq %99,5), sodyum hidroksit (\geq %97), asetik asit (\geq %99,8), orto-fosforik asit (%85), asetonitril (\geq %99,9) ve borik asit (%99,5–100,5) Merck firmasından temin edilmiştir. Kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. İletkenliği 18,2 M Ω cm ultra-saf deiyonize su, Millipore Milli-Q su arıtma sistemiyle elde edilmiştir.

2.3. Kullanılan elektrokimyasal yöntemler

2.3.1. Dönüşümlü voltametri yöntemiyle moleküler baskılı (MIP) ve baskısız (NIP) elektrotların hazırlanması

Çalışmada grafit elektrotların polipirol ile modifiye edilmesinde hedef molekül ile eşzamanlı polimerizasyonun sağlanması için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır.

Moleküler baskısız polimer modifiye grafit elektrotların hazırlanmasında; 0,1 M pirol monomeri; 0,1 M lityum perklorat destek elektroliti içeren çeşitli yüzdelerdeki asetonitril-su karışımlarının çözeltileri kullanılmıştır.

Moleküler baskılı polimer modifiye grafit elektrotların hazırlanmasında; 0,1 M pirol monomeri; 0,1 M lityum perklorat destek elektroliti ve 500 ppm TC (TC, CTC, OTC) içeren çeşitli yüzdelerdeki asetonitril-su karışımlarının çözeltileri kullanılmıştır.

Elektropolimerizasyon işlemi grafit kalem ucu (HB, çapı 0.7 mm, Tombo, Japan) elektrot yüzeyinin -0,6 V ile +0,8 V potansiyel aralığında 100mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri ile 5 döngü [5-7] alınarak polipirolle kaplanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Potansiyel aralığın belirlenmesi çalışmalarında, potansiyel değer -0,6 V'dan +1,4 V'a kadar, 0,1 V'luk aralıklarla artırılarak denenmiş ve +0,8 V'dan daha yüksek değerlerde elektrot kaplamalarında bozulmalar gözlenmiştir. Bu yüzden uygun potansiyel aralığının -0,6 V ile +0,8 V aralığında olmasına karar verilmiştir [6,8,9,10]. Hazırlanan NIP ve MIP elektrotlara, 0,1 M sodyum hidroksit çözeltisinde +0,8 V ile +1,2 V aralığında, 50 mV/s tarama hızında 20 döngülü [5,6,10] potansiyel taraması uygulanarak aşırı yükseltgeme işlemi yapılmıştır.

Aşırı yükseltgeme işlemi polipirolün iletkenliğinin ve elektroaktivitesinin azalmasına neden olmaktadır. Uygulanan aşırı yükseltgeme işlemi ile aynı zamanda moleküler olarak baskılanmış olan TC'lerin yapıdan uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Bu işlem sonucunda polipirolün yapısına oksijen içeren türler katılmakta ve polipirolde hedef moleküle özgü boşluklar oluşmaktadır.

2.3.2. Diferansiyel puls voltametri yöntemiyle tetrasiklin grubu bileşiklerin elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi

TC'lerin elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi işlemi sırasıyla NIP ve MIP elektrotlar ile BR tamponlarında diferansiyel puls voltametri yöntemiyle yapılmıştır. DP voltamogramları çalışılan pH ve ortamdaki (% asetonitril-su karışım oranı) BR tamponunda hazırlanan 25 mM tetrasiklin (TC, CTC, OTC) çözeltilerinden 0,05-10 mM aralığındaki derişimlerin hücreye eklenmesiyle kaydedilmiştir. TC'lerin elektrokimyasal davranışları %20, 30 ve 40 asetonitril-su karışımlarında ve farklı pH değerlerinde (1,5; 2; 2,5; 3 ve 4) hazırlanan BR tamponları kullanılarak incelenmiştir.

3. Bulgular

3.1. Asetonitril-su oranının elektrokimyasal davranış üzerine etkisi

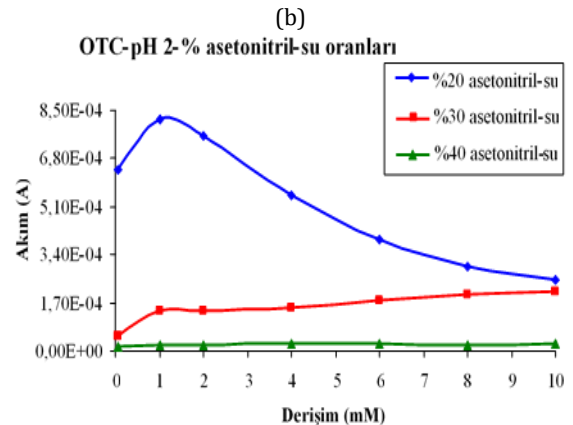
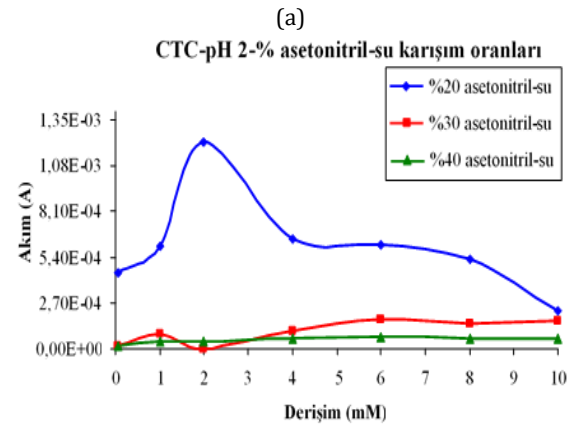
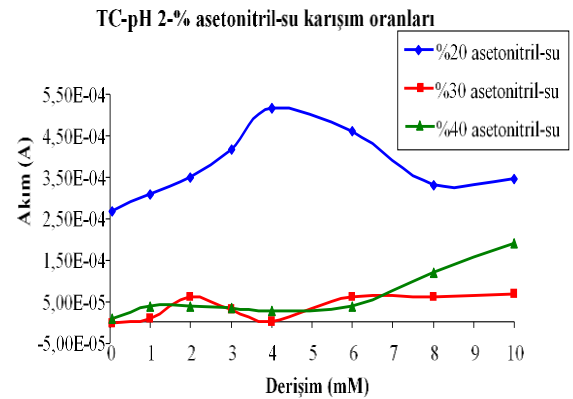
Tetrasiklinlerin elektrokimyasal davranışı üzerine % asetonitril-su karışım oranının etkisini incelemek için %20, 30 ve 40 asetonitril-su karışımlarında BR tamponları hazırlanmıştır. Çalışılan üç adet tetrasiklin grubu bileşiğin maksimum yükseltgenme akımlarının gözlemlendiği ortam %20 asetonitril-su karışımında hazırlanan BR tamponunda olmuştur [10].

3.2. Elektrokimyasal davranış üzerine pH etkisinin incelenmesi

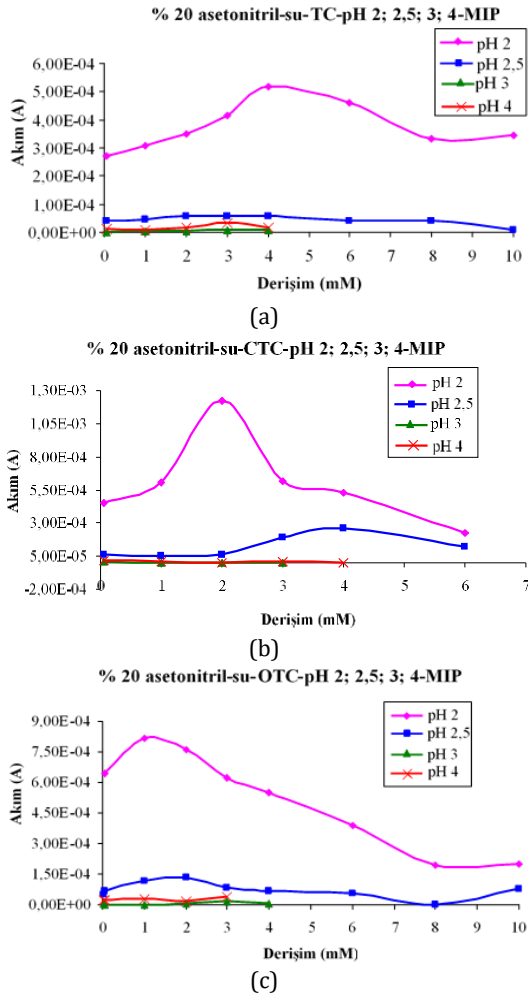
Tetrasiklinlerin elektrokimyasal davranışı üzerine pH etkisinin incelenmesi için yukarıda bahsedilen %20,

30 ve 40 asetonitril-su karışımlarında hazırlanan BR tamponları 1,5; 2; 2,5; 3 ve 4 olmak üzere farklı pH'lara ayarlanmıştır. pH 1,5'te yapılan çalışmalarda yüksek akım değerleri kaydedilse de, ortamın çok asidik olması ve madde yapısının bu ortamda bozulması nedeniyle sonuçların doğru ve tekrarlanabilir olmadığı saptanmıştır. Hazırlanan farklı ortamlardaki çalışma sonuçlarına göre tüm yüzdelerdeki pH taramalarından pH 2 en yüksek akımın elde edildiği ortam pH'ı olarak; %20 asetonitril-su karışımı ise optimum BR tamponu ortamı olarak saptanmıştır [10].

% Asetonitril-su karışımının ve pH'nın modifiye grafit elektrotların akım cevapları üzerine etkisinin incelendiği çalışmalardan çizilen derişim-akım grafikleri aşağıdaki şekillerde verilmiş, ayrıca elde edilen sonuçlar Tablo 1. 'de gösterilmiştir.



Şekil 2. TC (a), CTC (b) ve OTC'nin (c) % asetonitril-su karışım oranlarındaki karşılaştırma grafikleri



Şekil 3. TC (a), CTC (b) ve OTC (c) için %20 asetonitril-su karışımında pH taramaları

Tablo 1. TC, CTC ve OTC için elde edilen optimum çalışma ortamları

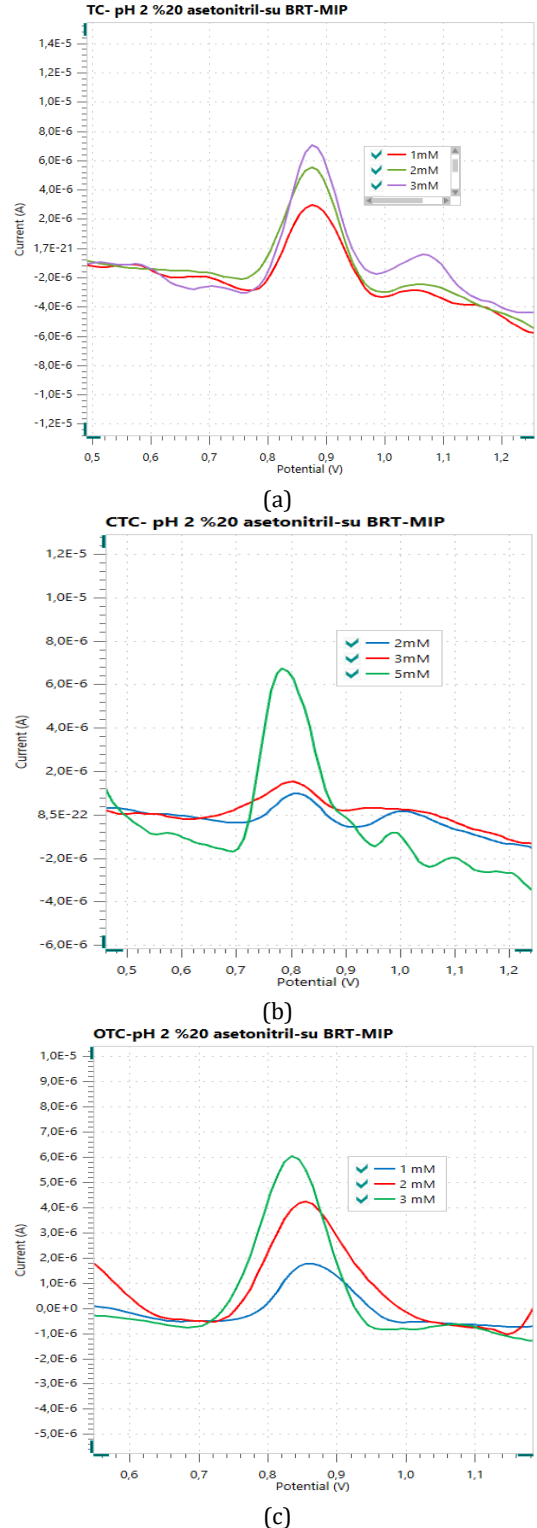
| Bileşik | Optimum Asetonitril-su oranı (%) | Optimum pH |
|---------|----------------------------------|------------|
| TC | 20:80 | 2,0 |
| CTC | 20:80 | 2,0 |
| OTC | 20:80 | 2,0 |

Yapılan uygun çalışma ortamının ve pH'nın belirlenmesi çalışmalarına göre en uygun çalışma ortamının % 20 asetonitril-su karışımındaki pH 2 BR tampon çözeltisi olduğu belirlenmiştir.

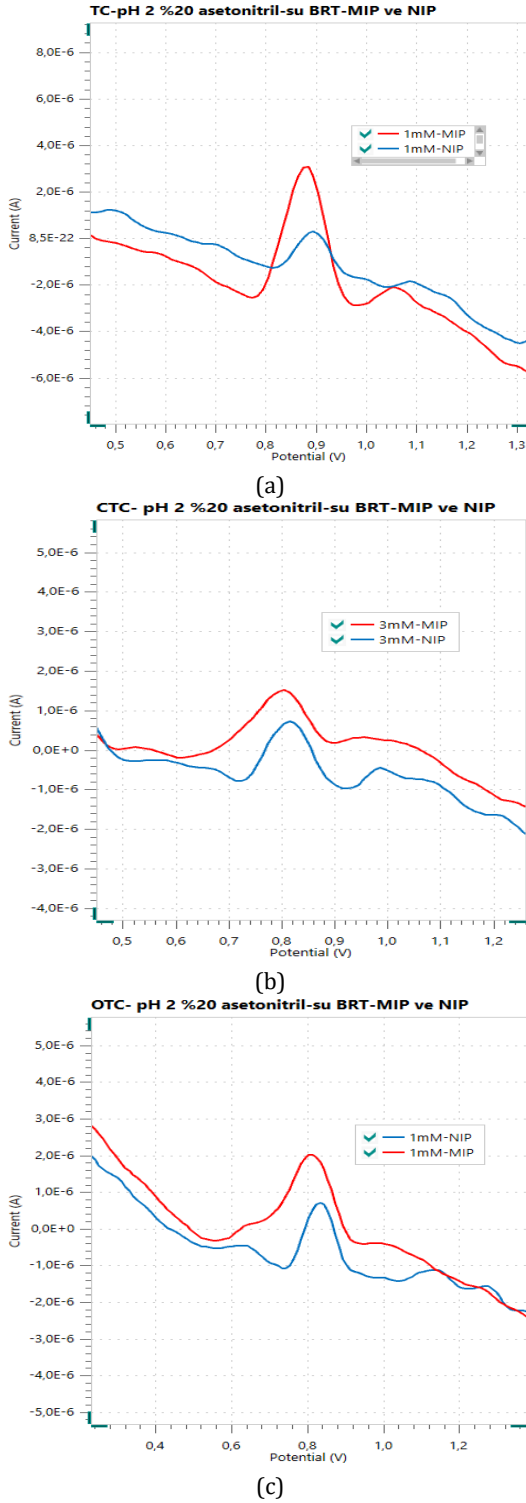
Bulunan optimum ortamlarda her üç antibiyotik için derişim taramaları yapılmış ve derişim arttıkça ölçülen akım değerlerinin de arttığı gözlenmiştir. Artan derişime karşı elde edilen akım değerlerinin voltamogramları Şekil 4.'te verilmiştir.

Ayrıca MIP ve NIP elektrodun seçiliğinin belirlenmesi için aşırı yükseltgenen her iki tür elektrotla optimum deney şartlarında alınan ölçüm sonuçları karşılaştırılarak hangi tür elektrodun tetrasiklin grubu bileşiklere karşı daha duyarlı ve seçici davrandığı tespit edilmiş ve tetrasiklinlerin moleküler baskılandığı polipirol modifiye grafit elektrotların baskısız elektrotlara göre daha seçici ve duyarlı

olduğu belirlenmiştir. MIP elektrotların daha seçici özellik göstermelerinin nedeni, aşırı yükseltgeme sonucu yapıya giren oksijen içeren türlerin sayesinde katyonik yüklerin azalması ve böylece polipirol filmlerinin ilaçlar gibi katyonik türlere karşı seçici hale gelmeleridir. MIP elektrotlarla elde edilen pik akım değerlerinin NIP elektrotlara göre daha yüksek olması MIP elektrotların katyonik formdaki TC'lere karşı daha duyarlı olduğu sonucunu doğrulamaktadır. Sonuçlar Şekil 5.'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4. TC (a), CTC (b) ve OTC (c) için MIP elektrotla farklı derişimlerde alınan diferansiyel puls voltamogramları



Şekil 5. TC (a), CTC (b) ve OTC (c) için MIP ve NIP elektrodun diferansiyel puls voltamogramlarının karşılaştırılması

TC, CTC ve OTC standartları ile yapılan ölçümlerden elde edilen tayin limitleri ve yüzde geri kazanımlar aşağıdaki tabloda sunulmuştur.

Tablo. 2 TC, CTC ve OTC için tayin sonuçları

| Bileşik | LOD (mM) | LOQ (mM) | %BSS | Geri Kazanım (%) |
|---------|----------|----------|------|------------------|
| TC | 0,011 | 0,037 | 0,67 | 96,3 |
| CTC | 0,014 | 0,047 | 0,82 | 93,7 |
| OTC | 0,012 | 0,040 | 0,74 | 95 |

4. Tartışma ve Sonuç

TC, CTC ve OTC'nin elektrokimyasal analizlerinin yapılabilmesi için öncelikle elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi gerekmektedir. TC'lerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi aşamasında ilk olarak elektropolimerizasyon yöntemiyle grafit kalem uçları polipirol filmler ile kaplanmış ve TC'lerin eşzamanlı moleküler baskılandığı polipirol modifiye grafit elektrotlar ve baskısız elektrotlar geliştirilmiştir. Hazırlanan polipirol filmlerine aşırı yükseltgeme işlemi uygulanmıştır. TC'lerin elektrokimyasal davranışları çeşitli yüzdelerdeki asetonitril-su karışımlarında ve farklı pH'larda hazırlanan BR tamponları ortamlarında incelenmiştir.

Hazırlanan modifiye grafit elektrotlar kullanılarak TC'lere karşı seçiciliklerinin kıyaslanabilmesi için TC standartlarının analizi yapılmıştır. Aşırı yükseltgenen her iki tür elektrotla yapılan çalışmalardan hangi tür elektrodun tetrasiklin grubu bileşiklere karşı daha duyarlı ve seçici davrandığı tespit edilmiştir. Tetrasiklinlerin moleküler baskılandığı polipirol modifiye grafit elektrot olan MIP ve baskısız elektrot olan NIP elektrodun verdikleri akım cevapları karşılaştırıldığında MIP elektrodun tetrasiklinlere karşı daha duyarlı olduğu ve yüksek seçicilik gösterdiği belirlenmiştir [10].

TC grubu antibiyotikler için bu yöntemle elektrot hazırlama çalışmalarına literatürde rastlanmamıştır. Elektrot hazırlama aşamasının çok kısa olması, modifiye grafit elektrodun tek kullanımlık olması ve pek çok modifiye elektrodun üretilmesine izin vermesi gibi avantajları olan bu yöntem, diğer pek çok analitik yöntemle üstünlük sağlamaktadır. Elektrokimyasal olarak TC, CTC ve OTC baskılı polipirol filmlerinin sensör olarak kullanımı gerçekleştirilmiştir. TC'lerin herhangi bir ön işleme gerek duyulmadan ve düşük maliyetli elektrokimyasal tayinlerinin yapılabilirliği gösterilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma 1821-D-09 numaralı Süleyman Demirel Üniversitesi BAP Lisansüstü Tez projesi kapsamında desteklenmiştir.

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.

Kaynakça

- [1] Dökmeci, İ. 2007. Sağlık Yüksek Okulları için Farmakoloji. Medikal Yayıncılık, 9573, İstanbul, 301s.

- [2] Sapadin, A. N., Fleischmajer, R. 2006. Tetracyclines: Nonantibiotic properties and their clinical implications. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 54(2), 258-265.
- [3] Özalp Dural, E. A. 2002. Farmakoloji. Genişletilmiş 3. baskı. Nobel Tıp Kitabevleri. Nobel Matbaacılık, 603, İstanbul, 798s.
- [4] Şenyuva, H., Gilbert, J. 2010. Hayvansal gıda maddelerinde veteriner ilaç kalıntılarının taranması. Food Life International Ltd., Edip Sincer, Sincer Dış Ticaret. <https://docplayer.biz.tr/3173220-Hayvansal-gıda-maddelerinde-veteriner-ilac-kalıntılarının-taranması.html> (Erişim tarihi: 25.12.2020)
- [5] Perçin Özkorucuklu, S., Şahin, Y., Alsancak, G. 2008. Voltammetric behavior of sulfamethoxazole on eşectropolymerized-molecularly imprinted overoxidized polypyrrole. *Sensors*, 8, 8463-8478.
- [6] Gürler, B., Perçin Özkorucuklu, S., Kır, E. 2013. Voltammetric behavior and determination of doxycycline in pharmaceuticals at molecularly imprinted and non-imprinted overoxidized polypyrrole electrodes. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 84, 263-268.
- [7] Perçin Özkorucuklu, S., Özcan, L., Şahin, Y., Alsancak, G. 2011. Electroanalytical determination of some sulfonamides on overoxidized polypyrrole electrodes. *Australian Journal of Chemistry*, 64, 965-972.
- [8] Özcan, L., Şahin, Y. 2007. Determination of paracetamol based on electropolymerized-molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite electrode. *Sensors and Actuators B*, 127, 362-369.
- [9] Özcan, L., Şahin, M., Şahin, Y. 2008. Electrochemical preparation of a molecularly imprinted polypyrrole-modified pencil graphite electrode for determination of askorbic acid. *Sensors*, 8, 5792-5805.
- [10] Gürler, B. 2011. Bazı tetrasiklinlerin elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi ve voltammetrik tayinleri için moleküler baskılanmış polimer modifiye elektrotların hazırlanması. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 116s, Isparta.
- [11] Cai, W., Gupta, R. B. 2004. Molecularly-imprinted polymers selective for tetracycline binding. *Separation and Purification Technology*, 35, 215-221.
- [12] Kayaalp, S. O. 2005. Tıbbi Farmakoloji. Hacettepe-Taş Yayını, Feryal Matbaacılık, 27, Ankara, 704s.
- [13] Perçin, S. 2008. Bazı sülfonamidlerin elektrokimyasal ve kromatografik davranışlarının incelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 170s, Isparta.
- [14] Wang, J. 2000. *Analytical Electrochemistry*. Wiley-VCH, 28272, USA, 209p.
- [15] Vega, D., Agüi, L., González-Cortés, A., Yáñez-Sedeño, P., Pingarrón, J. M. 2007. Voltammetry and amperometric detection of tetracyclines at multi-wall carbon nanotube modified electrodes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389, 951-958.
- [16] Zhao, F., Zhang, X., Gan, Y. 2004. Determination of tetracyclines in ovine milk by high-performance liquid chromatography with a coulometric electrode array system. *Journal of Chromatography A*, 1055, 109-114.
- [17] Zhou, J., Gerhardt, G.C., Baranski, A., Cassidy, R. 1999. Capillary electrophoresis of some tetracycline antibiotics coupled with reductive fast cyclic voltammetric detection. *Journal of Chromatography A*, 839, 193-201.
- [18] O'Connor, S., Aga, D.S., 2007. Analysis of tetracycline antibiotics in soil: Advances in extraction, clean-up, and quantification. *Trends in Analytical Chemistry*, 26, No:6.
- [19] Pellegrini, G. E., Carpico, G., Coni, E. 2004. Electrochemical sensor for the detection and presumptive identification of quinolone and tetracycline residues in milk. *Analytica Chimica Acta*, 520, 13-18.
- [20] Majidi, M. R., Jouyban, A., Asadpour-Zeynali, K. 2006. Voltammetric behavior and determination of isoniazid in pharmaceuticals by using overoxidized polypyrrole glassy carbon modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 589, 32-37.
- [21] Kazemifard A. G., Moore D. E. 1997. Evaluation of amperometric detection for the liquid-chromatographic determination of tetracycline antibiotics and their common contaminants in pharmaceutical formulations. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 16, 689-696.

Göğüs İncelemelerinde Farklı Tüp Voltajının Tüm Vücut Dozu ve Görüntü Kalitesine Etkisinin Termoluminesans Dozimetrelerle Değerlendirilmesi

Duygu YAVUZ*¹, Eren ŞAHİNER¹, Engin AŞLAR¹, Niyazi MERİÇ¹

¹Ankara Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, 06100, Ankara, Türkiye

(Alınış / Received: 20.01.2021, Kabul / Accepted: 07.11.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Termoluminesans (TL),
Termoluminesans dozimetre
(TLD),
Dijital Radyografi,
Görüntü kalitesi,
Rando fantom

Özet: Tanısal radyolojide görüntü kalitesi önemli bir rol oynamaktadır. Dijital görüntülemenin, görüntüleri sayısal olarak elde etme, işleme ve saklama gibi avantajları vardır. Dijital dedektörlerin geniş dinamik aralığa sahip olması, daha iyi kalitede görüntülerin elde edilmesine olanak sağlar. Ancak hasta dozunda artışa sebep olabilmektedir. Bu nedenle görüntü kalitesi optimizasyonunun, doz ölçümleri ile beraber yürütülmesi gerekmektedir. ALARA (As Low As Reasonably Achievable) prensibine göre ışınlama, gerekli tanısal bilgileri elde etmek için ayarlanmalıdır ve hastaya verilen radyasyon dozu mümkün olduğunca en az seviyede tutulmalıdır. Bu durum, görüntü kalitesi ve hasta dozu arasında optimizasyon olması gerekliliğini ortaya koymaktadır. Bu çalışmada, dijital radyografide yaygın olarak yapılan göğüs incelemelerinde görüntü kalitesi (Image Quality, IQ) ile hasta dozu arasındaki ilişki araştırılmıştır. Buna bağlı olarak, farklı demet kaliteleri için sabit dedektör dozunda tüm vücut etkin dozu (Effective Dose, ED) ve cilt dozu (Entrance Skin Dose, ESD) hesaplanmıştır. Aynı zamanda farklı tüp voltajlarının ve farklı dedektör dozlarının klinik görüntü kalitesi üzerine etkisi, % kontrast hesabı ve görünürlük indeksi (Visible Index, VI) ile düşük kontrast analizi yapılarak incelenmiştir. Bununla birlikte, termoluminesans (TLD-100, TLD-100H) dozimetrelerinin bu tür çalışmalarda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneysel ve sayısal olarak elde edilen ölçüm sonuçlarına göre, en düşük tüp voltajı (70 kVp) ile en yüksek tüp voltajı (120 kVp) arasındaki kontrast farkı %67,48 ile %57,29 aralığında değişmektedir. Azalan tüp voltajı ile fotoelektrik etki daha baskın hale gelir ve saçılan foton miktarı azalır. Saçılan fotonların azalması sayesinde görüntü kontrastında iyileşme gözlenmiştir. Artan tüp voltajı ile görünürlük indeksi (Visible Index, VI) değerinin azaldığı görülmüştür ve bu sonuç, azalan tüp voltajlarında görüntü kalitesinin iyileştiği anlamı taşımaktadır. Çalışmanın diğer temel veri kaynağı olan lüminesans dozimetrelerde, TLD-100 ile gerçekleştirilen ölçümlerde, cilt giriş ve cilt çıkış değerleri arasındaki oran 1,24 olarak bulunmuştur. İki değer kıyaslandığında anlamlı bir fark olmadığı gözlenmiştir. TLD-100H'dan elde edilen cilt giriş değeri ile cilt çıkış değeri arasındaki oran ise yaklaşık olarak 17 kattır. Bu sonuç, TLD-100H'ın TLD-100'e göre daha yüksek hassasiyetinin olduğunu doğrulamaktadır. Düşük dozun söz konusu olduğu durumlarda ve diagnostik enerji çalışma aralığında TLD-100H dozimetrelerin daha kullanışlı olduğu gösterilmiştir.

Evaluation Of Different Tube Voltage Effect On Effective Dose and Image Quality For Chest Examinations With Thermoluminescence Dosimeters

Keywords

Thermoluminescence (TL),
Thermoluminescence
dosimeter (TLD),
Digital Radiography,
Image Quality,
Rando phantom

Abstract: Image quality plays a significant role in diagnostic radiology. Digital imaging has advantages such as obtaining images digitally, processing and storing. The wide dynamic range of digital detectors provides a opportunity to better quality images to be obtained, however, it may cause an increase in patient dose. Therefore, image quality optimization must be performed in conjunction with dose measurements. According to the ALARA (As Low As Reasonably Achievable) principle, irradiation should be adjusted to obtain required diagnostic informations, and the radiation dose to the patient should be kept as low as possible. This situation reveals the requirement of optimization between image quality and. patient dose. In this study, the relationship between image quality and patient dose was investigated in chest examinations, which are performed commonly on digital

radiography. Accordingly, whole body effective dose (ED) and entrance skin dose (ESD) was calculated for different beam qualities. At the same time, the effect of different tube voltages and different detector doses on clinical image quality was examined by performing “% contrast calculation” and low contrast analysis with VI (Visible Index). In the meantime, the usability of thermoluminescent dosimeters (TLD-100, TLD-100H) in such studies has been investigated. According to the experimental and numerical measurement results, the contrast difference between the lowest tube voltage (70 kVp) and the highest tube voltage (120 kVp) varies from 67,48 % to 57,29 %. With decreasing tube voltage, the photoelectric effect becomes more dominant and the amount of photons scattered decreases. An improvement in image contrast has been observed by virtue of the fact that scattered photons reduce. It has been observed that the VI value decreases with increasing tube voltage, and this result means that the image quality improves with decreasing tube voltages. In the measurements performed with TLD-100 luminescence dosimeter, which is the other data source of the study, the ratio between skin entrance and skin out values was found to be 1,24. No significant difference was observed when two values were compared. The ratio between entrance ve out, which is obtained from TLD-100H, is approximately 17 times. This result confirmed that a meaningful result can be obtained with TLD-100H dosimeter and its usage in low dose areas and diagnostic energy range due to their high sensitivity.

1. Giriş

Radyoaktivitenin keşfinden hemen kısa bir süreden beri, iyonlaştırıcı radyasyon, hastalıkların tanı ve tedavisi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kapsamda farklı enerjilerde X-ışınları demetlerinin kullanımı oldukça yaygındır. X-ışınları, vücut içerisinde doku ve organlar ile etkileşerek, farklı diferansiyel azalıma neden olur ve bu azalım farkı, X-ışını görüntüleme sistemleri ile anatomik bilgi taşıyan anlamlı bir görüntüye dönüştürülür.

X-ışını içeren tüm radyolojik incelemeler, hastaya radyasyon dozu vermektedir. Radyasyon dozuna maruz kalmanın, belirli bir eşik değeri üzerinde ise deterministik etki olasılığını artırdığı bilinmektedir. Bu sebeple hasta dozu mümkün olduğunca en az seviyede tutulmalıdır. Diğer taraftan, çok düşük ışınlama seviyeleri, görüntü kalitesini önemli derecede azaltmaktadır. Film-ekran sistemlerinde, çok yüksek doz seviyelerinde, görüntü doyuma ulaşarak bozulmaya uğramaktadır. Bu filmlerin bir özelliğidir. Dijital görüntüleme, görüntülerin sayısal olarak elde edilmesi, işlenmesi ve arşivlenmesi açısından avantaja sahiptir fakat bu sistemlerde dozun artması, klinik görüntü kalitesinde iyileşme sağlarken, diğer taraftan hastanın gereğinden fazla radyasyon dozu almasına sebep olabilmektedir [1]. Bu nedenle görüntü kalitesi ve hasta dozu arasında optimizasyon sağlanmalıdır. Dozu azaltmaya yönelik tüm girişimlerde, görüntü kalitesi kritik olduğundan, doz azalımı, tanısal sonucu tehlikeye sokmamalıdır. Sonuç olarak bir radyografik işleyişi optimize ederken görüntü kalitesini takip etmek hayati önem taşımaktadır [2].

Dünyada en sık yapılan tanısal incelemelerin başında göğüs radyografisi gelmektedir. Göğüs bölgesi, farklı anatomik yapılara (kemik, yumuşak doku, hava) sahip olması nedeniyle, teknik olarak en zor incelemelerden

biridir. Günümüzde çoğu klinikte göğüs incelemeleri yüksek kilovoltaj tekniği kullanılarak yapılmaktadır. Ancak yapılan çalışmalar incelendiğinde, göğüs incelemeleri için optimum tüp voltajı değerinin daha düşük aralıklarda olması gerektiği vurgulanmıştır [3-5]. Bu bulgular, hastaya verilen radyasyon dozunun sabit bir görüntü kalitesi seviyesinde azaltılması için kullanılabilir [6]. Buna bağlı olarak, bu çalışmanın amacı, farklı demet kaliteleri ile klinik görüntü kalitesinin değişimini araştırmaktır. Ek olarak çalışmada, görüntü kalitesinin doza bağlı değişimi de incelenmiştir. Farklı dedektör dozlarında görüntüler alınarak, etkin dozdaki değişime karşılık, klinik görüntü kalitesinin ne kadarlık bir iyileşme gösterdiği kontrast detay analizi yapılarak araştırılmıştır.

Tanısal radyolojide uygun dozimetre kullanımı çok önemlidir. Uygun dozimetreler kullanılarak yapılan doz değerlendirmesi, radyasyondan korunma optimizasyonunda ve tanısal radyolojide özellikle önemlidir. Lüminesans dozimetreler gerek hastaya verilen radyasyon dozunun belirlenmesinde, gerek çalışan personelin maruz kaldığı radyasyon miktarının rutin olarak ölçülmesinde büyük önem taşımaktadır. TLD-100 (LiF:Mg,Ti) ve TLD-100H (LiF:Mg,CuP), küçük boyutlu ve yüksek hassasiyetli dozimetrelerdir. Doku eşdeğeri olmaları ve görüntüyü etkilememeleri sayesinde hasta ya da fantom üzerine rahatlıkla yerleştirilebilmektedirler.

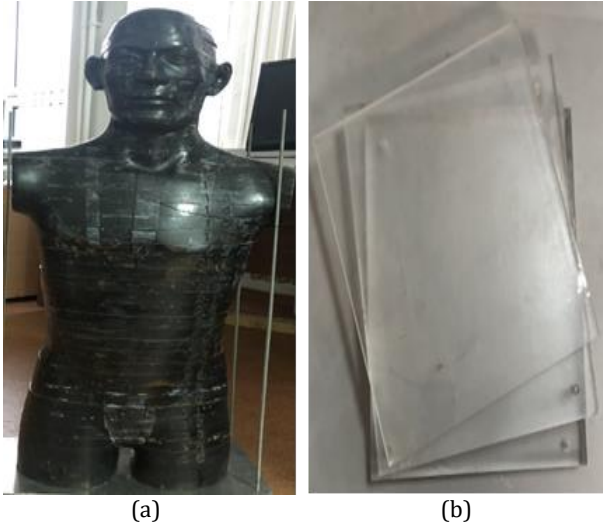
Diagnostik enerji aralığında TLD-100 ile yapılan çalışmalara sıklıkla rastlanırken, TLD-100H ile yapılan çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Bu çalışmanın önemli bir diğer amacı ise, kullanılan Termoluminesans dozimetrelerin (TLD-100 ve TLD-100H) düşük doz aralıklarında kullanılabilirliğinin ayrı ayrı incelenmesidir. Bu amaçla, her iki dozimetre uygun okuma parametrelerine göre kalibre edilerek fantom üzerine yerleştirilmiş ve farklı demet kaliteleri için sabit dedektör dozunda tüm vücut etkin dozu

(Effective Dose, ED) ve cilt dozu (Entrance Skin Dose, ESD) hesaplanmıştır. Yapılan çalışmalar TLD-100H dozimetrelerinin, TLD-100'e göre düşük doz aralıklarında yüksek hassasiyetlerinden dolayı daha etkili olduğunu vurgulamıştır [7, 8].

2. Materyal ve Metot

2.1. Fantomlar

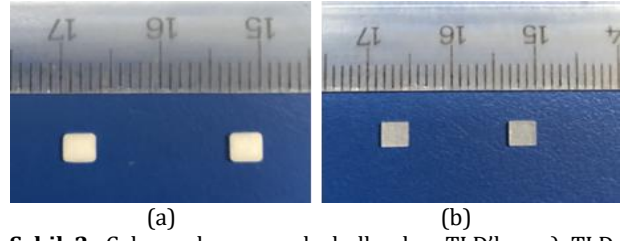
İnsan eşdeğeri fantomlar, detaylı doz dağılımları elde etmek için yaygın şekilde kullanılmaktadır. Doku eşdeğeri olmaları, kullanım kolaylığı ve dozimetrik özelliklerinin iyi olması bu tür fantomların tercih edilebilirliğini gösterir [9]. Bu çalışmada doz ölçümleri için RANDO fantom ve görüntü kalitesi değerlendirmeleri ile kontrast detay analizi için Polimetil metakrilat (PMMA) fantom kullanılmıştır (Şekil 1). Yetişkin göğüs fantomunun PMMA eşdeğeri Bacher vd. (2005), Honey vd. (2005)'in çalışmalarında 10 cm kabul edilmiştir [10,11]. Yalçın ve Olğar (2018), Bor vd. (2019) çalışmalarında SpekCalc.'den hesaplandığında yaklaşık olarak 15 cm'ye karşılık gelmektedir [12, 13]. Bu nedenle çalışma kapsamında göğüs incelemeleri için, PMMA kalınlığı 15 cm olarak kabul edilmiştir.



Şekil 1. Kullanılan fantomlar; a) Alderson RANDO Fantom, b) PMMA Fantom

2.2. Termolüminesans dozimetreler

Bu çalışma kapsamında iki tür termolüminesans dozimetre (TLD-100H ve TLD-100) kullanılmıştır. Her iki dozimetre de aynı boyutlarda olup (3,2 mm x 3,2 mm x 0,9 mm) 55 adet LiF:Mg,Cu,P (TLD-100H) (Şekil 2a) ve 73 adet LiF:Mg,Ti (TLD-100) (Şekil 2b) kullanılmıştır. Dozimetreler Tablo 1'de yer alan okuma parametrelerine göre okunmuştur. Çalışmada Harshaw marka TLD okuyucu sistemi ve bu sisteme bağlı WinREMS yazılım programı, ayrıca TLD'lerin sıfırlanarak tekrar kullanıma hazır hale gelmesi için PTW Marka Tldo Model TLD Fırını kullanılmıştır [14].



Şekil 2. Çalışma kapsamında kullanılan TLD'ler; a) TLD-100H (LiF:Mg,Cu,P), b) TLD-100 (LiF:Mg,Ti)

Tablo 1. Dozimetrelere ait okuma prosedürü. (TLD-100 için McKeever vd. (1995) çalışmasında önerildiği şekilde kullanılmıştır [15]. Ayrıca TLD-100H için ön ısıtma değeri Lucas vd. (2014) çalışmasında önerildiği gibi uygulanmıştır [16].

| Okuma Prosedürü | Kullanılan Dozimetreler | |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| | TLD-100H | TLD-100 |
| Tavlama | 240°C'de 10 dakika (fırında) | 400°C'de 1 saat + 100°C'de 2 saat (fırında) |
| Ön ısıtma | 135°C'de 10 saniye (cihazda) | 100°C'de 10 dakika (fırında) |
| Okuma | Maks. Sıcaklık= 240°C Isıtma Hızı $\beta=10^\circ\text{C}/\text{s}$ Zaman=13s | Maks. Sıcaklık=300°C Isıtma Hızı $\beta=10^\circ\text{C}/\text{s}$ Zaman=26s |

2.3. Görüntüleme sistemi

Tanı amacıyla kullanılan x-ışını cihazlarının kalibrasyonu ve kalite testleri son derece önemlidir. Kalite kontrol testleri, görüntüleme sistemlerinin performanslarındaki varyasyonları en aza indirerek, standartlara uygun kalitede görüntü elde etmeye olanak sağlar. Kullanılan cihazların kalite testlerinin, uygun prosedürlere göre düzenli olarak yapılması, cihazların yanlış sonuçlar vermesini engellemektedir. Aynı zamanda çalışanların ve hastaların gereğinden fazla doz almalarının da önüne geçilmektedir. Çalışmada, GE Silhouette VR Jeneratör Carestream DRX-1C marka indirekt dijital radyografi kullanılmıştır ve deneysel ölçümler öncesinde, kullanılan x-ışını cihazının kalite kontrol testleri yapılmıştır. Çalışmada kullanılan görüntüleme sisteminin özellikleri aşağıda Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Çalışma kapsamında kullanılan konvansiyonel x-ışını görüntüleme sisteminin özellikleri

| | |
|------------------------------|-------------------------|
| Jeneratör | GE Silhouette VR |
| Dedektör Marka | Carestream DRX-1C |
| Dedektör Tipi | Flat-Panel Dedektör |
| Dönüştürme Fosforu | Pixelated CsI |
| Piksel Boyutu(mm) | 0,139 |
| X-ışın Tüpü | Varian RAD-12 |
| Grid Tipi | Sabit |
| Grid Oranı | 10:1 |
| Odak-Nokta Boyutu(mm) | 0,6/1,2 |
| Matris Boyutu | 3072x2560 |
| Doğal Filtrasyon | >2,5mm Al /80kVp |
| kVp/mA | 40-150kV-en fazla 630mA |

2.4. Termoluminesans dozimetrelerin kalibrasyon işlemi

TLD'ler x-ışın tüpünün odak noktasından 108 cm uzaklığa yerleştirilerek 80 kVp, 50 mAs ışınlama parametrelerinde, 20 mGy doz alacak şekilde ışınlanmıştır. Dozimetrelerin birbirlerinden sapmalarını en aza indirmek ve en yakın şiddetteki dozimetreleri seçmek için benzer işlemler 3 kez tekrarlanmıştır. İlk olarak TLD'lerin lüminesans şiddetlerinin (okuma değerlerinin) aynı olması için her bir TLD'ye özgü düzeltme faktörleri element correction coefficient (ECC) bulunmuştur. Son olarak TLD'lerden elde edilen sayım değerinden, soğurulan radyasyon miktarına geçiş için kullanılan reader calibration factor (RCF) değerleri bulunarak kalibrasyon işlemi tamamlanmıştır.

2.5 Dozimetrik ölçüm yöntemleri

2.5.1 Giriş dozu (ESD) ölçümlerinden etkin dozun hesaplanması

Radyografik ışınlamalarda, cilt giriş dozu (Entrance Skin Dose, ESD) hastanın aldığı dozu belirlemede önemli bir faktördür. Tanısal radyoloji işlemlerinde radyografi başına hasta dozları en iyi şekilde ESD ile tanımlanır. ESD, hasta üzerine yönelen x-ışını demetinin merkezindeki cilt giriş dozunu temsil eder. İyonize radyasyon ile ışınlanan bölgedeki doku ve organlar ile doğrudan etkileşen ve saçılan ışın demetlerinin toplamıdır [17]. Hastanın cildinde ölçülen doz miktarı, daha derindeki dokulardan bir geri saçılım kesri içerecektir. Giriş dozuna bu etki, fantom ya da hasta olmadığında basit hava okumalarının içerisinde dahildir. RANDO fantom üzerinde göğüs bölgesine karşılık gelecek şekilde cilt üzerine yerleştirilen TLD'lerden okunan doz değerleri direkt olarak ESD'yi vermektedir. Bu nedenle herhangi bir geri saçılım faktörü uygulanmaz. Çalışmada, etkin doza geçiş için cilt giriş dozu (ESD) yöntemi kullanılmıştır. ESD değerlerinden, etkin doz (ED) değerlerine geçmek için dönüşüm katsayıları kullanılır. Göğüs bölgesi için kullanılan dönüşüm katsayıları Tablo 4'te ESD-ED dönüşüm faktörleri başlığı altında verilmiştir [18].

2.5.2 Göğüs bölgesi için organ dozlarının hesaplanması

Göğüs bölgesi için belirlenen kritik organlar akciğer, mide ve karaciğerdir. Göğüs bölgesi 10. Kesit ile 24. Kesit arasında yer almaktadır. RANDO fantom üzerinde her bir organ için belirtilen kesitlerdeki deliklere daha önceden yan yana üç adet TLD gelecek şekilde paketlenip numaralandırılan TLD'ler yerleştirilmiştir. Her TLD okumasından ayrı ayrı doz değerleri elde edilerek organın aldığı toplam doz eşitlik 2.1'de verildiği gibi hesaplanmıştır.

$$D = \sum F_i \times D_i \quad (2.1)$$

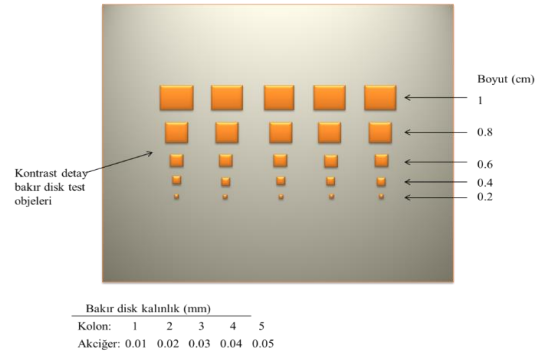
D=Organın aldığı toplam doz

F_i=İlgilenilen kesit için kütle ağırlık faktörü

D_i=Her bir kesit için o kesitte bulunan tüm TLD'lerden elde edilen doz değerlerinin ortalaması

2.6 Görüntü kalitesi ölçüm yöntemleri

Görüntü kalitesinin sayısal olarak değerlendirilmesinde göğüs bölgesine karşılık gelen 15 cm kalınlığındaki PMMA fantom kullanılmıştır. Fantom üzerine farklı boyutlarda ve farklı kalınlıklarda bakır levhalar yapıştırılmıştır (Şekil 3). Dedekte edilebilen en küçük ayrıntıya göre bir görünürlük indeksi (Visible Index, VI) değeri hesaplanmış ve düşük kontrast analizi yapılmıştır [11, 19].



Şekil 3. Görüntü kalitesi değerlendirmesi için hazırlanan PMMA fantomu [20]

Görüntü kalitesi değerlendirmesinin ilk aşamasında, klinik şartlarda farklı demet kalitelerinde RANDO fantom üzerinde akciğer görüntüleri alınarak yüzde kontrast (%C) değerleri (2) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

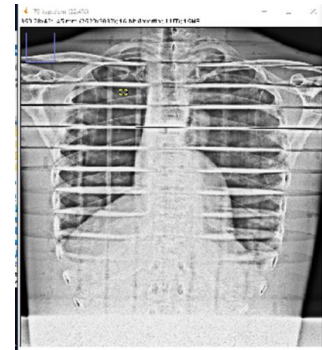
$$\%C = \frac{m_{(y,d)} - m_{(k)}}{m_{(y,d)}} \times 100 \quad (2)$$

Burada,

C= kontrast,

m_(y,d)= yumuşak dokudaki ortalama pixel değeri,

m_(k)= kemikteki ortalama pixel değeridir.



Şekil 4. Kontrast hesabı için alınan akciğer görüntüsü (görüntü 70 kVp, 10 mAs kullanılarak çekilmiştir)

Çalışmada yine görüntü kalitesinin bir göstergesi olarak farklı dedektör dozlarında ve farklı demet kalitelerinde görünürlük indeksi (Visible Index, VI), (3) nolu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

Görünürlük indeksi (Visible Index, VI), beş farklı detay (bakır) grubunun sayısı (N), referans görüntü ve ilgilenilen görüntüdeki görünür en küçük detay boyutunun eşik kalınlığının ortalamaları alınarak hesaplanmıştır [11, 19]. Görüntü kalitesi değerlendirilmesinin doğru şekilde yapılabilmesi ve hata payını en aza indirebilmek için ışınlama aynı parametrelerde ve aynı koşullarda artarda 4 kez tekrarlanmıştır.

$$VI = \frac{1}{N} \sum_{A=1}^N \frac{\text{Kalınlık (A)}_{\text{image}}}{\text{Kalınlık (A)}_{\text{referans}}} \quad (3)$$

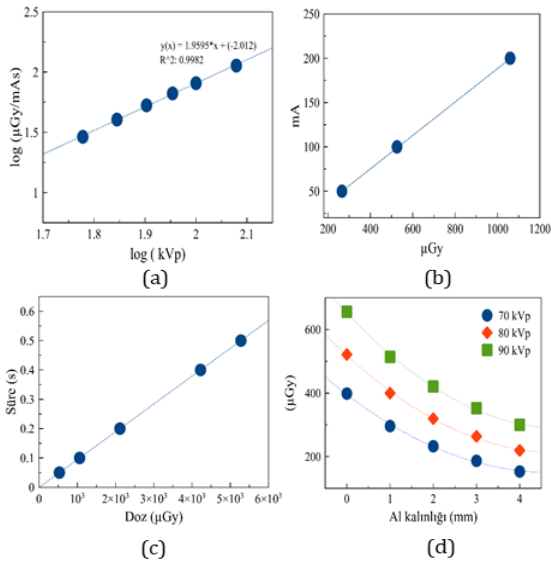
Referans görüntü verisi olarak klinik şartlarda kullanılan 120 kVp ve 2,5 µGy dedektör dozu seçilmiştir ve her bir kVp değerinde (70 kVp, 80 kVp, 90 kVp ve 100 kVp) fantom görüntüleri alınarak görünürlük indeksi (Visible Index, VI) değerinin sabit dedektör dozunda farklı tüp voltajlarında değişimi incelenmiştir.



Şekil 5. Görünürlük indeksi (Visible Index, VI) hesabı için PMMA fantom üzerinde elde edilen görüntüler

2.7. X-ışını sistemi kalite kontrol testleri

DeneySEL ölçümlere başlamadan önce kullanılan x-ışını cihazının tüp çıkışı kalite kontrol testleri yapılmıştır (Şekil 6). Elde edilen sonuçlar uluslararası raporlarda belirtilen kabul sınırları ile uyumludur [1, 17, 21].

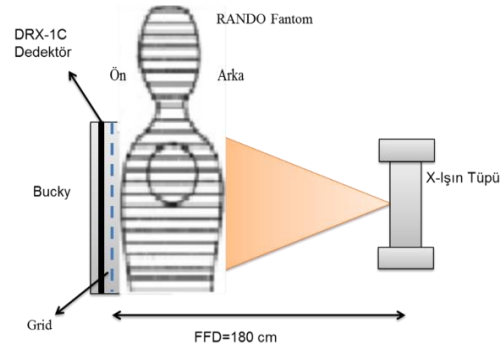


Şekil 6. Kalite kontrol kapsamında yapılan tüp çıkışı testleri; a) Tüp çıkışının tüp voltajı (kVp) ile değişimi, b) Tüp çıkışının tüp akımı (mA) ile değişimi, c) Tüp çıkışının ışınlama süresi ile değişimi, d) Al kalınlığı – ışınlama grafiği

2.8 Cilt giriş ve cilt çıkış şiddet değerlerinin bulunması

Cilt giriş ve çıkış ölçümü için, odak dedektör mesafesi (Focus-Detector Distance, FDD) 180 cm olacak şekilde RANDO fantom bucky önüne yerleştirilmiştir (Şekil 7). 3 adet TLD-100H, birbirine değmeyecek şekilde paketlenmiştir. RANDO fantomun cilt girişine ve cilt çıkışına, merkeze gelecek şekilde yerleştirilerek 80 kVp, 8 mAs olacak şekilde ışınlanmıştır.

İkinci aşamada ölçüm, aynı ışınlama koşullarında ve aynı ışınlama parametrelerinde TLD-100 dozimetreleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3'de verilmiştir.



Şekil 7. Çalışmada kullanılan ölçüm geometrisi

3. Bulgular ve Tartışma

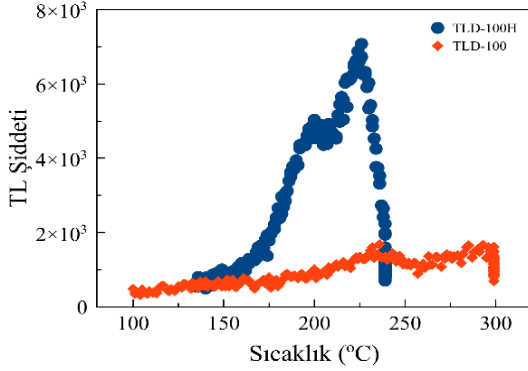
Çalışmanın ilk aşamasında, RANDO fantom üzerinde cilt girişine ve cilt çıkışına konumlandırılan TLD-100 ve TLD-100H dozimetrelerinden ölçümler alınmıştır. Elde edilen sonuçlar tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. TLD-100H ve TLD-100 dozimetreleri ile yapılan cilt giriş/cilt çıkış ölçümü

| TLD Yerleştirilen Bölge | Lif:Mg,Cu,P TLD-100H (nC) | Lif:Mg,Ti TLD-100 (nC) |
|-------------------------|---------------------------|------------------------|
| Cilt Giriş | 45,34±0,68 | 14,7±5,51 |
| Cilt Çıkış | 2,67±0,35 | 11,8±3,77 |

Her iki dozimetre de diagnostik enerji aralığında, aynı parametrelerde ışınlanmasına rağmen, TLD-100 ile gerçekleştirilen ölçümlerde, cildin girişinde ve çıkışında ölçülen değerler arasında anlamlı bir fark olmadığı görülmektedir. Cilt giriş ve cilt çıkış değerleri neredeyse aynıdır. Ancak TLD-100H dozimetreleri ile aynı işlemler tekrarlandığında, cilt giriş ve cilt çıkış arasında hata sınırları içerisinde anlamlı bir fark görülmüştür. Bu sonuç, iki dozimetre arasındaki hassasiyet farkını ortaya koymaktadır. İnsan vücudu farklı anatomik yapılara sahiptir. Vücut içerisinde doku ve organlar ile etkileşen x-ışınları, farklı diferansiyel azalıma sahiptir. Dolayısıyla radyasyon vücut içerisine nüfuz ettikten sonra, farklı doku ve organlar ile etkileşerek azalıma uğrar ve soğurulur. Bu nedenle cilt giriş dozu ile cilt çıkış dozu arasında fark olması beklenir. Şekil 8'de yer alan ışınma eğrileri incelendiğinde, TLD-100 ile yalnızca background

seviyelerinde (doz ile pik oluşmamış) bir ışımaya eğrisi elde edilmiştir. Ancak TLD-100H ile background seviyesinden farklı olarak, dozla ilişkili bir ışımaya eğrisi elde edilmiş ve doz değerlendirmesi yapılabilmektedir. Bu sonuç, TLD-100H dozimetrelerinin, TLD-100 dozimetrelerine göre diagnostik enerji aralığında ve düşük doz alanlarında, yüksek hassasiyetle cevap verdiğini ortaya koymuştur. Bu nedenle çalışmanın diğer kısımlarında TLD-100H dozimetreleri ile devam edilmiştir.



Şekil 8. TLD-100H ve TLD-100 dozimetrelerine ait cilt giriş ve cilt çıkış ölçümlerinden elde edilen ışımaya eğrileri (dozimetreler 120 kVp tüp gerilimi, 2 mAs tüp akımında ışınlanmıştır)

Sina vd. (2014) çalışmalarında, cilt giriş dozunun elde edilmesinde TLD-100H dozimetresinin kullanılabilirliğini doğrulamışlardır. TLD-100H ile elde edilen sonuçlar TLD-100 ile kıyaslanmıştır. Çalışmada, tüm TLD'ler standart prosedürlere (TLD-100H için 240°C'de 10 dakika, TLD-100 için 400°C'de 1 saat ardından 100°C'de 2 saat) göre tavlansmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, TLD-100H dozimetrelerinin TLD-100'e göre daha hassas olduğu (sinyal(nC)/doz) ve düşük doz aralıklarında daha etkili oldukları vurgulanmıştır. Düşük doz alanlarında yüksek doz hassasiyetinden dolayı TLD-100H dozimetreleri önerilmektedir [8].

Dong vd. (2002) yaptıkları çalışmada tanısal radyoloji aralığında TLD-100H ve MOSFET'in dozimetrik özelliklerini incelemişlerdir. TLD-100H dozimetreleri ışınlama öncesinde, tanısal radyoloji aralığında kalibre edilmiştir. Geleneksel tanı prosedürlerinde ortalama ESD 20 mGy'in altında olduğu için her iki dozimetre 20mGy ile ışınlanmıştır. Bizim çalışmamızda da kalibrasyon işlemi için kullanılan TLD'ler 20 mGy doz alacak şekilde ışınlanmıştır. ESD değerlerine ulaşmak için, bizim çalışmamızdan farklı olarak her iki dozimetre geri saçılım ortamını simule eden katı su fantomuna yerleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, kalibrasyon faktörlerinin TLD-100H dozimetrelerine uygulanmasının, özellikle düşük doz alanlarında çok önemli olduğu belirtilmiştir. Bizim çalışmamızda da kalibrasyon faktörleri elde edilen sonuçlara uygulanmıştır. Bu şekilde TLD hassasiyetinde oluşabilecek varyasyonların önüne geçilmiştir. Çalışmada, TLD-100H dozimetrelerinin 40-125 kVp aralığında yüksek hassasiyet ve düşük

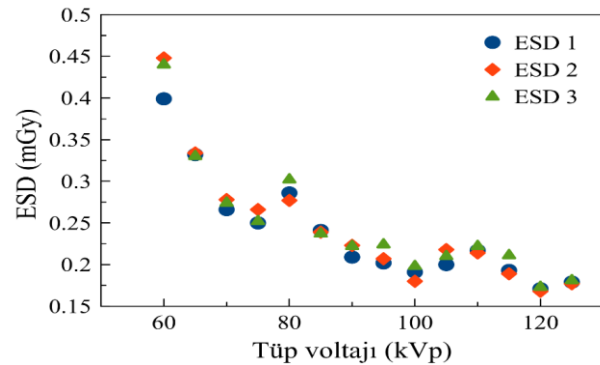
enerji bağımlılığı gibi avantajlara sahip olduğu vurgulanmıştır. Düşük doz alanlarında doğrusal yanıt vermeleri TLD'lerin kafatası, göğüs gibi tanısal işlemlerde kullanılmasını uygun hale getirmiştir [22].

Fernandez vd. (2016) yaptıkları çalışmada, CaSO₄:Dy ve TLD-100H disklerinin düşük doz aralığında termoluminesans özelliklerini incelemişlerdir. Hassasiyetin, kullanılan ışınlama parametrelerine göre ciddi derecede değişkenlik göstereceği düşünüldüğünden, elde edilen hassasiyet değerleriyle ilgili sonuçlar literatürle kıyaslanmamıştır. Sonuç olarak, TLD-100H ve CaSO₄:Dy'nin tanısal radyolojide kullanılan düşük doz aralığında, ölçümler için uygun olduğu düşünülmüştür ve iyonize radyasyonun kullanıldığı sağlık alanlarında kullanılmaları önerilmiştir [7].

3.1. Dozimetrik ölçüm sonuçları

3.1.1. Cilt giriş dozu (ESD) sonuçları

Ölçümler, sonuçların tekrarlanabilirliğini ve güvenilirliğini ölçmek için, TLD-100H dozimetreleri kullanılarak, aynı parametrelerde ve koşullarda 3 kez tekrarlanmıştır. TLD'ler, her 3 ölçümde de birbirine çok yakın değerlerde sonuç vermiştir. Bu, TLD'lerin ölçüm hassasiyetinin yüksek olduğu anlamı taşımaktadır. Şekil 9'a göre, artan tüp voltajı ile x-ışın demetinin giriciliği arttığından, cilt girişinde soğurulan düşük enerjili foton sayısı azalmaktadır. Bu nedenle 120 kVp de en düşük cilt giriş dozu elde edilmiştir.



Şekil 9. Cilt giriş dozlarının tüp voltajı (kVp) ile değişimi

3.1.2. ESD ölçümlerinden elde edilen etkin doz sonuçları

Çalışmada kullanılan kVp aralığı (70 kVp-120 kVp) için etkin doz değerleri 0,027 mSv ile 0,028 mSv arasında değişim göstermiştir. Ölçümler klinik koşullar esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle 2,5 µGy sabit dedektör dozunda ölçümler alınmıştır. Tüp voltajı artarken, mAs değerleri azaltılmıştır. Böylece kVp ile mAs'ın birbirini dengelemesi sağlanmıştır. Etkin doz, bütün kVp değerlerinde mümkün olduğunca aynı tutulmaya çalışılmıştır. mAs

Tablo 4. ESD yöntemi ile elde edilen etkin dozun tüp voltajı ile değişimi

| Tüp Voltajı (kVp) | Tüp Akımı (mA)x Işınlama Süresi (s)mAs | Giriş Dozu ESD (mGy) | *ESD-ED Dönüşüm Faktörleri [12] | Etkin Doz ED (mSv) | Eff.Dose Programı (ED) (mSv) | %Sapma |
|-------------------|----------------------------------------|----------------------|---------------------------------|--------------------|------------------------------|--------|
| 70 | 10,0 | 0,273±0,006 | 0,100 | 0,027 | 0,030 | %10 |
| 80 | 8,0 | 0,288±0,012 | 0,115 | 0,033 | 0,040 | %17 |
| 90 | 5,0 | 0,218±0,008 | 0,128 | 0,028 | 0,030 | %7 |
| 100 | 3,2 | 0,190±0,009 | 0,142 | 0,027 | 0,030 | %10 |
| 120 | 2,0 | 0,171±0,003 | 0,163 | 0,028 | 0,030 | %7 |

değerleri, cihazın izin verdiği belirli mAs aralıklarında ayarlanabildiğinden, tüm kVp'lerde birebir aynı etkin doz elde edilememiştir. Sabit dedektör dozunda, etkin doz değerlerinde gözle görülen bir fark olmamalıdır. Dedektör dozu, her bir kVp değerinde sabit tutulduğundan (2,5 µGy) ve mAs değerleri etkin doz aynı kalacak şekilde seçildiğinden, etkin doz değerlerinin birbirine olabildiğince yakın çıkması beklenir. Tablo 4'te elde edilen bulgular bunu desteklemektedir.

Tinberg ve Sjöström (2003) farklı görüntü plakaları kullanarak göğüs ve pelvis incelemeleri için etkin doz başına düşen en iyi klinik görüntü kalitesini veren optimum tüp voltajını araştırmışlardır. Çalışmada 7 mm Al filtre kullanılmıştır. Etkin doz, ilgili dönüşüm faktörleri ile DAP (Dose Area Product)'dan hesaplanmıştır. Bu çalışmada etkin doz, ilgili dönüşüm faktörleri kullanılarak ESD yöntemi ile hesaplanmıştır. En düşük tüp voltajında (70 kVp, 32 mAs) elde edilen etkin doz (ED) değeri ile en yüksek tüp voltajında (125 kVp, 6,3 mAs) elde edilen etkin doz değeri 18,9 µSv ile 20,6 µSv aralığında değişim göstermiştir. Bizim çalışmamızda olduğu gibi seçilen mAs değeri aralıklarına göre ED değeri ufak farklılıklar göstermiştir. Aynı zamanda yapılan çalışmada elde edilen ED değeri tüm kVp'lerde ortalama 19,4 µSv bulunmuştur. Bizim çalışmamızda ED değerleri ortalama 28,6 µSv 'dir. Aradaki bu farkın sebebi, yapılan çalışmada 7 mm Al ek filtre kullanılmasından ve dedektör dozlarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışmada her iki bölge için de azalan kVp ile sabit bir etkin doz seviyesinde görüntü kalitesinin arttığı bulunmuştur [4].

3.1.3. Organ dozu aracılığı ile etkin dozun hesaplanması

Eşdeğer doz, her bir organ dozunun radyasyon ağırlık faktörü ile çarpılması ile hesaplanmıştır [23]. Farklı tüp voltajlarında elde edilen eşdeğer doz değerleri Tablo 5'te gösterilmiştir.

Akciğer için yapılan doz hesapları en düşük (70 kVp) ve en yüksek (120 kVp) tüp voltajlarında 0,0126 mSv ile 0,0089 mSv aralığında değişim göstermiştir. Organ dozlarının akciğer bölgesinde birbirinden farklılık göstermesi beklenen bir sonuçtur. Çünkü akciğerler havadan oluşmaktadır. Artan kVp ile demet giriciliği artmaktadır. Dolayısıyla bu, soğurulan dozun azalmasına sebep olmaktadır. Karaciğer bölgesinde

elde edilen eşdeğer doz değerleri en düşük tüp voltajında (70 kVp) 0,0028 mSv ve en yüksek tüp voltajında (120 kVp) 0,0022 mSv olarak bulunmuştur. Mide bölgesinde elde edilen eşdeğer doz değerleri ise en düşük ve en yüksek tüp voltajlarında 0,0049 mSv ile 0,0048 mSv arasında değişim göstermiştir. Karaciğer ve mide bölgelerinde belirgin bir artış azalış yoktur. Bunun sebebi olarak akciğere göre daha yoğun olmaları düşünülmektedir.

Tablo 5. Hesaplanan eşdeğer doz değerleri

| Tüp Voltajı (kVp) | Eşdeğer Doz (mSv) | | |
|-------------------|-------------------|-----------|--------|
| | Akciğer | Karaciğer | Mide |
| 70 | 0,0126 | 0,0028 | 0,0049 |
| 80 | 0,0126 | 0,0025 | 0,0046 |
| 90 | 0,0098 | 0,0016 | 0,0056 |
| 100 | 0,0091 | 0,0024 | 0,0042 |
| 120 | 0,0089 | 0,0022 | 0,0048 |

Tablo 6'daki sonuçlara göre, organ dozlarından elde edilen etkin doz değerleri, ESD yöntemiyle elde edilen etkin doz değerlerine göre daha düşük çıkmıştır. Bunun sebebi çalışmada, göğüs bölgesinde 3 kritik organın hesaba katılmış olmasıdır.

Tablo 6. Organ dozlarından hesaplanan etkin doz (ED) değerleri

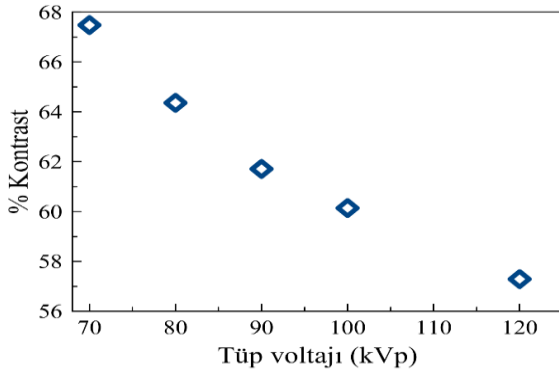
| Tüp Voltajı (kVp) | ED (mSv) |
|-------------------|----------|
| 70 | 0,0200 |
| 80 | 0,0197 |
| 90 | 0,0170 |
| 100 | 0,0157 |
| 120 | 0,0159 |

3.2. Görüntü kalitesi ölçüm sonuçları

Akciğer incelemelerinde yüksek kVp tekniği kullanılmaktadır. Göğüs bölgesi hareketli organlardan oluştuğundan, yüksek kVp kullanımı ile ışınlama süresi azaltılabilmektedir. Böylece hareket nedeniyle oluşabilecek görüntü kusurları engellenmiş olmaktadır. 120-140 kVp mertebesindeki tüp voltajlarında, kaburgaların kontrastı azalmaktadır. Bu akciğer alanı altında kalan yumuşak doku yapılarının değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır [1]. Ancak geniş dinamik aralık sunan dijital dedektörlerde düşük tüp voltajlarında iyi kalitede görüntü elde edilebilmektedir. Dünyada, akciğer incelemelerinin düşük demet kalitelerinde yapılabileceğine dair çalışmalar mevcuttur [3, 4, 19].

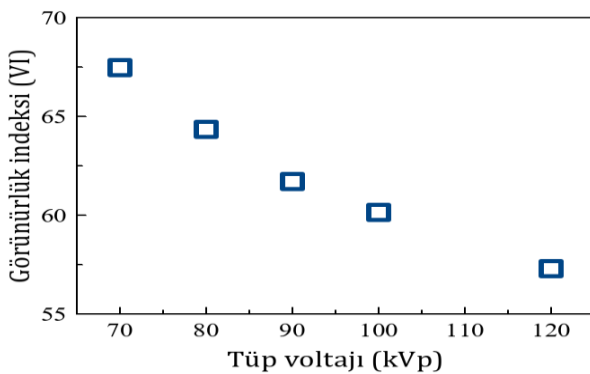
Şekil 10'a göre, artan tüp voltajı ile görüntü kontrastı düşmüştür. Bu sonuç, dijital radyografide, genel

görüntü kalitesinin ve anatomik yapıların değerlendirilmesinde, düşük tüp voltajı tekniğinin kullanımının, daha üstün bir kontrast sağladığını göstermektedir. Buna bağlı olarak düşük tüp voltajı ile görüntü kalitesinin arttığı görülmüştür. Düşük kVp kullanımı, dokularda saçılımın azalmasına ve soğurulmanın artmasına neden olur. Bu durum klinik görüntü kalitesinin iyileşmesine olanak sağlamıştır. Moore ve arkadaşları (2013) klinik göğüs incelemelerinde görüntü kalitesini 50 ile 120 kVp aralığında değerlendirmişlerdir. mAs değerleri yaklaşık olarak 0,011 mSv etkin doz üretecek şekilde ayarlanmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar, bizim sonuçlarımıza paraleldir. Düşük tüp voltajlarının eşleştirilmiş etkin doz için üstün görüntü kalitesi sağladığı vurgulanmıştır [3].



Şekil 10. Kontrastın farklı tüp voltajları ile değişimi

Şekil 11'den elde edilen sonuca göre, görünen en küçük detay boyutuna göre yapılan hesaplamalarda, demet kalitesi arttıkça daha az boyutun seçilebildiği gözlemlenmiştir. Görünürlük indeksi (Visible Index, VI) değeri, artan tüp voltajı ile azalmıştır. Bu, azalan tüp voltajlarında görüntü kalitesinin iyileştiği anlamı taşımaktadır.



Şekil 11. Görünürlük indeksi (Visible Index, VI) değerlerinin sabit 2,5 µGy dedektör dozunda tüp voltajı ile değişim

Tablo 7'ye göre, artan etkin doz ile görünürlük indeksi (Visible Index, VI) değerinde artış olduğu görülmüştür. Pascoal ve arkadaşlarının (2005) çalışmalarında, geometrik göğüs fantomu kullanılmıştır. Referans görüntü verisi olarak tüm görüntüleme sistemlerinde 125 kVp ve 4 µGy dedektör dozu belirlenmiştir. 2 ve 8 µGy dedektör

dozlarında görüntü kalitesi değişimi incelenmiştir. Bütün sistemlerde, tüm dedektör dozlarında ve ESD ölçümlerinden elde edilen ED değerleri için bir VI görünürlük indeksi hesaplanmıştır. Sonuçlar, tüm sistemlerde ED ile görünürlük indeksinde sürekli bir artış olduğunu vurgulamıştır [19]. Elde edilen sonuçlar, bu çalışmayla uyumludur.

Tablo 7. Görünürlük indeksi (Visible Index, VI) değerlerinin dedektör dozu ile değişimi

| Tüp Voltajı (kVp) | VI _(5µGy) | VI _(10µGy) | VI _(15µGy) |
|-------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 70 | 0,066 | 0,067 | 0,068 |
| 80 | 0,063 | 0,065 | 0,067 |
| 90 | 0,060 | 0,061 | 0,063 |
| 100 | 0,053 | 0,056 | 0,058 |
| 120 | 0,050 | 0,056 | 0,060 |

4. Sonuç

Çalışmada, tanısal radyolojide yaygın olarak yapılan göğüs incelemelerinde, farklı demet kalitelerinin görüntü kalitesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Aynı zamanda göğüs incelemeleri esnasında hastanın aldığı cilt dozu, etkin doz ve göğüs bölgesi için kritik organ dozları hesaplanmıştır.

Tanısal radyoloji, radyoterapi, nükleer tıp gibi medikal sahalarda, hastaların ve personelin maruz kaldığı radyasyon miktarını ölçmede yaygın olarak kullanılan TLD-100 dozimetrelerine ek olarak TLD-100H dozimetreleri kullanılmış ve her iki dozimetreden elde edilen deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Bu amaçla, uygun okuma prosedürüne göre kalibre edilen TLD'ler rando fantom üzerine yerleştirilerek ESD yöntemi ile cilt giriş ve cilt çıkış dozu hesaplanmıştır. TLD-100 ve TLD-100H dozimetrelerinden elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, diagnostik enerji aralığında TLD-100H dozimetrelerinin hassasiyetinin yüksek olduğunu ve düşük doz aralığında daha etkin olduklarını ortaya koymuştur. Literatürde, dijital görüntüleme, TLD-100H ile yapılmış çalışmalar mevcuttur fakat sınırlıdır. Bu çalışma, TLD-100H dozimetrelerinin düşük doz seviyelerinin bulunduğu alanlarda kullanımının yaygınlaştırılmasına katkı sağlamıştır.

Diğer çalışmaların çıktılarına paralel olarak bu çalışmada da, etkin doz korunurken azalan tüp voltajı ile görüntü kontrastının arttığı görülmüştür. Aynı zamanda referans görüntü verilerine (120 kVp, 2,5 µGy dedektör dozu) göre hesaplanan görünürlük indeksi (Visible Index, VI) değeri, azalan tüp voltajı ile sürekli bir artış göstermiştir. Bu sonuç, göğüs incelemeleri için azalan tüp voltajının görüntü kalitesini iyileştirdiği anlamı taşımaktadır. Ayrıca bu çalışmada, diğer çalışmalardan farklı olarak görünürlük indeksi (Visible Index, VI) değerinin farklı dedektör dozları ile değişimi de incelenmiştir. Dedektör dozu arttıkça etkin dozun arttığı ve buna

bağlı olarak görünürlük indeksi (Visible Index, VI) değerinin arttığı gözlemlenmiştir.

Bu çalışmanın ileri uygulamaları olarak farklı demet kaliteleri, farklı filtreler, değişen dedektör dozları, TLD-100H'ların farklı diagnostik enerjilere göre davranışları araştırılabilir. Ayrıca mamografi, floroskopi gibi farklı çalışmalarda test edilebilir. Bulgular tartışılan literatürle dozimetrik ölçüm sonuçları yönünden uyum göstermektedir ve Termoluminesans dozimetrelerin bu tür çalışmalarda doz ölçmek için kullanımının önemi vurgulanmaktadır.

Teşekkür

Çalışmanın görüntüleme kısmında kullanılan deneysel sistemlerin kurulmasındaki desteklerinden dolayı Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Öğretim Görevlisi Dr. Asena Yalçın'a teşekkür ederiz. Bu çalışma birinci sıradaki yazarın yüksek lisans tezi kapsamında üretilmiştir

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] IPEM, 2003. Measurement of the performance characteristics of diagnostic X-ray system used in medicine, Part 3, Computed tomography scanners, 2nd edition. Institution of Physics and Engineering in Medicine, New York, Report No:32.
- [2] Bacher, K. 2006. Evaluation of image quality and patient radiation dose in digital radiology. Doctoral thesis. Ghent University, p.140, Belgium.
- [3] Moore, C.S., Wood, T.J., Beavis, A.W., Saunderson, J.R. 2013. Correlation of the clinical and physical image quality in chest radiography for average adults with a computed radiography imaging system. British Journal of Radiology, 86, 0077.
- [4] Tinberg, A., Sjöström, D. 2003. Search for optimal tube voltage for image plate radiography. Conference Paper in Proceedings of SPIE- The International Society for Optical Engineering.
- [5] Uffmann, M., Neitzel, U., Prokop, M., Kabalan, N., Weber, M., Herold, C.J. 2005. Flat-panel-detector chest radiography: effect of tube voltage on image quality. Radiology, 235;642-650.
- [6] Yavuz, D. 2020. Dijital radyografideki göğüs incelemelerinde farklı Tüp voltajının tüm vücut dozu ve görüntü kalitesine etkisinin araştırılması.

Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü. Ankara.

- [7] Fernandez, S., Garcia-Salcedo, R., Mendoza, J.G., Sanchez-Guzman, D., Rodriguez, G.R., Gaona, E., Montalvo, T.R. 2016. Thermoluminescent characteristics of LiF:Mg,Cu,P and CaSO₄:Dy for low dose measurement. Applied Radiation and Isotopes, 111, 50-55.
- [8] Sina, S., Zeinali, B., Karimipourfard, R.M., Lotfalizadeh, F., Sadeghi, M., Zamani, E., Zehtabian, M., Faghihi, R. 2014. Comparison of the response of TLD-100 and TLD-100H dosimeters in diagnostic radiology. World Academy of Science Engineering and Technology Biomedical and Biological Engineering, Vol: 1, No:9.
- [9] ICRP, 1975. International commission on radiological protection. Report the task group on Reference man. Oxford: Pergamon Press. Publication No:23.
- [10] Bacher K, Smeets P, Vereecken L, Hauwere AD, Duyck P, De Man R, Verstraete K, Thierens H. 2005. Image quality and radiation dose on digital chest imaging: Comparison of amorphous silicon and amorphous selenium flat-panel system. American Journal of Roentgenology, 187, 630-637.
- [11] Honey, I.D., MacKenzie, A., Evans, D.S. 2005. Investigation of optimum energies for chest imaging using film-screen and computed radiography. The British Journal of Radiology, 78, 422-427.
- [12] Yalçın, A., Olğar, T. 2018. Characterizing the digital radiography system in terms of effective detective quantum efficiency and CDRAD measurement. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 896, 113-121.
- [13] Bor, D., Guven, A., Yusuf, A.R., Birgul, O. Yuksel, S., Yalçın, A., Marshall, N., Olgar, T. 2019. A modified formulation of eDQE for digital radiographic imaging. Radiation Physics and Chemistry, 156, 6-14.
- [14] Modal 3500 Manuel TLD Reader with WinREMS™. 2005. Operator's Manuel. Publication No: 3500-W-0-0805-005.
- [15] McKeever, S.W.S., Moscovitch, M., Townsend, P.D. 1995. Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses. Nuclear Technology Publishing. England.
- [16] Lucas, P.A., Aubineau-Laniece, I., Lourenco, V., Vermesse, D., Cutarella, D. 2014. Using LiF:Mg,Cu,P TLDs to estimate the absorbed dose to water in liquid water around an ¹⁹²Ir brachytherapy source. Medical Physics American

- Association of Physicist in Medicine, 41, pp.011711.
- [17] European Commission Radiation Protection 1997. Criteria for Acceptability of Radiological (Including Radiotherapy) and Nuclear Medicine Installations, European Commission Radiation Protection, Luxembourg. No:91.
- [18] Lima, F.R.A., Kramer,R., Vieira, J.W.,Khoury, H.J. 2004. Effective dose conversion coefficients for X-ray radiographs of the chest and the abdomen. International Joint Meeting Cabcun 2004 LAS/ANS-SNM-SMSR Annual Meeting and XXII SMSR Annual Meeting, July 11-14, Mexico.
- [19] Pascoal, A., Lawinski, C.P., Mackenzie, A., Tabakov, S., Lewis, C.A. 2005. Chest radiography: A comparison of image quality and effective dose using for digital system. Radiation Protection Dosimetry. 114, 273-277.
- [20] Mah, E., Samai, E., Peck, D.J. 2001. Evaluation of a quality control phantom for digital chest radiography. Journal of Applied Clinical Medical Physics, 2(2), 90-101.
- [21] AAPM, 2002. Quality control in diagnostic radiology, American association of physicists in medicine. United States of America, Report No.74.
- [22] Dong, S.L., Chu, T.C., Lan, G.y., Wu, T.H., Lin, Y.C., Lee, J.S. 2002. Characterization of high -sensitiviy metal oxide semiconductor field effect transistor dosimeters system and LiF:Mg,Cu,P thermoluminescence dosimeters for use in diagnostic radiology. Applied Radiation and Isotopes, 57, 883-891.
- [23] ICRP, 2007. International Commission on Radiological Protection. Publication 103. The Recommendations of international Commission on Radiological Protection.

Pirina Katkısının Bitümlü Kaplamaların Nem Direncine Etkisi

Tacettin GEÇKİL¹, Ceren Beyza İNCE^{*1}, Semih İSSİ¹

¹İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 44280, Malatya, Türkiye

(Alınış / Received: 20.01.2021, Kabul / Accepted: 07.09.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Bitüm,
Pirina,
Modifiye Karışım,
Marshall Stabilitesi,
Nem Direnci.

Özet: Bu çalışmada, pirina katkısının yol kaplamalarının nem direnci üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, saf B 160/220 penetrasyon sınıfı bitüme ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 oranlarında pirina ilave edilerek modifiye bitümler elde edilmiştir. Bitümlü bağlayıcıların karakteristik özellikleri penetrasyon, yumuşama noktası, duktilite ve dönel viskozimetre (RV) testleri ile belirlenmiştir. Daha sonra, karışım tasarımı için agrega ve saf bitüm kullanılarak Marshall yöntemine göre karışımın optimum bitüm içeriği (OBİ) belirlenmiştir. Bu OBİ oranı sabit tutularak saf ve modifiye bitümler ile sıcak karışım numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan saf ve pirina katkılı karışım numuneleri Marshall stabilitesi, kalıcı Marshall stabilitesi (RMS) ve endirekt çekme mukavemeti (ITS) deneylerine maruz bırakılmıştır. Bitümlerin test sonuçlarına göre pirina katkısı ile modifiye bağlayıcıların kıvamında sertleşme meydana geldiği ve bitüm sınıfının B 100/150 olarak değiştiği görülmüştür. Karışım sonuçlarına göre, özellikle %15 pirina katkısının karışımların Marshall stabilitesi, RMS ve endirekt çekme mukavemeti oranı (ITSR) değerlerinin artış göstermesi sebebiyle yol kaplamalarının nem direncini arttırdığı görülmüştür.

The Effect of Pirina Additive on Moisture Resistance of Bituminous Pavements

Keywords

Bitumen,
Pirina,
Modified Mixture,
Marshall Stability,
Moisture Resistance.

Abstract: In this study, the effect of pirina additive on the moisture resistance of road pavements was investigated. For this purpose, modified bitumen was obtained by adding 5, 10, 15 and 20% pirina by weight to pure B 160/220 penetration class bitumen. Characteristic properties of bituminous binders were determined by penetration, softening point, ductility and rotational viscometry (RV) tests. Then, the optimum bitumen content (OBC) of the mixture was determined according to Marshall method by using aggregate and pure bitumen for the mixture design. By keeping this OBC rate constant, samples of hot mixes were prepared with pure and modified bitumens. The prepared pure and pirina additive mixture samples were subjected to Marshall stability, retained Marshall stability (RMS) and indirect tensile strength (ITS) tests. According to the test results of the bitumens, it was observed that the consistency of modified binders was hardened with the addition of pirina and the bitumen class changed to B 100/150. According to the results of the mixture, it was observed that especially 15% pirina additive increased the moisture resistance of road pavements due to the increase in Marshall stability, RMS and indirect tensile strength ratio (ITSR) of the mixtures.

1. Giriş

Bitümlü sıcak karışımlar (BSK), ağırlıkça %93-95 oranındaki agreganın yine ağırlıkça %5-7 oranındaki bitüm ile belirli bir sıcaklıkta karıştırılmasıyla elde edilmektedir. Sıcak karışım içerisinde fazla miktarda bulunan agrega; karışımın stabilitesini ve içsel sürtünme direncini sağlarken, bitüm ise agrega

tanelerini birbirine bağlayarak ağır trafik yüklerine maruz kalan kaplamanın ayrışmasını önlemektedir [1,2,3].

BSK kaplamalarda, hizmet ömrü içerisinde trafik yükü ve şiddeti, sıcaklık ve yağış gibi çevresel faktörlerden kaynaklanan birçok bozulma meydana gelmektedir. Kalıcı deformasyon, düşük sıcaklık çatlağı ve yorulma

*İlgili yazar: c.beyzaince@gmail.com

çatlakları gibi bozulmalar ağır trafik yükleri, yetersiz sıkışma, bitümün kıvamı ve sıcaklığa duyarlılığı, fazla yük tekrarı ve kaplama tabakalarının yetersiz kalınlığı sebebiyle meydana gelmektedir [3,4]. Bu bozulmaların dışında BSK kaplamalarda su veya nem sebebiyle bitüm-agrega arasındaki adezyon bağının zayıflaması, kohezyon kaybı ve bitümün özelliklerinin değişmesi sonucunda sudan kaynaklı bozulmalar da sıklıkla meydana gelmektedir [4]. Bu sebeple kaplamanın performansı, kohezyon ve adezyon ile doğrudan ilgilidir. Nem sebebiyle bitüm ile agreganın arasındaki bağın zayıflaması adezyon kabından kaynaklanmaktadır. Kohezyon kaybı ise asfalt betonunun yumuşamasından meydana gelmektedir. Kısacası BSK kaplamalarda nem hasarı deformasyonları adezyon ve kohezyon kaybından kaynaklanmaktadır [5]. Yol kaplamalarında suyun varlığı, bitüm ile agreganın arasındaki adezyon bağını zayıflatır ve bitümün yapısını değiştirerek kohezyonunu olumsuz etkiler. Bitüm ile agreganın arasındaki adezyonun zayıflaması ve bitümün yapısındaki değişim, sıcak karışımın karakteristik özelliklerini değiştirerek kaplamanın bozulmasına yol açmaktadır [4]. Günümüzde BSK kaplamalarda nemden kaynaklanan hasarları en aza indirmek amacıyla başta hidrate kireç olmak üzere, çeşitli soyulma önleyici katkıları, polimerler ve uçucu kül katkıları kullanılmaktadır [4,6]. Bu konuda yapılan çalışmalar incelendiğinde BSK'ya kireç eklenmesiyle agreganın ve bitüm arasındaki yapışma kuvvetinin ve yorulma dayanımının arttığı, tekerlek izi oluşumunun ise azaldığı görülmüştür. [6-8]. Ayrıca, yol kaplamalarının nem direnci üzerinde birçok polimerin de iyileştirici bir etki gösterdiği belirlenmiştir [9-13].

Bu çalışmada ise, tarımsal bir atık olan ve çevresel kirliliğe sebebiyet veren pirina'nın yol kaplamalarının nem direncine etkisi araştırılmıştır.

Pirina, tarımsal bir ürün olan zeytinden, zeytinyağı üretimi aşamasının sonunda oluşan bir yan üründür. Yapısı itibarıyla selülozik olan pirina çekirdek, kabuk ve posadan meydana gelmektedir [14,15]. Ülkemizde, yıllık olarak yaklaşık 1.350.000 ton zeytinyağı üretimi yapılmakta olup bu üretimden yaklaşık %35-45 kadar pirina elde edilmektedir. Belirlenen oranlara göre hesaplamalar yapıldığında yıllık takriben 472.500-540.000 ton pirina elde edilmektedir. Elde edilen pirina'nın çok az bir kısmı kışın hayvan yeminin zor bulunması sebebiyle kullanılsa da, büyük çoğunluğu değerlendirilmemekte ve atık olarak çevreye zarar vermektedir [14-16].

Tablo 1. Saf B 160/220 bitümün fiziksel özellikleri

| Deney | Standart | Limit | Sonuç |
|-------------------------------------|------------|-----------|-------|
| Penetrasyon (0.1mm) | ASTM D5 | 160-220 | 163 |
| Yumuşama noktası (°C) | ASTM D36 | 35-43 | 41,6 |
| Düktilite (cm) | ASTM D113 | min. 100 | >100 |
| Parlama noktası (°C) | ASTM D92 | min. 230 | 244 |
| Özgül ağırlık (gr/cm ³) | ASTM D70 | 1,0-1,1 | 1,038 |
| Penetrasyon indeksi (PI) | - | - | -0,27 |
| Kütle kaybı | ASTM D2872 | maks. 1,0 | 0,47 |

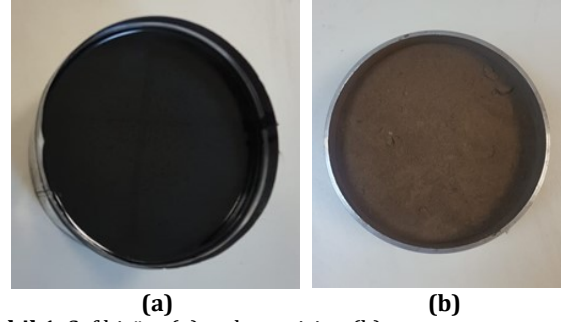
Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde pirina katkısının çoğunlukla kimya, gıda ve ziraat mühendisleri tarafından araştırıldığı görülmüştür [17-19]. Karayolu mühendisliğinde yapılan yegâne çalışmada ise bu malzemenin yanmış hali bitüm modifikasyonunda kullanılmış ve yanmış pirinin bitümün sertleşmesinde etkili olduğu ve sıcak karışımların nem direnci üzerinde olumlu bir etki gösterdiği görülmüştür [20].

Bu çalışmada, ham pirina katkısının yol kaplamalarının nem direncine olan etkisi, Marshall stabilitesi, kalıcı Marshall stabilitesi (RMS) ve endirekt çekme dayanımı (ITS) deneyleri yardımı ile belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Çalışmada modifikasyon için saf B 160/220 penetrasyon sınıfı bitüm (Şekil 1a) ve katkı olarak ham pirina (Şekil 1b) kullanılmıştır.

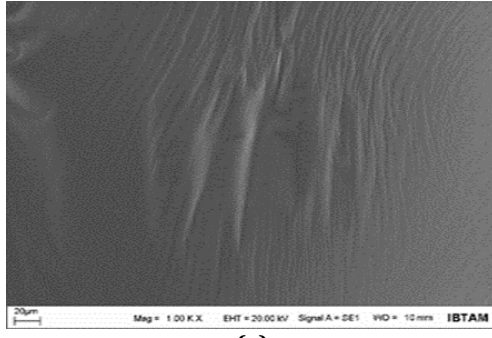


Şekil 1. Saf bitüm (a) ve ham pirina (b)

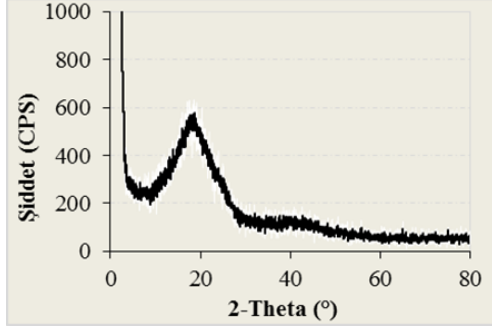
Karayolları 8. Bölge Müdürlüğü asfalt plantinden alınan saf bitümün fiziksel özellikleri Tablo 1'de, SEM görüntüsü ve XRD deseni Şekil 2'de verilmiştir.

Şekil 2a'da incelendiğinde, saf bitümün tek fazlı ve homojen bir yapıda olduğu, yüzeysel yapısında hafif büzülmeler olduğu görülmektedir. Şekil 2b'de XRD deseni incelendiğinde ise, $2\theta \cong 20^\circ$ civarında kristalin yapının olduğu, $2\theta \cong 40^\circ$ civarında ise kısmen küçük bir amorf yapının mevcut olup, malzemenin genel olarak makromoleküler iki yapıdan oluştuğu ve klasik karakteristik bitüm özellikleri taşıdığı görülmektedir.

Modifikasyonda katkı olarak kullanılan ham pirina, Kahramanmaraş zeytin fabrikasından temin edilmiş ve genel özellikleri Tablo 2'de, SEM görüntüsü ve XRD deseni ise Şekil 3'de verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 2. Saf bitümlüğün SEM görüntüsü (a) ve XRD deseni (b)

Tablo 2. Pirina'nın genel özellikleri

| Özellik | Sonuç |
|--------------------------------|--------------------------|
| Form | Ultra ince amorf toz |
| Koku | Kokusuz |
| Çözünürlük (suda) | Çözünmez/Hafifçe çözünür |
| Çözünürlük (organik çözücü) | Çözünmez/Az çözünür |
| Yoğunluk (gr/cm ³) | 1,9 |

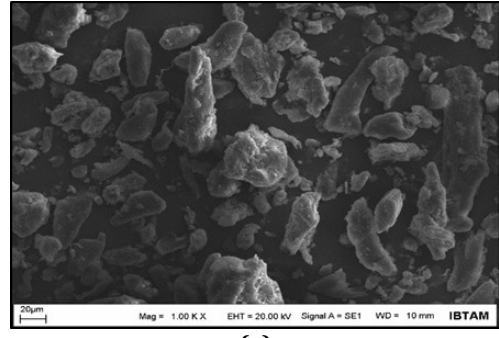
Şekil 3a'da, ham pirina'nın SEM görüntüsü incelendiğinde, genel olarak yapının homojen ve farklı tane boyutlarından oluştuğu ayrıca gözenekli bir yapıya sahip olmadığı görülmektedir. Şekil 3b'de pirina katkısının XRD deseni incelendiğinde ise malzemenin yarı kristalin, kristalin ve amorf olmak üzere üç farklı makromoleküler yapıdan oluştuğu görülmektedir.

BSK tasarımı için kullanılan agrega, Karayolları 8. Bölge Müdürlüğüne ait Malatya'daki bir malzeme ocağından temin edilmiştir. Kırmataş kalker agregasının fiziksel özellikleri Tablo 3'de, gradasyonu ise Tablo 4'de verilmiştir.

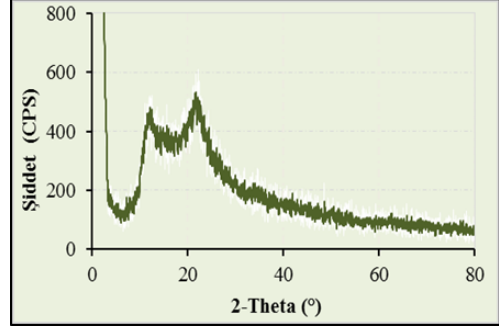
2.2. Metot

2.2.1. Modifiye Bitümlerin Hazırlanması

Çalışmada ilk olarak, modifiye bağlayıcılar elde etmek için saf bitümlü bağlayıcı 150 °C sıcaklıkta ısıtıldı. Daha sonra bitüme ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 oranlarında pirina eklenerek, 1000 rpm hızında 60 dakika boyunca aynı sıcaklıkta karıştırma işlemi yapıldı ve modifiye bitümler hazırlandı. Elde edilen bitümlerin fiziksel karakteristikleri penetrasyon, yumuşama noktası ve düktilite testleriyle; yüksek sıcaklıklardaki işlenebilirlik özellikleri ise RV deneyi ile belirlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3. Ham pirinanın SEM görüntüsü (a) ve XRD deseni (b)

Çalışmada, saf (katkısız) ve pirina katkılı bitümler sırasıyla B, B+%5P, B+%10P, B+%15P ve B+%20P olarak kodlanmıştır.

Saf ve pirina modifiyeli bitümlerin fiziksel özellikleri ASTM D5, ASTM D36 ve ASTM D113 standartlarına göre sırasıyla penetrasyon, yumuşama noktası ve düktilite deneyleri belirlenerek elde edilen sonuçlar Tablo 5'de verilmiştir. Ayrıca, bütün bağlayıcılar Brookfield Dönel Viskozimetre (RV) deneyine tabi tutularak ASTM D 4402 standardına göre yüksek sıcaklıklardaki akışkanlık özellikleri belirlenmiştir. Deney sonucunda elde edilen viskozite değerleri yardımı ile bağlayıcıların viskozite-sıcaklık grafiği (Şekil 4) çizilerek karıştırma ve sıkıştırma sıcaklık aralıkları tespit edilmiştir. İlave olarak, bağlayıcıların plentteki karıştırma ve yoldaki sıkıştırma sıcaklıkları belirlenerek tüm sonuçlar aynı tabloda verilmiştir.

Tablo 5 incelendiğinde, %15 pirina oranına kadar modifiye bitümlerin penetrasyon ve düktilite değerlerinde azalma, yumuşama noktası değerlerinde ise artış meydana geldiği, bu oranı takiben penetrasyon ve düktilite değerleri artmış, yumuşama noktası değerleri ise azalma göstermiştir. Bu sonuçlar, bitümlerin kıvamı üzerinde pirina katkısının önemli bir etkiye sahip olduğunu ve kıvamdaki bu sertleşmenin sonucu olarak bitümlerin karıştırma ve sıkıştırma sıcaklıklarının da saf bitüme kıyasla artış gösterdiği görülmüştür. Bu orandan sonra bitümlüğün sertleşmesinde meydana gelen azalmanın, pirinanın özgül ağırlığının bitümlüğün özgül ağırlığından fazla olması sebebiyle yüksek sıcaklık etkisiyle bitümlüğün içerisinde bir kısmının çökmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 3. Agreganın fiziksel özellikleri

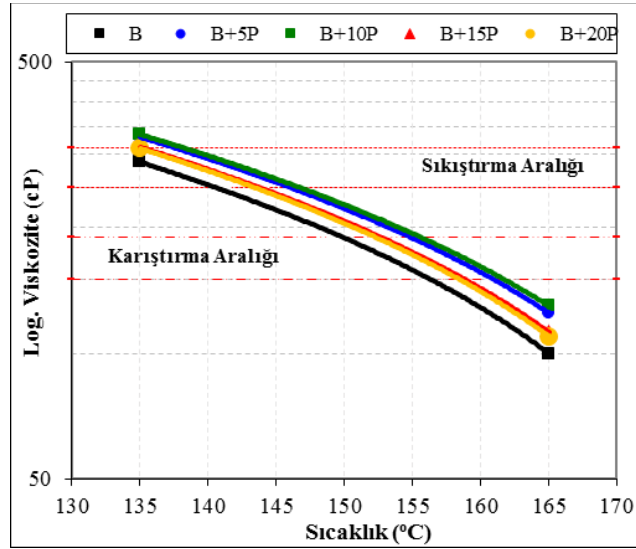
| Deney | Standart | Limit | Sonuç |
|--------------------------------------------------------|------------|---------|-------|
| Kaba agrega zahiri özgül ağırlık (gr/cm ³) | ASTM C127 | - | 2,70 |
| Kaba agrega hacim özgül ağırlık (gr/cm ³) | ASTM C127 | - | 2,67 |
| Kaba agrega su emme yüzdesi | ASTM C127 | maks.2 | 0,47 |
| İnce agrega zahiri özgül ağırlık (gr/cm ³) | ASTM C128 | - | 2,75 |
| İnce agrega hacim özgül ağırlık (gr/cm ³) | ASTM C128 | - | 2,63 |
| İnce agrega su emme yüzdesi | ASTM C128 | maks.2 | 1,66 |
| Filler zahiri özgül ağırlık (gr/cm ³) | ASTM D 854 | - | 2,85 |
| Aşınma kaybı, Los Angeles (%) | ASTM C131 | maks.30 | 27 |
| Donma kaybı (%) | ASTM C88 | maks.10 | 2 |
| Yassı ve uzun daneler (%) | ASTM D4791 | maks.10 | 5 |

Tablo 4. Agregada gradasyonu

| Elek Açıklığı (mm) | 19 | 12,5 | 9,5 | 4,75 | 2,36 | 1,18 | 0,6 | 0,3 | 0,15 | 0,075 |
|--------------------|-----|------|-----|------|------|------|-----|-----|------|-------|
| Geçen (%) | 100 | 94 | 84 | 58 | 35 | 22 | 16 | 12 | 8 | 5 |

Tablo 5. Saf ve modifiye bitümlerin fiziksel özellikleri

| Deney | Bağlayıcı türü | | | | |
|----------------------|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | B | B+%5P | B+%10P | B+%15P | B+%20P |
| Penetrasyon | 163 | 152 | 142 | 120 | 130 |
| Yumuşama noktası | 41,6 | 44,3 | 45,7 | 46,3 | 45,4 |
| Düktilite | 125 | 120 | 111 | 107 | 109 |
| Karıştırma aralığı | 149,9-156,0 | 154,5-160,8 | 156,0-160,8 | 152,9-159,2 | 152,9-159,2 |
| Sıkıştırma aralığı | 131,6-141,2 | 137,0-145,5 | 138,4-146,9 | 135,6-144,0 | 135,6-144,0 |
| Karıştırma sıcaklığı | 153 | 158 | 158,4 | 156,1 | 156,1 |
| Sıkıştırma sıcaklığı | 136,4 | 141,3 | 142,7 | 139,8 | 139,8 |

**Şekil 4.** Bağlayıcıların viskozite-sıcaklık grafiği

2.2.2. Modifiye Karışımların Hazırlanması

Pirina katkısının BSK'ların nem direncine olan etkisini belirlemek amacıyla, saf ve katkıli bitümler kullanılarak Marshall tasarım yöntemi ile ASTM D1559 standardına göre karışım numuneleri hazırlanmıştır. Bunun için öncelikle, agrega ve saf bitüm kullanılarak katkısız sıcak karışımlar için optimum bitüm içeriği (OBİ) tespit edilmiştir. Bu içerik baz alınarak saf ve katkıli bitümler ile sıcak karışım numuneleri hazırlanmıştır. Her bir karışım numunesi için 1100 gr agrega alınmış ve bitümler kendi karıştırma ve sıkıştırma sıcaklıklarında işlenmiştir. Numuneler 457 mm yükseklikten serbest düşürülen sıkıştırma tokmağı ile her bir yüzüne 75, toplamda 150 vuruş yapılarak sıkıştırılmıştır.

Çalışmada, saf ve katkıli bitümler ile hazırlanmış olan BSK numuneleri sırasıyla B, B+%5P, B+%10P, B+%15P ve B+%20P olarak kodlanmıştır.

3. Deneysel Yöntem

3.1. Marshall Stabilite ve Akma Deneyi

BSK'ların plastik akmaya karşı gösterdiği direnç ASTM D1559 standardına göre Marshall stabilite ve akma deneyi ile tespit edilmektedir. Deneyde, hazırlanmış olan karışım numuneleri ağırlıkları ve yükseklikleri alınarak 60±1 °C sıcaklığa sahip su banyosunda (Şekil 5a) ortalama 35 dakika bekletildikten sonra çıkarılarak Marshall stabilite cihazına (Şekil 5b) yerleştirilir. Daha sonra numuneler 50±2 mm/dakika

yüklemeye maruz bırakılarak kırıldıkları andaki stabilite ve akma değerleri tespit edilir. Stabilite değeri, kaplamaların deformasyonlara karşı koyabildiği en yüksek yük değerini ifade ederken; akma değeri ise bu yük değerine ulaşıldığında oluşan deformasyonu ifade etmektedir.

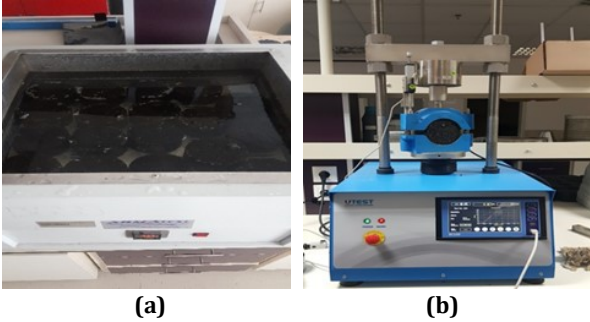
Deneyde, standart kabul edilen 63,5 mm'den farklı yüksekliklere sahip olan numuneler için denklem (1) bağıntısı kullanılarak, numunelerin düzeltilmiş stabilite değerleri hesaplanır [13].

$$c = 5.24e^{(-0.0258h)} \quad (1)$$

Denklem 1'de yer alan c; düzeltme katsayısını, h ise numune yüksekliğini ifade etmektedir [13].

Marshall stabilite ve akma deneyi sonucunda, stabilite ve akma değerleri kullanılarak sıcak karışımların sertliklerinin ve deformasyonlara karşı dirençlerinin bir ölçüsü olarak kabul gören Marshall oranı (MQ) değerleri de hesaplanarak karışımlar değerlendirilebilmektedir [3].

MQ değeri, karışım stabilitesinin akma değerine bölünmesiyle belirlenmektedir. Bu değer yüksek olması kaplamaların deformasyonlara karşı dirençli olduğunu ifade etmektedir [3].



Şekil 5. Numunelerin su banyosunda bekletilmesi (a) ve Marshall stabilite deney cihazı (b)

3.2. Kalıcı Marshall Stabilitesi (RMS)

RMS deneyi ile kaplamaların sudan kaynaklı nem hasarlarına karşı dayanımları belirlenebilmektedir. Bu amaçla numuneler 60 ± 1 °C sıcaklığa sahip su banyosunda 24 saat bekletilerek Marshall stabilite cihazı ile yüklemeye maruz bırakılmaktadır. Elde edilen stabilite değeri numunenin normal stabilite değerine bölünmesiyle RMS değeri elde edilmektedir. Deney sonucunda, yüksek RMS değerine sahip olan sıcak karışım numunelerinin su veya nem hasarlarına karşı daha yüksek dirence sahip olduğu değerlendirilmektedir [13].

3.3. Endirekt Çekme Mukavemeti Deneyi (ITS)

ITS deneyi, ısı ve yüklere maruz kalan sıcak karışım yol kaplamalarının bünyesinde meydana gelen çekme

gerilmelerini karakterize etmektedir. Deney, AASHTO T245 standardına göre Marshall stabilite test cihazı kullanılarak yapılmaktadır. ITS deneyinde, silindirik numuneler dakikada 50mm'lik yüklemeye hızında çap düzlemi doğrultusunda düşey olarak yüklemeye maruz bırakılarak kırılması sağlanır. Deney sonucunda, sıcak karışım kaplamalarda meydana gelen bu kırılmalar ile kaplamaların yapısı arasında bir ilişki kurulabilmektedir. Ayrıca, kaplamaların sahip olduğu kohezyon kuvveti ve orta sıcaklıklardaki kalıcı deformasyon direncinin başlıca parametreleri olan sertlik ve durabilitesi de değerlendirilebilmektedir. Karışım numunelerinin ITS değeri denklem (2) yardımı ile hesaplanabilmektedir [13].

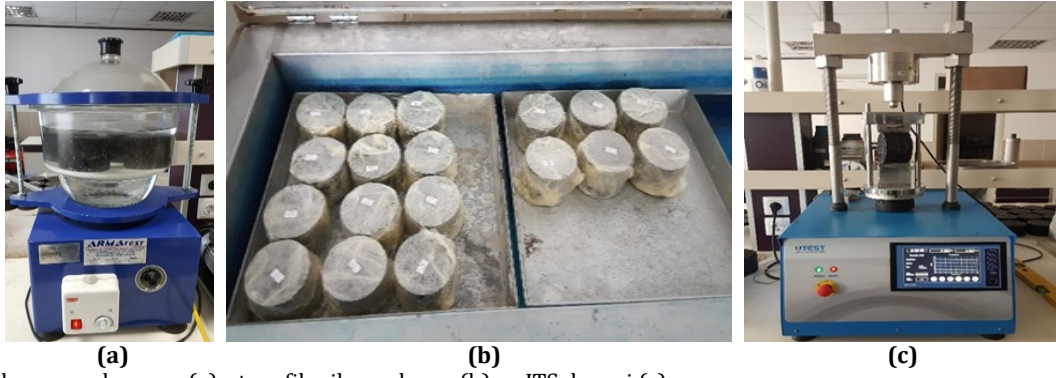
$$ITS = \frac{2P_{max}}{\pi t d} \quad (2)$$

Denklem 2'de, P_{max} ; numuneye uygulanmış maksimum yükü, t; numune kalınlığını, d ise numune çapını ifade etmektedir. Karışım numunelerinin ITS değerleri, sıcak karışımın kohezyon yeteneğine bağlı olarak değişmekte ve bu da büyük oranda bitümün özelliklerinden kaynaklanmaktadır [13,21].

3.4. Nem Hasarı Direnci Deneyi

Nem hassasiyeti, BSK kaplamaların su ile temas etmesinden sonra bünyesinde oluşan nem sebebiyle oluşabilecek hasara karşı göstermiş olduğu direnci ifade edilmektedir. Kaplamadaki su veya nemin varlığı, bitüm ile agrega arasındaki bağı zayıflatır ve kaplamada bozulmalara sebep olur. Sıcak karışım kaplamalarda nem hassasiyeti AASHTO T283 standardı ile belirlenmektedir. Standartta göre sıcak karışım numuneleri "koşullandırılmamış" ve "koşullandırılmış" olmak üzere iki gruba ayrılarak değerlendirilir. Koşullandırılmamış numuneler 2 saat boyunca 25°C sıcaklıktaki su banyosunda bekletilir. Koşullandırılmış numuneler ise numunelerin hava boşlukları %60-80 su ile dolacak şekilde vakum işlemine (Şekil 6a) maruz bırakılır. Bunun ardından numuneler streç film ile sarılarak (Şekil 6b) 16 saat boyunca -18°C sıcaklıktaki dondurucuda bekletilir ve süre bitiminde bu numuneler 24 saat boyunca 60°C sıcaklıktaki su banyosunda bekletilir. Süre bitiminde banyodan alınan numuneler 2 saat boyunca 25°C sıcaklıktaki banyosunda bekletilir. Bu işlemlerden sonra koşullandırılmamış (ITS_{kuru}) ve koşullandırılmış (ITS_{yas}) numuneler Marshall cihazı kullanılarak indirekt çekme direnci (ITS) testine (Şekil 6c) tabi tutulur. Deney sonucunda karışım numunelerinin indirekt çekme direnci oranı (ITSR) değerleri denklem (3) yardımı ile hesaplanır. BSK numunelerinin sudan kaynaklı nem hasarlarına karşı dirençleri bakımından ITSR değerlerinin %80'den daha fazla olması istenmektedir [4,13].

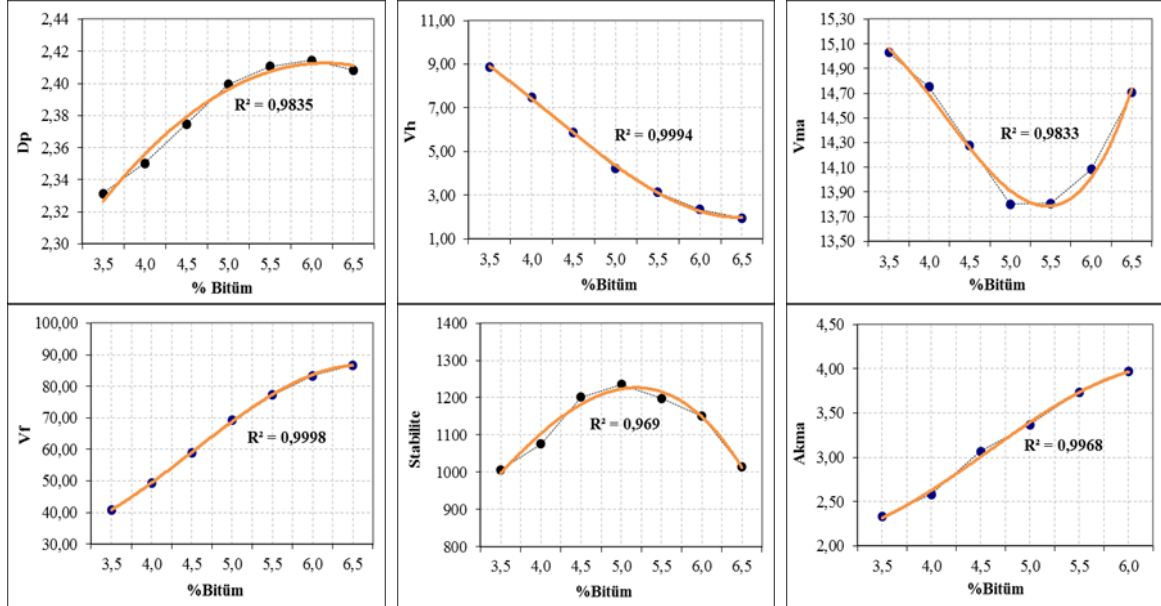
$$ITSR = \frac{ITS_{yas}}{ITS_{kuru}} \times 100 \quad (3)$$



Şekil 6. Vakum uygulanması (a), streç film ile sarılması (b) ve ITS deneyi (c)

Tablo 6. OBİ için hazırlanan numunelerin hacimsel ve mekanik özellikleri

| Bitüm % | Dp (gr/cm ³) | Vh (%) | VMA (%) | Vf (%) | Stabilite (kg) | Akma (mm) |
|---------|--------------------------|--------|---------|--------|----------------|-----------|
| 3,5 | 2,331 | 8,8 | 15,03 | 40,92 | 1006 | 2,33 |
| 4 | 2,350 | 7,4 | 14,75 | 49,26 | 1076 | 2,58 |
| 4,5 | 2,375 | 5,8 | 14,28 | 58,91 | 1201 | 3,07 |
| 5 | 2,399 | 4,2 | 13,80 | 69,30 | 1236 | 3,37 |
| 5,5 | 2,411 | 3,1 | 13,81 | 77,28 | 1199 | 3,73 |
| 6 | 2,414 | 2,3 | 14,08 | 83,39 | 1151 | 3,97 |
| 6,5 | 2,408 | 1,9 | 14,70 | 86,74 | 1235 | 3,32 |



Şekil 7. OBİ oranının belirlenmesinde kullanılan grafikler

4. Bulgular

4.1. Marshall Stabilite Deney Sonuçları

Karışım tasarımı için saf B 160/220 bitümü ve 1100 gr agrega kullanarak sıcak karışım numuneleri hazırlanmıştır. Bu amaçla, agrega miktarı sabit tutularak agreganın ağırlıkça %3,5- %4 - %4,5 - %5 - %5,5 - %6 - %6,5 oranlarında bitüm ilave edilerek her bir yüzde için üç karışım numunesi hazırlanmıştır. Her bir numunenin ağırlığı ve yüksekliği tespit edildikten sonra, hacim özgül ağırlığı (Dp), boşluk oranı (Vh), agregalar arası boşluk oranı (VMA) ve bitümle dolu boşluk oranı (Vf) gibi hacimsel özellikleri belirlenmiştir. Ardından tüm numunelerin Marshall stabilite ve akma değerleri tespit edilmiştir.

Saf bitümlü bağlayıcı ile hazırlanan karışım numunelerinin tespit edilmiş olan hacimsel ve mekanik özellikleri Tablo 6'da, bu özelliklerin bitümle değişim grafikleri ise Şekil 7'de verilmiştir.

Tablo 6 ve Şekil 7 yardımıyla, Dp'nin maksimum (%5,8) ve stabilitenin maksimum (%5,1), Vh'nin %4 (%5) ve Vf'nin %70 (%5) olduğu bitüm yüzdelere aritmetik ortalaması alınarak OBİ %5,2 olarak belirlenmiştir. Belirlenen OBİ'de üç adet kontrol numunesi hazırlanarak elde edilen sonuçların uygunluğu Karayolları Teknik Şartnamesi (KTŞ) değerleri ile karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlar ve şartname limitleri Tablo 7'de verilmiştir. Kontrol numune sonuçlarının KTŞ asfalt betonu aşınma tabakası için verilmiş olan sınır değerleri sağladığı görülmüştür.

Tablo 7. Kontrol numunesine ait sonuçlar

| Bağlayıcı türü | Dp (gr/cm ³) | Vh (%) | VMA (%) | Vf (%) | Stabilite (kg) | Akma (mm) |
|----------------|--------------------------|--------|---------|--------|----------------|-----------|
| B | 2,408 | 4,06 | 14,71 | 72,37 | 1180 | 2,48 |
| B+%5P | 2,410 | 4,17 | 14,63 | 71,47 | 1210 | 2,62 |
| B+%10P | 2,415 | 4,20 | 14,46 | 70,92 | 1234 | 2,38 |
| B+%15P | 2,418 | 4,28 | 14,35 | 70,21 | 1287 | 2,23 |
| B+%20P | 2,421 | 4,31 | 14,24 | 69,76 | 1248 | 2,44 |
| KTŞ | - | 3-5 | 14-16 | 65-75 | >900 | 2-4 |

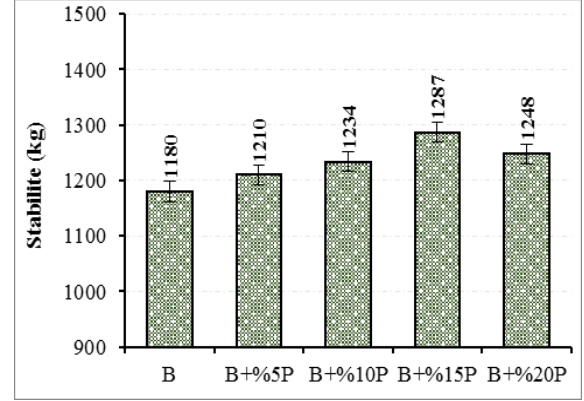
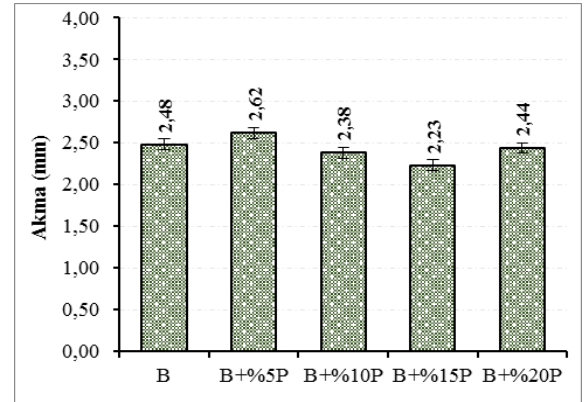
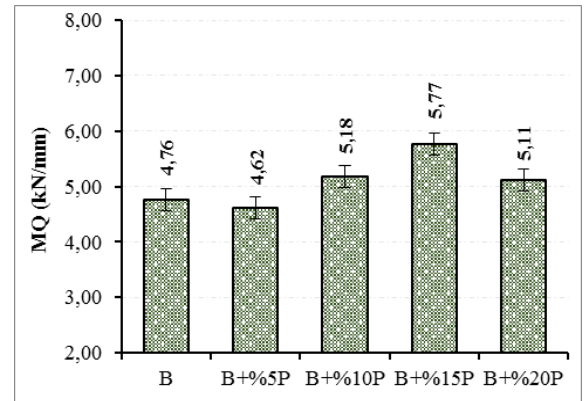
Çalışmada, tespit edilen OBI oranı (%5,2) esas alınarak saf bitüm ve pirina katkıli modifiye bitümler ile sıcak karışım numuneleri hazırlanmıştır. Pirina katkıli modifiye karışım numunelerinin saf karışım numuneleri ile kıyaslanabilmesi amacıyla bu OBI oranı sabit tutulmuştur. Hazırlanmış olan katkısız ve pirina katkıli sıcak karışım numunelerinden elde edilen Marshall stabilite değerleri Şekil 8’de, akma değerleri ise Şekil 9’da gösterilmiştir.

Şekil 8 dikkate alındığında, pirina katkısıyla karışımların stabilite değerlerinde saf numuneye kıyasla değişimler meydana gelmiştir. Bu değişimler sırasıyla %2,5; %4,6; %9,1 ve %5,8 artış şeklindedir. Pirina katkısıyla karışımların stabilite değerlerindeki bu artış, pirina katkıli kaplamaların kalıcı deformasyonlara karşı direncinin arttığını göstermektedir. Elde edilen sonuç değerlendirildiğinde, en yüksek stabilite değerine %15 pirina katkıli karışımında ulaşılmıştır, bu durumda kalıcı deformasyonlara karşı direnci en yüksek karışım numunesinin %15 pirina katkıli karışım olduğunu ifade etmek mümkündür.

Şekil 9 incelendiğinde, pirina katkıli karışım numunelerinin akma değerleri, katkısız (B) karışım numunesine kıyasla küçük miktarlarda değişiklik göstermiştir. Bu değişimler sırasıyla %5,6 artış, %4; %10 ve %1,7 azalma şeklindedir. Sıcak karışımların akma değeri, yol kaplamasının trafik yükleri altında plastik veya esnek davranışını simüle etmektedir. Pirina ilavesiyle akma değişimlerinin hemen hemen aynı seviyede kalması, BSK kaplamasının kırılma esnasındaki davranışında büyük bir değişiklik olmayacağı şeklinde değerlendirilmektedir.

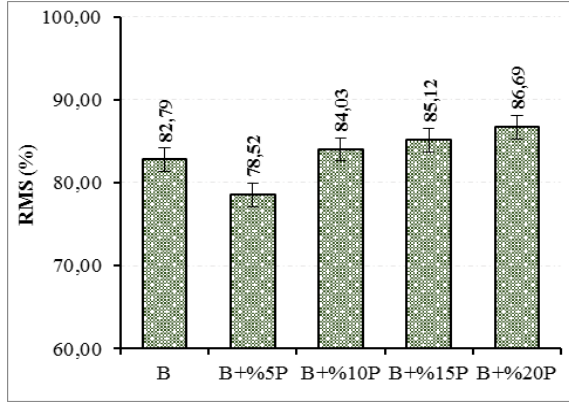
Çalışmada ayrıca tüm karışım numunelerinin sertliklerinin ve deformasyonlara karşı dirençlerinin tespiti için numunelerin Marshall stabilite ve akma değerleri yardımı ile MQ değerleri de hesaplanarak sonuçları Şekil 10’da gösterilmiştir.

Şekil 10 incelendiğinde, modifiye karışımların MQ değerleri, pirina katkı oranı artışı değişiklik göstermiştir. Meydana gelen bu değişimler saf karışıma kıyasla %3 azalma, %8,8; %21,2 ve %7,4 artış şeklindedir. Bu sonuçlara göre, en yüksek artışın %15 pirina katkıli karışım numunelerinde görüldüğü ve bu sebeple kayma gerilmelerine karşı %15 pirina katkıli numunelerin en dirençli karışımlar olduğu ifade edilebilir.

**Şekil 8.** Karışım numunelerinin Marshall stabilite değerleri**Şekil 9.** Karışım numunelerinin akma değerleri**Şekil 10.** Karışım numunelerinin MQ değerleri

4.2. Kalıcı Marshall Stabilite (RMS) Deneysel Sonuçları

Pirina'nın BSK'ların nem hasarı direncine olan etkilerini belirlemek amacıyla katkısız ve pirina katkıli karışım numunelerinin RMS değerleri tespit edilerek sonuçları Şekil 11’de gösterilmiştir.



Şekil 11. Karışım numunelerinin RMS değerleri

Şekil 11 incelendiğinde, pirina artışı ile modifiye karışımların saf karışıma kıyasla RMS değerlerinde önemli değişimler meydana gelmiştir. Bu değişimler sırasıyla %5 azalma, %1,5; %2,8 ve %4,7 artış şeklindedir. Elde edilen sonuçlara göre, en yüksek RMS değerinin %20 pirina katkılı karışımlarda elde edildiği ve dolayısıyla en yüksek nem hasarı direncinin %20 pirina katkılı karışımlarda olduğu söylenebilir. Pirina ilavesi ile RMS değerlerinin artması, pirina'nın agrega ile bitüm arasındaki bağlanma yeteneği üzerinde iyileştirici bir etkiye sahip olduğunu ve bu nedenle de kaplamanın nem direnci üzerinde artışa sebep olduğu ifade edilebilir.

4.3. ITS ve Nem Hasarı Direnci Deney Sonuçları

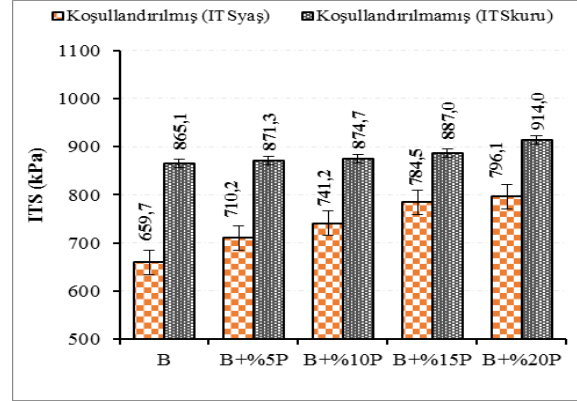
Pirina'nın BSK'nın nem direncine olan etkilerini belirlemek amacıyla, hazırlanmış olan koşullandırılmış ve koşullandırılmamış katkısız ve pirina modifiyeli karışım numunelerine ITS deneyi uygulanmıştır. Belirlenen ITS değerleri Şekil 12'de, ITSR değerleri ise Şekil 13'de verilmiştir.

Şekil 12 incelendiğinde, pirina katkı oranının artışıyla koşullandırılmış ($ITS_{\text{yaş}}$) karışım numunelerinin saf karışıma kıyasla çekme mukavemeti değerlerinde değişimler meydana gelmiştir. Bu değişimler sırasıyla %20; %12,4; %19 ve %20,7 artış şeklindedir. Koşullandırılmamış (ITS_{kuru}) karışım numunelerinin indirekt çekme mukavemet değerlerinde meydana gelen değişimler sırasıyla %14,2; %1,1; %2,5 ve %5,7 artış şeklindedir. Pirina katkı oranının artışıyla karışım numunelerinin $ITS_{\text{yaş}}$ ve ITS_{kuru} değerlerinin artış göstermesi, trafik yüklerine maruz kalan BSK kaplamasının yük altında oluşan çekme gerilmelerine karşı direncinin arttığını göstermektedir.

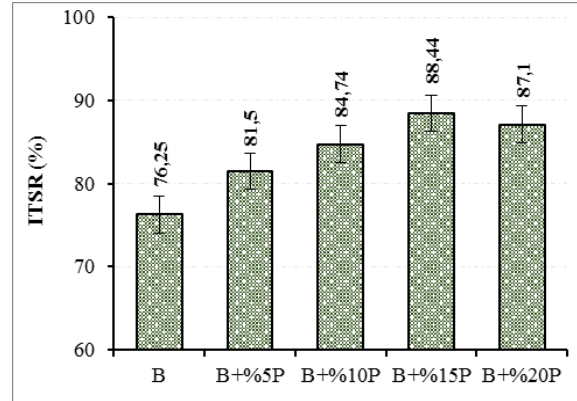
Şekil 13'de, karışım numunelerinin ITSR oranları incelendiğinde, pirina katkı oranının artışıyla indirekt çekme mukavemeti oranı değerlerinde saf karışıma kıyasla sırasıyla %5,1; %11,1; %16 ve %14,2 artış meydana gelmiştir. Bu sonuçlara göre, en yüksek ITSR değeri %15 pirina ilaveli karışımda görülmüştür. Pirina modifiyeli numunelerin, ITSR değerlerinin %80'den yüksek çıkması, bu karışımların nem direnci bakımından daha mukavemetli olduğunu

göstermektedir. Ayrıca, pirina ilave edilerek hazırlanan modifiye sıcak karışımların, su etkilerinden kaynaklanan bozulmalara karşı yüksek dirence sahip olacağını göstermektedir.

RMS ve ITSR sonuçları birlikte ele alındığında, pirina ilavesinin yol kaplamalarının nem direncinde iyileştirici bir etki oluşturduğu, özellikle %15 pirina ilavesinin kaplamaların adezyon ve kohezyon yeteneğini arttırdığı ifade edilebilir.



Şekil 12. Karışım numunelerinin ITS değerleri



Şekil 13. Karışım numunelerinin ITSR değerleri

5. Sonuçlar

Çalışmada, tarımsal bir atık olan pirinanın yol kaplamalarının nem direncine olan etkisi araştırılarak aşağıda belirtilen sonuçlar elde edilmiştir.

1. Saf ve pirina katkılı bağlayıcıların fiziksel özellikleri değerlendirildiğinde, pirina katkısıyla bağlayıcıların sertliğinin arttığı ve bitüm sınıfının değiştiği (B 100/150) görülmüştür.
2. Marshall stabilite deney sonuçlarına göre, pirina katkısı ile karışımların stabilitesinin %9,1 kadar arttığı ve en yüksek stabilite değerinin %15 pirina katkılı karışımlardan elde edildiği görülmüştür.
3. MQ sonuçlarına göre, en yüksek MQ değeri %15 pirina katkılı karışımdan elde edilmiştir ve dolayısıyla pirina katkısı kaplamanın kayma gerilmelerine karşı direncinde iyileşme sağlamıştır.
4. RMS sonuçlarına göre, pirina ilavesiyle sıcak karışımların nem etkilerine karşı direncinde önemli artış olduğu, en yüksek direncin %20

pirina ilaveli karışımlardan elde edildiği görülmüştür.

5. ITSr sonuçlarına göre, en yüksek ITSr değerinin %15 pirina ilaveli karışımdan elde edildiği ve pirina ilavesinin sıcak karışımların adezyon ve kohezyon yeteneğini arttırarak yol kaplamalarının nem direncini önemli ölçüde iyileştirdiği görülmüştür.

Sonuç olarak, tarımsal bir atık olan pirina'nın modifikasyonda kullanılmasıyla yol kaplamalarının nem direncini arttırmada iyileştirici bir etkiye sahip olduğunu ifade etmek mümkündür. Bu olumlu etkisi ile birlikte, pirina'nın yol kaplamalarında kullanılmasının ülkemiz ekonomisine bir katma değer sağlayacağı ve pirina'nın çevreye vermiş olduğu zararı ortadan kaldıracığı değerlendirilmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Biriminin **İÜ-BAP FYL 2016/118** numaralı projesi ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı BAP Koordinasyon Birimine 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] Saltan, M., Uysal, F. 2018. Vermikülitin Bitümlü Sıcak Karışımlarda Kullanılabilirliğinin Marshall Stabilite Deney Yöntemi ile Araştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22(1), 253-257.
- [2] Geçkil, T., Önal, Y., İnce C.B. 2020. Atık Polietilen Tereftalat (PET) ile Modifiye Edilmiş Saf Bitümün Fiziksel, Morfolojik ve Isıl Özellikleri, Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 32(1):157-166.
- [3] Lav, A.H., Lav, M.A. 2004. Shell Bitüm El Kitabı, 3, İstanbul, 334s.
- [4] Kök, B.V. 2007. Bitümlü Sıcak Karışımların Üretiminde Yeni Bir Karıştırma Yönteminin Araştırılması, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 131s, Elazığ.
- [5] Kandhal, P. S. 1994. Field and laboratory investigation of stripping in asphalt pavements: State of the art report, Transportation Research Record, 1454, 36-47.
- [6] Collins, R. 1988. Status report on the use of hydrated lime in asphaltic concrete mixtures in Georgia, Georgia DOT, Materials and Research.
- [7] Aschenbrenner, T., Far, N. 1994. Influence of compaction temperature and anti-stripping treatment on the results from the Hamburg Wheel-Tracking device. Final Report, Rpt CDOT-DTDR- 94-9, Colorado Department of Transportation.
- [8] Kim, O.X., Bell, C.A., Hicks, R.G. 1995. The effect of moisture on the performance of asphalt mixtures, ASTM STP-899.
- [9] Nciri, N., Kim, N., Cho, N. 2017. New insights into the effects of styrene-butadiene-styrene polymer modifier on the structure, properties, and performance of asphalt binder: The case of AP-5 asphalt and solvent deasphalting pitch, Materials Chemistry and Physics, 193, 477-495.
- [10] Kok, B.V., Yılmaz, M. 2009. The effects of using lime and styrene-butadiene-styrene on moisture sensitivity resistance of hot mix asphalt, Construction and Building Materials, 23(5), 1999-2006.
- [11] Obaid, H.A. 2015. The effect of styrene-butadiene-styrene on moisture damage resistance of asphalt mixtures, Journal of University of Babylon, 23(2), 263-270.
- [12] Ezzat, E.N., Abed, E.H. 2020. The influence of using hybrid polymers, aggregate gradation and fillers on moisture sensitivity of asphaltic mixtures, Materials today: Proceedings, 20(4), 493-498.
- [13] Geçkil, T., Önal, Y., İnce C.B. 2021. Atık PET ile modifiye edilmiş bitümlü sıcak karışımların nem direnci, Politeknik dergisi. (<https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/1049314>)
- [14] Sansoucy, R. 1985. Olive by-products for animal feed. FAO Animal Production and Health Paper 43, Rome, Italy.
- [15] Filya, İ., Hanoğlu, H., Canbolat, Ö., Sucu, E. 2006. Kurutulmuş Pirinanın Yem Değeri ve Kuzu Besisinde Kullanılma Olanakları Üzerinde Araştırmalar 2. Kuzuların Besi Performansı Üzerine Etkileri, Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 20(1), 13-23.
- [16] Ticaret Bakanlığı. 2019. 2018 yılı zeytin ve zeytinyağı raporu, <https://ticaret.gov.tr/data/5d41e59913b87639ac9e02e8/3acedb62acea083bd15a9f1dfa551bcc.pdf> (Erişim tarihi: 17.01.2021).
- [17] Hocaoğlu, S.M., Baştürk, İ., Aydoğan, C., Haksevenler, B.H.G. 2018. Türkiye'deki Zeytinyağı İşletmelerinin 3 Fazlıdan 2 Fazlı Üretime Geçiş Durumunda Pirina Tesislerinin Yeterliliğinin CBS Destekli Analizi, Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 32(1), 43-58.

- [18] Özer, S. 2018. Pirina Yağının Fuzel Yağı ile Esterleştirilmesi, Gazi Mühendislik Bilimleri Dergisi (GMBD), 4(2), 136-143.
- [19] Gök, O., Mesutoğlu, Ö.Ç. 2018. Adsorpsiyon Kolon Sisteminde Pirina Kullanılarak Ağır Metal Giderimi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 20(60), 1000-1009.
- [20] Kıcı, G.Ö., Saltan, M. 2020. Pirinanın bitüm modifikasyonunda kullanımının araştırılması, Uluslararası Teknolojik Bilimler Dergisi, 12(1): 1-9.
- [21] Ahmedzade, P., Şengöz, B. 2009. Evaluation of steel slag coarse aggregate in hot mix asphalt concrete, Journal of Hazardous Materials, 165(1-3), 300-305.

Molecular Docking Analysis of Used Drugs for the Treatment of Cancer

A. Demet DEMIRAG¹, Sefa CELİK^{*2}, Sevim AKYUZ³, Aysen E. OZEL⁴

¹ Istanbul University, Institute of Graduate Studies in Sciences, 34452, Istanbul, Turkey

^{2,4} Istanbul University, Science Faculty, Physics Department, 34134, Istanbul, Turkey

³ Istanbul Kultur University, Science and Letters Faculty, Physics Department, 34156, Istanbul, Turkey

(Alınış / Received: 30.01.2021, Kabul / Accepted: 27.07.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Keywords

Cancer,
Drugs,
Molecular modeling,
Conformational analysis,
Molecular docking

Abstract: In this study, the lowest energy molecular structures were determined by conformational analysis of six drugs commonly used in cancer treatment, in order to use as initial data for docking simulations. Using the AutoDock Vina software, the interaction mechanisms of the 6 FDA approved drugs (Pemetrexed, Irinotecan, Tamoxifen, Gemcitabine, Topotecan and Temozolomide) with DNA were investigated. In addition, MM/PB(GB)SA calculations for the drug-DNA structures under investigation have been performed. The calculated binding affinities and binding free energies of interactions were showed the stability of the structures. It has been found that the active site where these molecules interact with DNA is the same and that their various interactions, primarily hydrogen bond, play an important role in this stability of the structures. Furthermore, the pharmacophoric features of the investigated molecules were determined. The aim of the work is to deeply investigate the binding properties of the title drugs with DNA.

Kanser Tedavisinde Kullanılan İlaçların Moleküler Kenetlenme Analizi

Anahtar Kelimeler

Kanser,
İlaçlar,
Moleküler modelleme,
Konformasyon analizi,
Moleküler kenetlenme

Özet: Bu çalışmada, kenetlenme simülasyonları için başlangıç verileri olarak kullanılmak üzere, kanser tedavisinde yaygın olarak kullanılan altı ilacın konformasyonel analizi ile en düşük enerjili moleküler yapıları belirlenmiştir. AutoDock Vina programı kullanılarak FDA onaylı 6 ilacın (Pemetrekset, Irinotekan, Tamoksifen, Gemsitabin, Topotekan ve Temozolomid) DNA ile etkileşim mekanizmaları araştırılmıştır. Ek olarak, araştırılan ilaç-DNA yapıları için MM/PB(GB)SA hesaplamaları yapılmıştır. Etkileşimlere ait hesaplanan bağlanma afiniteleri ve bağlanma serbest enerjileri yapıların kararlılığını göstermiştir. Bu moleküllerin DNA ile etkileştiği aktif bölgenin aynı olduğu ve başta hidrojen bağı olmak üzere yapmış oldukları çeşitli etkileşimlerin yapıların bu kararlılığında önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Ayrıca, incelenen moleküllerin farmakofor özellikleri belirlenmiştir. Bu çalışmanın amacı, başlıktaki ilaçların DNA ile bağlanma özelliklerini derinlemesine araştırmaktır.

1. Introduction

Cells have management and control mechanisms such as growth, division and apoptosis in order to survive or terminate their lives. Uncontrolled cell proliferation, the ability of cells to metastasize to organs and invasion with surrounding tissues is defined as carcinogenesis [1,2]. Activation of proto-oncogenes, tumor suppressor genes, DNA repair enzymes, and inactivation of apoptosis are mutations that cause malignant transformation [2,3,4]. The mechanism found in every cell and controlling them is DNA. Gene change occurs depending on the change in

the molecular structure of DNA. As the cell divides, it begins to produce faulty and different - atypical - cells due to DNA damage. Since these abnormal cells are out of genetic control, they constantly multiply and attack the tissues, and spread to the whole body with blood and lymph [5]. A better understanding of various genes, proteins and their effects at the cellular and molecular levels helps to identify appropriate preventive and diagnostics. In cancer treatment; the building blocks of DNA, purine and pyrimidine have been used as targets for many years and are still in use in these treatments [6].

* Corresponding author: scelik@istanbul.edu.tr

Cancer is the uncontrolled division and proliferation of cells. Chemotherapy, radiotherapy, surgical methods as well as hormone therapy and biological methods are used in cancer treatment [7]. Anticancer drugs, alkylating agents that suppress protein production by inhibiting the transcription of DNA [8], corticosteroids in the class of steroid-like drugs used to reduce inflammation and suppress the immune system and suppress cancerous cells [9], anti-metabolites that suppress small molecules responsible for signal transduction in the human body, stimulation or suppression of enzymes [10]. They are divided into several classes as antitumor antibiotics that slow down the growth and division of cancer cells by suppressing DNA / RNA synthesis [11], mitotic inhibitors that interfere with the mitosis phase of the cell [12], and topoisomerase inhibitors that inhibit the transcription of DNA [13].

In this study, the commonly used six anticancer drugs namely Pemetrexed, Irinotecan, Tamoxifen, Gemcitabine, Topotecan and Temozolomide were investigated.

In 1992, Taylor et al. [14] discovered Pemetrexed disodium, which inhibits the proliferation of cancer cells and stops DNA replication. Pemetrexed, non-small cell lung [15, 16], breast [17,18], colorectal [19,20], head and neck [21], stomach [22], bladder [23], cervix [24] and pancreatic cancers [25] has demonstrated single agent activity in various tumor types. Pemetrexed is a new pyrolo (2,3-d) pyrimidine based antifolate. Pemetrexed and its derivatives enable the synthesis of purine and thymidine in DNA and RNA, an inhibitor of multiple enzymes. Folate plays a role in DNA repair and methylation by synthesizing DNA and hemoglobin with a single carbon methyl group [26, 27]. Inhibition of thymidylate synthase (TS), such as 5-fluorouracil (5-FU) and raltitrexed, is also the primary mechanism of action [26, 27]. Thymidylate Synthase (TS) is an enzyme that performs an important function in the synthesis of DNA precursors in all living cells, and overexpression of TS is associated with drug resistance. At the same time, this enzyme catalyzes the conversion of phosphate-based molecules to each other. Prevention of TS function occurs with the help of various inhibitors. It prevents the formation of the Enzyme-Substrate complex, thereby reducing the reaction rate or disappearing completely. Thus, it prevents and destroys rapidly proliferating tumor cells [28,29]. Pemetrexed is a folate antimetabolite chemotherapy drug [30]. It prevents the formation of DNA and RNA, which are necessary for cancer cells to grow and reproduce. To prevent this, it inhibits the formation of purine (adenine and guanine) and pyridine (cytosine and guanine) nucleotides [31].

Irinotecan has the activity to inhibit the camptothecin topoisomerase-I enzyme derived from the bark of the *Camptotheca acuminata* tree and is a water-soluble

semi-synthetic analogue camptothecin [32]. DNA enables cancer cells to reproduce by interacting with molecules called Topoisomerase. Irinotecan prevents DNA from being processed by acting on topoisomerase and the cancer cell has to die before it can multiply. This drug is used in the treatment of colorectal cancer. Colorectal cancer is one of the most fatal cancer types in the world [33,34]. CRC metastasis may occur at the beginning of or during treatment when diagnosed early [35,36]. Patients with CRC metastases can be healed by palliative systematic treatment with cytotoxic and biological agents. Chemotherapy treatment with the combination of irinotecan and 5-FU works better than treatment using only 5-FU [37]. Irinotecan's active metabolite converts SN-38 to inactive SN-386 by its hydrolysis. While performing this transformation, topoisomerase-I prevents the reattachment of the DNA strand, resulting in double stranded DNA breakage. Enzyme activity that plays a role in nucleic acid metabolism provides DNA repair [38].

Tamoxifen, as an estrogen receptor, is one of the drugs used by pre- and postmenopausal women in the treatment of breast cancer [39]. It is a hydrophobic anticancer drug that plays an important role in the treatment of breast cancer. The mechanism of action of tamoxifen is the estrogen receptor modulator inhibits the growth of breast cancer cells, while it has beneficial effects on bone mineral density and serum lipids [40]. This property may be due to other proteins that interact with DNA and receptors. It helps to stop bone resorption, which is the nightmare of most women after menopause. It shows cholesterol lowering properties. Tamoxifen needs the CYP2D6 enzyme to transform into an active form in the body. It shows activated properties with the help of this enzyme. This enzyme must be metabolized into endoxifene (the first active metabolite) in order to show its activity [41,42]. The drug provides protection for many patients by inhibiting the growth of cancer cells. However, tamoxifen behaves like estrogen bone cells [43,44].

Gemcitabine; It is an antimetabolite chemotherapeutic used in blood cancers such as breast, colon, stomach, bladder, pancreas, non-small cell lung and non-Hodgkin lymphoma [45]. Antimetabolites; They are effective against rapidly proliferating tumors and show their effects mostly during DNA synthesis (S-phase), so they are called phase specific agents. They are either structural analogs of molecules required for cell growth and replication or act on the enzymes required for the synthesis of these molecules. The structure of gemcitabine is difluorodeoxycytidine. It inhibits ribonucleotide reductase and thymidine kinase enzymes, entering the DNA synthesis as pseudo-metabolite disrupts the synthesis and prevents DNA repair. Gemcitabine shows its cytotoxic effect in murine and human tumor cell culture [46]. Anticancer drugs such as gemcitabine are transported

to cells via molecular carriers for nucleosides. The most common molecular carriers for this drug are SLC29A1, SLC28A1 and SLC28A3. In this way, after entering the cell, it is modified with phosphate and becomes monophosphate (dFdCMP). In order for gemcitabine to be pharmacologically active, it can inhibit ribonucleotide reductase into triphosphate (dFdCTP) by adding two more phosphates and is hydrophilic [47].

It is a semi-synthetic, water-soluble analog of the alkaloid camptothecin plant, widely used in the treatment of ovarian and cervical cancers. The intranuclear enzyme inhibits topoisomerase I, resulting in enzyme-dependent DNA cleavage and single-strand breaks [48].

Temozolomide; It is the therapeutic drug targeting brain tumor tissue with this aspect, exerting therapeutic effects that can cross the blood-brain barrier [49,50]. Studies to date have aimed to increase the efficacy of TMZ by restructuring its chemical structure and to reduce its toxic side effects [51,52]. Temozolomide is a second generation monofunctional cytotoxic alkylating agent. It is an imidazole ring joined by a ring system containing 3 nitrogen atoms bonded side by side and a 3-methyl derivative of mitozolomide [53,54]. In combination with radiation therapy, it contributes to prolongation of survival and improves patient quality of life [55]. Temodal is a medicine that contains the active substance temozolomide. In the body, temozolomide converts into a compound called MTIC (Monomethyl trizeno imidazole carboxamide). The cytotoxicity of MTIC results in inhibition of methylation of DNA. Temodal undergoes hydrolysis with the compound 5-imidazole-4 carboxamide (MTIC) and converts to 5-amino imidazole-4 carboxamide [56]. The reactive cation interacts with DNA, causing methylation, leading to cell death. While MTIC proliferates, it stops cell division by binding to the DNA of the cells [57].

While investigating the causes of cancer formation and development, DNA has become the target of anticancer drugs. Because DNA is a critical factor that directs tumorigenesis and ensures its activity. The reasons why it is targeted as the discovery of anticancer drugs to treat cancer is because DNA is a gene mutating substance in tumor cells, its life cycle, tumor cells are more likely to generate extra DNA damage due to DNA replication at a higher rate than normal cells, deficiencies in checkpoint control and DNA repair mechanisms. In addition, the acceptability of cellular DNA replacement as a targeted therapy allows proliferating tumor cells to adhere to DNA integrity more than normal quiescent cells [58].

In this study, conformational analyzes of Pemetrexed, Irinotecan, Tamoxifen, Gemcitabine, Topotecan, and Temozolomide molecules were carried out to examine the energetically possible conformers and to reveal

their stability. In order to understand the biological activity and mechanism of these molecules binding DNA, molecular docking studies were carried out with B-DNA and binding modes, and binding affinities were determined.

2. Method

In the study of conformational investigation and determination of the optimized geometry of the six studied molecules (Gemcitabine, Irinotecan, Pemetrexed, Tamoxifen, Temozolomide, Topotecan), the Spartan06 program [59] and the PM3 semi-empirical quantum mechanical process were used. [60-63].

Molecular docking studies were performed on active sites of the target [64] identified using AutoDock-Vina software. The protein database (PDB ID: 1BNA)[65] was used to obtain the three-dimensional crystal structure of DNA. By extracting water molecules and adding polar hydrogen to them, it was prepared to DNA docking procedure. The Kollman charges of DNA were also determined. Gas-phase molecules have been optimized and modified for docking. Using the Geistenger process, the partial charges of molecules were determined. In the molecular docking process, a grid box in 40 Å x 40 Å x 40 Å size was created along the x, y, and z axis. For the grid box the spacing was set at default 1 Å. The binding free energies of ligand-receptor systems were calculated by program developed by Wang [66]. The binding free energy for ligands was calculated using the MM/PB(GB)SA method, which was derived from the Schrödinger suite and Amber package [66].

The molecular interactions can be better explained in terms of the features present in the ligand. This is technically called pharmacophore and is defined as the spatial arrangement of an ensemble of steric and electronic features that are essential for a molecule to interact with a specific target receptor. Pharmacophore modeling is an important strategy followed in rational drug designing. Topotecan's ligand-based pharmacophore model was developed, and a comparison with the other ligands utilized in the docking study was made to better understand the interaction. PharmaGist [67-69] was used to create multiple flexible alignments for the pharmacophore research.

3. Results and Discussion

The Interactions of the Gemcitabine molecule with DNA are as follows (see Figure 1): 2.16 and 3.07 Å length hydrogen bond (H-bond) interactions between the DG10 residue and 2.31 Å length H-bond interaction between the DG16 residue; 3.28 Å length carbon hydrogen bond interaction between the DG12 residue and 3.35 Å length carbon hydrogen bond interaction between the DA17 residue; 2.28 Å length

unfavorable donor-donor interactions between the DG10 residue and the drug. The Gemcitabine molecule shows better binding affinity as -6.5 kcal/mol with DNA.

The Interactions of the Irinotecan molecule with DNA are presented in Figure 2. The results show that 2.41 and 2.49 Å length H-bond interactions between the DG10 residue and 2.77 Å length H-bond interaction between the DG16 residue; 3.52 Å length carbon hydrogen bond interaction between the DG12 residue, 3.51 Å length carbon hydrogen bond interaction between the DG16 residue and 3.45 Å length carbon hydrogen bond interaction between the DA18 residue; 3.56 Å length Pi-Sigma interaction between the DC11 residue; 5.34 and 5.03 Å length Pi-Alkyl interactions between the DA17 residue; 4.54 Å length Pi-Anion interaction between the DA18 residue and the drug. The Irinotecan molecule shows better binding affinity -9.7 kcal/mol with DNA.

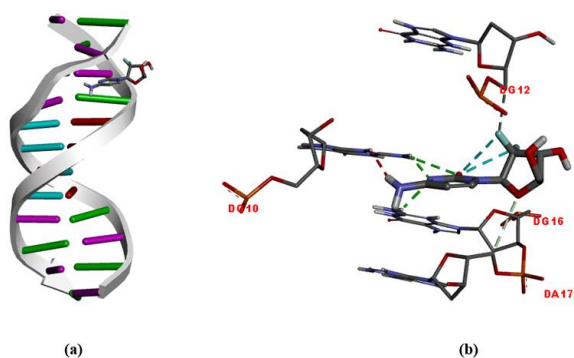


Figure 1. Docking of Gemcitabine with DNA. b) dotted lines present the interactions (binding affinity -6.5 kcal/mol)

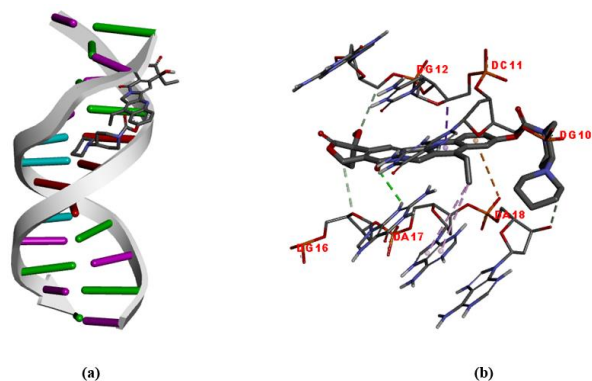


Figure 2. Docking of Irinotecan with DNA. b) dotted lines present the interactions (binding affinity -9.7 kcal/mol)

The Interactions of the Pemetrexed molecule with DNA are shown in Figure 3 which shows 2.05 Å long H-bond interaction between the DG2 residue, 2.48 and 2.97 Å long H-bond interactions between the DG4 residue, 2.16 Å long H-bond interaction between the DA5 residue, 1.91 Å long H-bond interaction between the DT20 residue, 3.03 Å long H-bond interaction between the DC21 residue, 2.49 and 3.09 Å long H-bond interactions between the DG22 residue, 2.93 Å long H-bond interaction between the DC23 residue ; 3.49 Å long carbon hydrogen bond interaction

between the DG4 residue; 1.72 Å long unfavorable donor-donor between the DA6 residue; 2.76 Å long Pi-Donor hydrogen bond interaction between the DG4 residue and the drug. The Pemetrexed molecule shows better binding affinity -8.7 kcal/mol with DNA.

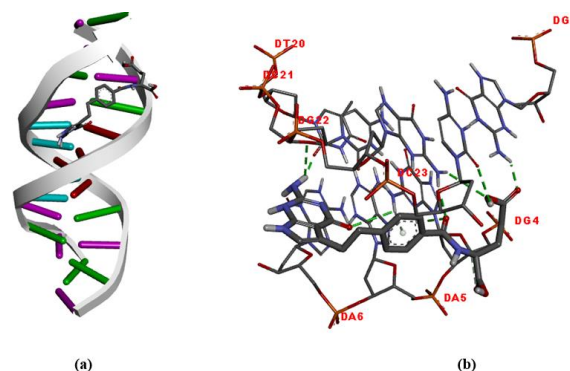


Figure 3. Docking of Pemetrexed with DNA. b) dotted lines present the interactions (binding affinity -8.7 kcal/mol)

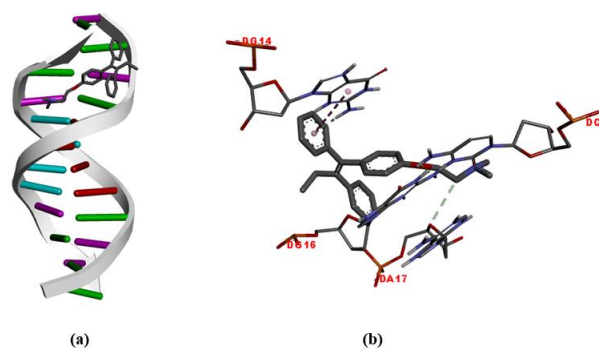


Figure 4. Docking of Tamoxifen with DNA. b) dotted lines present the interactions (binding affinity -6.9 kcal/mol)

The Interactions of the Tamoxifen molecule with DNA can be seen in Figure 4. When the results are investigated, it is seen that 2.21 Å long H-bond interaction between the DG16 residue; 3.52 Å long carbon hydrogen bond interaction between the DC9 residue, 3.38 Å long carbon hydrogen bond interaction between the DA17 residue; 2.47 Å long Pi-Donor hydrogen bond interaction between the DG14 residue, 5.68 Å long Pi-Pi T-shaped interaction between the DG14 residue and the drug. The Tamoxifen molecule shows better binding affinity -6.9 kcal/mol with DNA.

The Interactions of the Temozolomide molecule with DNA are given in Figure 5. The figure shows the results to be 1.85 Å long H-bond interaction between the DG10 residue; 2.80 and 2.94 Å long H-bond interactions between the DG14 residue, 2.52 Å long H-bond interaction between the DC15 residue; 2.74 Å long unfavorable donor-donor interaction between the DG10 residue, 2.13 Å long unfavorable donor-donor interaction between the DG16 residue; 5.60 Å long Pi-Pi T-stacked interaction between the DC11 residue and the drug. The Temozolomide molecule shows better binding affinity -7.6 kcal/mol with DNA.

The Interactions of the Topotecan molecule with DNA are as follows (see Figure 6): 2.77 Å long H-bond

interaction between the DG10 residue, 2.89 Å long H-bond interactions between the DG16 residue, 2.82 Å long H-bond interaction between the DA17 residue; 3.56 Å long carbon hydrogen bonds interaction between the DG12 residue and the drug. The Topotecan molecule shows better binding affinity -9.2 kcal/mol with DNA.

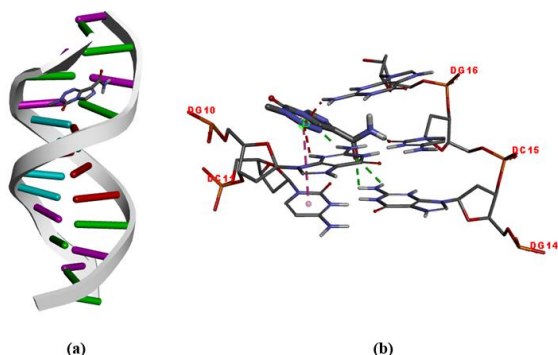


Figure 5. Docking of Temozolomide with DNA. b) dotted lines present the interactions (binding affinity -7.6 kcal/mol)

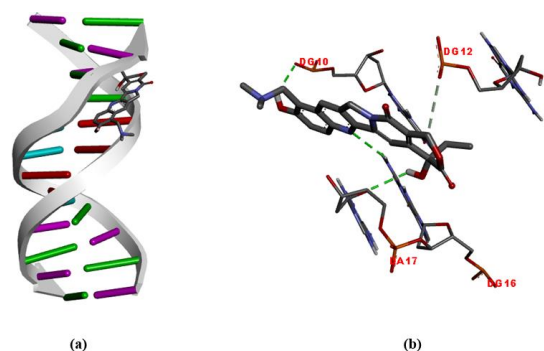


Figure 6. Docking of Topotecan with DNA. b) dotted lines present the interactions (binding affinity -9.2 kcal/mol)

Table 1. AutodockVina predicted the binding affinity values of the title compounds (kcal/mol).

| | B-DNA |
|--------------|-------|
| Gemcitabine | -6.5 |
| Irinotecan | -9.7 |
| Pemetrexed | -8.7 |
| Tamoxifen | -6.9 |
| Temozolomide | -7.6 |
| Topotecan | -9.2 |

If we compare the binding affinities of the molecules with DNA, it is seen that the Irinotecan molecule exhibits the strongest binding affinity with -9.7 kcal/mol towards DNA (see Table 1). The binding free energies of DNA-Temozolomide and DNA-Gemcitabine were calculated to be -5.09 and -16.53 kcal/mol by using the MM/PB(GB)SA method and the GB6 procedure [66]. We could not perform the

Table 3. The best pairwise alignment of Topotecan and other ligands

| Score | F | S | R | H | D | A | N | P | Molecules |
|---------|----|----|---|---|---|---|---|---|----------------------------|
| 12.0273 | 5 | 5 | 3 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | Topotecan and Pemetrexed |
| 9.0302 | 5 | 5 | 1 | 0 | 1 | 3 | 0 | 0 | Topotecan and Temozolomide |
| 10.5311 | 5 | 4 | 2 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | Topotecan and Gemcitabine |
| 6.01952 | 3 | 3 | 1 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | Topotecan and Tamoxifen |
| 20.1661 | 12 | 11 | 3 | 2 | 1 | 6 | 0 | 0 | Topotecan and Irinotecan |

F: Features, S: Spatial features, R: Aromatic, H: Hydrophobic, D: Donors, A: Acceptors, N: Negatives, P: Positives

calculations for all investigated complexes due to the insufficiency of the program. The pharmacophore properties of the investigated molecules are listed in Table 2.

To examine the common pharmacophoric characteristics shared by Topotecan and other ligands, a pairwise alignment of ligands was performed (see Table 3). The matching features are reflected in the pairwise alignment's score. This pharmacophore data will aid in the development of lead drugs for the target [70]. Topotecan and the investigated ligands have pharmacophoric characteristics, which is evidence of a similar kind of interaction with the target proteins.

Table 2. Pharmacophoric features of the ligands

| Molecule | F | S | R | H | D | A | N | P |
|--------------|----|----|---|---|---|---|---|---|
| Topotecan | 15 | 13 | 3 | 3 | 2 | 7 | 0 | 0 |
| Pemetrexed | 21 | 20 | 3 | 3 | 5 | 6 | 2 | 2 |
| Temozolomide | 10 | 10 | 2 | 1 | 1 | 5 | 0 | 1 |
| Gemcitabine | 10 | 8 | 2 | 0 | 4 | 4 | 0 | 0 |
| Tamoxifen | 14 | 14 | 3 | 9 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| Irinotecan | 18 | 17 | 3 | 6 | 1 | 8 | 0 | 0 |

F: Features, S: Spatial features, R: Aromatic, H: Hydrophobic, D: Donors, A: Acceptors, N: Negatives, P: Positives

The docking data further demonstrate the role of ligand acceptor characteristics in hydrogen bond formation and aromatic features in non-bonded interactions with active site residues, which proves the consistency of the pharmacophore finding and docking results. The superposition of pharmacophore models for all six ligands was also performed in order to identify common characteristics shared by the various structures (see Figure 7). The scores reflect the characteristics that ligands must possess in order to elicit the required biological activity against the specified targets. One aromatic feature and two acceptor features are common to all ligands (see Table 3).

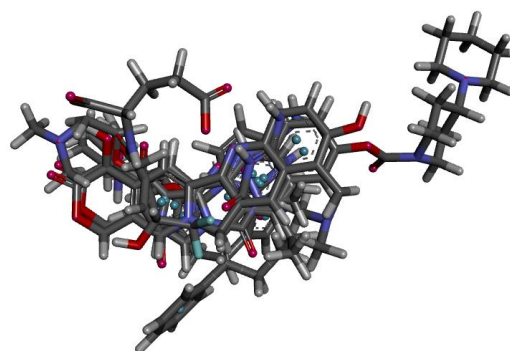


Figure 7. Superposition of all six ligand pharmacophoric models

Pharmacophore-based scoring method results support Docking analysis results. The Irinotecan molecule, which shows the highest binding affinity in DNA docking analysis (-9.7 kcal/mol), is also found to be the best ligand according to the pharmacophoric features.

According to the best alignment score (19.843) of the six investigated ligands, Irinotecan is the first, and Gemcitabine is the sixth molecule, indicating that among the 6 ligands, Irinotecan is the best and Gemcitabine is the worse ligand, according to the pharmacophoric properties (see Table 4). The result is also consistent with the docking analysis, as seen in Table 1, Gemcitabine was found to have the lowest binding affinity (-6.5 kcal/mol) to DNA, among the 6 ligands.

Table 4. Best alignment of the six investigated ligands

| Score | Molecules |
|--------|-----------------------------------------------------------------------|
| 19.843 | Irinotecan Topotecan Temozolomide Tamoxifen Pemetrexed Gemcitabine |

4. Conclusion

In this study, the possible interaction mechanisms of the 6 FDA-approved drugs (Pemetrexed, Irinotecan, Tamoxifen, Gemcitabine, Topotecan, and Temozolomide) with DNA were determined. Molecular docking studies revealed a strong interaction between the investigated drugs and DNA. Irinotecan exhibited the strongest binding affinity towards DNA (-9.7 kcal/mol), it was followed by Topotecan (-9.2 kcal/mol) and Pemetrexed (-8.7 kcal/mol). The results reveal that the target DNA had a more stable interaction with irinotecan compared to the other DNA-ligand complexes. The binding free energies of DNA-Temozolomide and DNA-Gemcitabine were estimated be -5.09 and -16.53 kcal/mol, respectively, by using MM/PB(GB)SA method and the GB6 procedure. However, the calculations with the other drugs were not be performed due to insufficiency of the program. Nevertheless, the calculated binding free energies of both complexes showed the stability of the structures. The pharmacophore analyses of the examined molecules were carried out and the structure-activity relationships of the molecules were presented comparatively.

Acknowledgment

This study was supported by the Research funds of Istanbul University (FDK-2019-34884, ÖNAP-2423).

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] Robson, M., Storm, C., Weitzel, J., Wollins, D., Offit, K. 2010. American society of clinical oncology policy statement update: genetic and genomic testing for cancer susceptibility. *Journal of Clinical Oncology*, 25(8), 893- 901.
- [2] Demirelli, F. 2003. Kanserin moleküler temelleri. *Güncel Klinik Onkoloji*, 9-15.
- [3] Rieger, P. 2006. Cancer biology and implications for practice. *Clinical Journal of Oncology Nursing*, 10(4), 457-460.
- [4] Hahn, W., Weinberg, R. 2002. Mechanisms of disease: rules for making human tumor cells. *New England Journal of Medicine*, 347, 1593-1603.
- [5] Lewin, B. 1997. *Genes VI*. Oxford University Press, New York, USA, 1089-129.
- [6] Schilsky, R.L. 1992. Antimetabolites. In: Perry MC, ed. *The Chemotherapy Source Book*. Baltimore, MD: Williams & Wilkin, 301-315.
- [7] Baykara, O. 2015. Current Therapies and Latest Developments in Cancer Treatment. *Horizons in Cancer Research*, 57, 105-156.
- [8] Mian, M., Tinelli, M., De March, E., Turri, G., Meneghini, V., Pescosta, N., ... & Pizzolo, G. 2016. Bortezomib, thalidomide and lenalidomide: Have they really changed the outcome of multiple myeloma?. *Anticancer Research*, 36(3), 1059-1065.
- [9] Yang, I. A., Shaw, J. G., Goddard, J. R., Clarke, M. S., & Reid, D. W. 2016. Use of inhaled corticosteroids in COPD: improving efficacy. *Expert Review of Respiratory Medicine*, 10(3), 339-350.
- [10] Lee, C. H., Hyun, M. K., Jang, E. J., Lee, N. R., Kim, K., & Yim, J. J. 2013. Inhaled corticosteroid use and risks of lung cancer and laryngeal cancer. *Respiratory medicine*, 107(8), 1222-1233.
- [11] Patil, Y., Amitay, Y., Ohana, P., Shmeeda, H., & Gabizon, A. 2016. Targeting of pegylated liposomal mitomycin-C prodrug to the folate receptor of cancer cells: Intracellular activation and enhanced cytotoxicity. *Journal of Controlled Release*, 225, 87-95.
- [12] Michalska, M., Schultze-Seemann, S., Bogatyreva, L., Hauschke, D., Wetterauer, U., & Wolf, P. 2016. In vitro and in vivo effects of a recombinant anti-PSMA immunotoxin in combination with docetaxel against prostate cancer. *Oncotarget*, 7(16), 22531.
- [13] Olsen, I. H., Knigge, U., Federspiel, B., Hansen, C. P., Skov, A., Kjær, A., & Langer, S. W. 2014.

- Topotecan monotherapy in heavily pretreated patients with progressive advanced stage neuroendocrine carcinomas. *Journal of Cancer*, 5(8), 628.
- [14] Taylor, E.C., Patel, H.H. 1992. Synthesis of pyrazolo(3,4-d)pyrimidine analogues of the potent antitumor agent n-{4-(2-(2-amino-4(3h)-oxo-7h-pyrrolo(2,3-d)pyrimidin-5-yl)ethyl) benzoyl}-l-glutamic acid (LY231514). *Tetrahedron Lett.*, 48, 8089-8100.
- [15] Clarke, S., Millward, M., Findlay, M. et al. 1998. Activity of the multi-targeted antifolate MTA (LY231514) in advanced non-small cell lung cancer (NSCLC). *Ann. Oncol.*, 9, 86.
- [16] Rusthoven, J., Eisenhauer, E., Butts, C. et al. 1999. Multitargeted antifolate, LY231514, as first-line chemotherapy for patients with advanced non-small-cell lung cancer: a phase II study. *J. Clin. Oncol.*, 17,1194-1199.
- [17] Lind, M.J., Smith, I.E., Coleman, R.E. 1998. Phase II study of MTA (LY231514) in patients (pts) with locally recurrent or metastatic breast cancer (LR/MBC). *Proc. Am. Soc. Clin. Oncol.*, 17, 433a.
- [18] Spielmann, M., Martin, M., Hamer, M. et al. 1999. Activity of MTA (Multitargeted Antifolate, LY231514) in metastatic breast cancer (MBC) patients previously treated with an anthracycline and a taxane. *Breast Cancer Res Treat.*, 57,123.
- [19] Cripps, C., Burnell, M., Jolivet, J. 1999. Phase II study of first-line LY231514 (multitargeted antifolate) in patients with locally advanced or metastatic colorectal cancer: an NCIC clinical trials group study. *Ann. Oncol.*, 10, 1175-1179.
- [20] John, W., Picus, J., Blanke, C. 2000. Multi targeted antifolate (pemetrexed disodium, LY231514) activity in patients with advanced colorectal cancer results from a phase II study. *Cancer*, 88,1807-1813.
- [21] Pivot, X., Raymond, E., Gedouin, D. et al. 1999. Phase II trial of MTA (LY231514, a multitargeted antifolate) in advanced or recurrent squamous cell carcinoma of the head and neck. *Proc. Am. Soc. Clin. Oncol.*, 18, 397a.
- [22] Celio, L., Bajetta, E., Toffolatti, L. 2000. Phase II trial of pemetrexed disodium administered every 21 days in patients (pts) with gastric cancer: efficacy and toxicity without and with folic acid. *Ann. Oncol.*, 11, 65.
- [23] Pazares, L., Taberero, J., Moyano A. 1998. Significant activity of the multi-targeted antifolate MTA (LY231514) in advanced transitional cell carcinoma (TCC) of the bladder: results of a phase II trial. *Ann. Oncol.*, 9, 292.
- [24] Goedhals, L., van Wijk A.L. 1998. MTA (LY231514) in advanced carcinoma of the cervix. *Ann. Oncol.*, 9, 339a.
- [25] Miller, K.D., Loehrer, P.J., Picus, J. et al. 2000. Phase II study of the multi-targeted antifolate LY231514 (ALIMTAtm), MTA, pemetrexed disodium) in patients with advanced pancreatic cancer. *Ann. Oncol.*, 11,101-103.
- [26] Grindey, G.B., Shih, C., Barnett, C.J. et al. 1992. LY231514, A novel pyrrolopyrimidine antifolate that inhibits thymidylate synthase (TS). *Proc. Am. Assoc. Cancer Res.*, 33,411.
- [27] Shih, C., Chen, V.J., Gossett, L.S. et al. 1997. LY231514, a pyrrolo (2,3-d) pyrimidine-based antifolate that inhibits multiple folate-requiring enzymes. *Cancer Res.*, 57,1116-1123.
- [28] Grem, J.L. 1990. Fluorinated pyrimidines. In: Chabner BA, Collins JM, eds. *Cancer Chemotherapy: Principles and Practice*. Philadelphia, Lippincott, 180-224.
- [29] Schilsky, R.L. 1992. Antimetabolites. In: Perry MC, ed. *The Chemotherapy Source Book*. Baltimore: Williams & Wilkins, 301-315.
- [30] Shih, C., Chen, V.J., Gossetti, L.S., Gates, S.B., MacKellar, W.C., Habeck, L.L. et al. 1997. LY231514, a pyrrolo[2,3-d]pyrimidine-based antifolate that inhibits multiple folate requiring enzymes. *Cancer Res.*, 57, 1116-23.
- [31] Schultz, R.M., Chen, V.J., Bewley, J.R., Roberts, E.F., Shih, C., Dempsey, J.A. 1999. Biological activity of the multitargeted antifolate, MTA (LY231514), in human cell lines with different resistance mechanisms to antifolate drugs. *Sem Oncol.*, 26, 68-73.
- [32] Pharmacia and Upjohn. *Camptosar product monograph*. Mississauga, Ontario; 26 August 1999.
- [33] Ferlay, J., H. R. Shin, F. Bray, D. Forman, C. Mathers, and D. M. Parkin. 2010. Estimates of worldwide burden of cancer in 2008: GLOBOCAN 2008. *Int. J. Cancer*, 127, 2893-2917.
- [34] Jemal, A., F. Bray, M. M. Center, J. Ferlay, E. Ward, and D. Forman. 2011. Global cancer statistics. *CA Cancer J. Clin.*, 61, 69-90.
- [35] Van Cutsem, E., Köhne, C. H., Hitre, E., Zaluski, J., Chang Chien, C. R., Makhson, A., ... & Rougier, P. 2009. Cetuximab and chemotherapy as initial treatment for metastatic colorectal cancer. *New England Journal of Medicine*, 360(14), 1408-1417.
- [36] Schmoll, H. J., E. Van Cutsem, A. Stein, V. Valentini, B. Glimelius, K. Haustermans, et al. 2012. *ESMO Consensus Guidelines for management of patients with colon and rectal*

- cancer. A personalized approach to clinical decision making. *Ann. Oncol.*, 23, 2479–2516.
- [37] Seymour, M. T., Maughan, T. S., Ledermann, J. A., Topham, C., James, R., Gwyther, S. J. Et al. 2007. Different strategies of sequential and combination chemotherapy for patients with poor prognosis advanced colorectal cancer (MRC FOCUS): a randomised controlled trial. *The Lancet*, 370(9582), 143-152.
- [38] Rothenberg, M.L., Kuhn, J.G., Schaaf, L.J. et al. 1998. Alternative dosing schedules for irinotecan. *Oncology (Huntington)*, 12, 68-71.
- [39] McDaniel, R. E., Maximov, P. Y., Jordan, V. C. 2013. Estrogen-mediated mechanisms to control the growth and apoptosis of breast cancer cells: a translational research success story. *Vitamins & Hormones*, 93, 1-49.
- [40] Maximov, P.Y., Lee, T.M., Jordan, V.C. 2013. The discovery and development of selective estrogen receptor modulators (SERMs) for clinical practice. *Curr. Clin. Pharmacol.*, 8, 135-155.
- [41] Ruddy, K.J., Desantis, S.D., Gelman, R.S., Wu, A.H., Punglia, R.S., Mayer, E.L., Tolaney, S.M., Winer, E.P., Partridge, A.H., Burstein, H.J. 2013. Personalized medicine in breast cancer: tamoxifen, endoxifen, and CYP2D6 in clinical practice. *Breast Cancer Res. Treat.*, 141,421-427.
- [42] Ariazi, E. A., Ariazi, J. L., Cordera, F., & Jordan, V. C. 2006. Estrogen receptors as therapeutic targets in breast cancer. *Current topics in medicinal chemistry*, 6(3), 181-202.
- [43] MacGregor, J.I, Jordan, V.C. 1998. Basic guide to the mechanisms of antiestrogen action. *Pharmacol Rev.*, 50, 151-196.
- [44] Shiau, A.K., Barstad, D., Loria, P.M. et al. 1998. The structural basis of estrogen receptor coactivator recognition and the antagonism of this interaction by tamoxifen. *Cell*, 95, 927-937.
- [45] Wong, A., Soo, R.A., Yong, W.P., Innocenti, F. 2009. Clinical pharmacology and pharmacogenetics of gemcitabine. *Drug Metab Rev.*, 41,77-88.
- [46] Montano, R., Khan, N., Hou, H., Seigne, J., Ernstoff, M. S., Lewis, L. D., & Eastman, A. 2017. Cell cycle perturbation induced by gemcitabine in human tumor cells in cell culture, xenografts and bladder cancer patients: implications for clinical trial designs combining gemcitabine with a Chk1 inhibitor. *Oncotarget*, 8(40), 67754.
- [47] Alvarellos, M. L., Lamba, J., Sangkuhl, K., Thorn, C. F., Wang, L., Klein, D. J., ... & Klein, T. E. 2014. PharmGKB summary: gemcitabine pathway. *Pharmacogenetics and genomics*, 24(11), 564.
- [48] Congur, G., Erdem, A., & Mese, F. 2015. Electrochemical investigation of the interaction between topotecan and DNA at disposable graphite electrodes. *Bioelectrochemistry*, 102, 21-28.
- [49] Gai, X.J., Wei, Y.M., Tao, H.M., An, D.Z., Sun, J.T., Li, B.S. 2016. Comparison of long-term survival between temozolomide-based chemoradiotherapy and radiotherapy alone for patients with low-grade gliomas after surgical resection. *Onco. Targets Ther.*, 9, 5117-5121.
- [50] Ashby, L.S., Smith, K.A., Stea, B. 2016. Gliadel wafer implantation combined with standard radiotherapy and concurrent followed by adjuvant temozolomide for treatment of newly diagnosed high-grade glioma: A systematic literature review. *World J. Surg. Oncol.*, 14, 225.
- [51] Kobylinska, L.I., Klyuchivska, O.Y., Grytsyna, I.I., Finiuk, N., Panchuk, R.R., Starykovich, M.O., Lehka, L., Lesyk, R.B., Zimenkovsky, B.S., Stoika, R.S. 2017. Differential pro-apoptotic effects of synthetic 4-thiazolidinone derivative Les-3288, doxo- rubicin and temozolomide in human glioma U251 cells. *Croat. Med. J.*, 58, 150-159.
- [52] Chen, T.C., Cho, H.Y., Wang, W., Wetzel, S.J., Singh, A., Nguyen, J., Hofman, F.M., Schönthal, A.H. 2015. Chemotherapeutic effect of a novel temozolomide analog on nasopharyngeal carcinoma in vitro and in vivo. *J. Biomed. Sci.*, 22, 71.
- [53] Davis, M.E. 2016. HHS public access. *Clin. J. Oncol. Nurs.*, 20, S2-S8.
- [54] Quan, R., Zhang, H., Li, Z., Li, X. 2020. Survival analysis of patients with glioblastoma treated by long-term administration of temozolomide. *Medicine*, 99, e18591.
- [55] Jiapaer, S., Furuta, T., Tanaka, S., Kitabayashi, T., Nakada, M. 2018. Potential strategies overcoming the temozolomide resistance for glioblastoma. *Neurol. Med. Chir.*, 58, 405-421.
- [56] Lopes, I.C., De Oliveira, S.C.B., Oliveira-Brett, A.M. 2013. Temozolomide chemical degradation to 5-aminoimidazole-4-carboxamide-Electrochemical study. *J. Electroanal. Chem.*, 704, 183-189.
- [57] Wei, J.H., Zhou, R.H., Peng, Y., Liu, Y.C. 2013. Studies on the Binding Properties of Temozolomide with DNA. *Asian J. Chem.*, 25, 2597-2600.
- [58] Gurova, K. 2009. New hopes from old drugs: revisiting DNA-binding small molecules as anticancer agents. *Future oncology*, 5(10), 1685-1704.
- [59] Shao, Y., Molnar, L.F., Jung, Y., Kussmann, J., Ochsenfeld, C. et al. Advances in methods and algorithms in a modern quantum chemistry

- program package. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2006, 8(27), 3172-3191.
- [60] Stewart, J.J.P. 1989. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. *J. Comput. Chem.*, 10(2), 209-220.
- [61] Stewart, J.J.P. 1989. Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications. *J. Comput. Chem.*, 10 (2): 221-264.
- [62] Stewart, J.J.P. 1991. Optimization of parameters for semiempirical methods. III Extension of PM3 to Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, and Bi. *Journal of Computational Chemistry*. 12 (3), 320-341.
- [63] Stewart, J.J.P. 2004. Optimization of parameters for semiempirical methods IV: Extension of MNDO, AM1, and PM3 to more main group elements. *Journal of Molecular Modeling*, 10 (2), 155-64.
- [64] Trott, O., Olson, A.J. 2010. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *Journal of computational chemistry*, 31(2), 455-461.
- [65] Drew, H. R., Wing, R. M., Takano, T., Broka, C., Tanaka, S., Itakura, K., & Dickerson, R. E. 1981. Structure of a B-DNA dodecamer: conformation and dynamics. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 78(4), 2179-2183.
- [66] Wang, Z., Wang, X., Li, Y., Lei, T., Wang, E., Li, D., Kang, Y., Zhu, F., Hou, T. 2019. farPPI: a webserver for accurate prediction of protein-ligand binding structures for small-molecule PPI inhibitors by MM/PB (GB) SA methods. *Bioinformatics*, 35(10), 1777-1779.
- [67] Inbar Y, Schneidman-Duhovny D, Dror O, Nussinov R, Wolfson HJ. Deterministic Pharmacophore Detection via Multiple Flexible Alignment of Drug-Like Molecules. In Proc. of RECOMB 2007, vol. 3692 of Lecture Notes in Computer Science, pp. 423-434. Springer Verlag.
- [68] Schneidman-Duhovny D, Dror O, Inbar Y, Nussinov R, Wolfson HJ. PharmaGist: a webserver for ligand-based pharmacophore detection. *Nucleic Acids Research* 2008.
- [69] Dror O, Schneidman-Duhovny D, Inbar Y, Nussinov R, Wolfson HJ. Novel approach for efficient pharmacophore-based virtual screening: method and applications. *J Chem Inf Model*. 2009 Oct;49(10):2333-43.
- [70] Chinnathambi, R., Santhanam, V., Vadivelu, M., Ramachandran, U. P., & Hopper, W. (2017). Synthesis, crystal studies and pharmacological role prediction of 3-iodo-2- methyl-1 phenyl sulfonyl-1h indole. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 10(3), 341-346.

Zeolit Üzerine Desteklenmiş Fe Katkılı TiO₂ üzerinde İndigo Boyasının Fotobozunmasının Araştırılması

Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR*¹, Levent ŞENDOĞDULAR¹

¹Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 38039, Kayseri, Türkiye

(Alınış / Received: 08.02.2021, Kabul / Accepted: 27.06.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Zeolit,
Demir,
TiO₂,
Fotokatalizör,
İndigo boyası

Özet: Çevre kirliliği ve yenilenebilir enerji üretimi gibi fotokatalitik uygulamalarda yüksek etkinliği nedeniyle, titanyum dioksit (TiO₂), katkılı/katkısız fotokatalizör malzeme olarak kullanım yaygınlığı ile öne çıkmaktadır. Uygulama ortamında homojenliği ve kontrollü dağılımı sağlayabilmek adına boşluk boyutu elverişli olan zeolit A mineralinin desteği ile TiO₂ ve katkı malzemesinin faz dağılımı hassas bir şekilde kontrol edilebilmektedir. Fe iyonları yüklü TiO₂ destekli zeolit fotokatalizörleri sol-gel yöntemiyle hazırlanmış ve görünür ışık altındaki fotokatalitik aktivitesinin indigo boyası üzerinde ki etkilerin araştırılması hedeflenmiştir. Bu nedenle bu çalışma zeolit/demir (Fe) katkılı TiO₂'nin indigo boyasında ki fotokatalitik özelliklerinin tayinini içermektedir. Elde edilen nanotozlardan sol-jel tekniği kullanılarak viskoz bir çözelti elde edilmiştir. Hazırlanan kompozitlerin yapısı X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile karakterize edilmiştir. TiO₂'in ışığı soğurma aralığının Fe katkısı ve zeolit desteği ile görünür ışık bölgesine genişletilebileceği UV-Vis Spektrofotometre çalışmaları ile belirlenmiştir. Hazırlanan tozların görünür ışık fotokatalitik aktiviteleri indigo boyasının bozunma çalışmaları ile saptanmıştır. TiO₂, zeolit ve TiO₂/zeolit nanotozları ile karşılaştırıldığında Fe katkılı-TiO₂/zeolit nanotozlarının 120 saat sonunda %99 bozuluma uğrayarak en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir. Çalışma sonucunda Fe katkılı TiO₂'nin zeolit desteği ile TiO₂ nanotozunun optik özelliklerinin optimize edilebildiği anlaşılmıştır.

Investigation of Photodegradation of Indigo Dye on Fe Doped TiO₂ Supported with Zeolite

Keywords

Zeolite,
Iron,
TiO₂,
Photocatalyst,
Indigo dye

Abstract: Due to its high efficiency in photocatalytic applications such as environmental pollution and renewable energy production, titanium dioxide (TiO₂) stands out with its widespread use as a doped / undoped photocatalyst material. In order to ensure homogeneity and controlled distribution in the application environment, the phase distribution of the TiO₂ and the additive material can be precisely controlled with the support of the zeolite A mineral whose gap size is suitable. TiO₂ supported zeolite photocatalysts loaded with Fe ions prepared by sol-gel method and it was aimed to investigate the effects of photocatalytic activity under visible light on indigo dye. Therefore, this study includes the determination of photocatalytic properties of zeolite / iron (Fe) doped TiO₂ in indigo dye. Using the sol-gel technique, a viscous solution was obtained from the nanopowder obtained. The structures of prepared composites were characterized by means of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). It has been determined by UV-Vis Spectrophotometer studies that the light absorption range of TiO₂ can be extended to the visible light region with Fe contribution and zeolite support. Visible light photocatalytic activities of the prepared powders were determined by the degradation studies of the indigo dye. Compared to TiO₂, zeolite and TiO₂ / zeolite nanopowder, Fe doped-TiO₂/zeolite nanopowder has 99% degradation after 120 hours and has the highest photocatalytic activity. As a result of the study, it was understood that the optical properties of TiO₂ nanopowder could be optimized with the support of Fe doped TiO₂ and zeolite.

1. Giriş

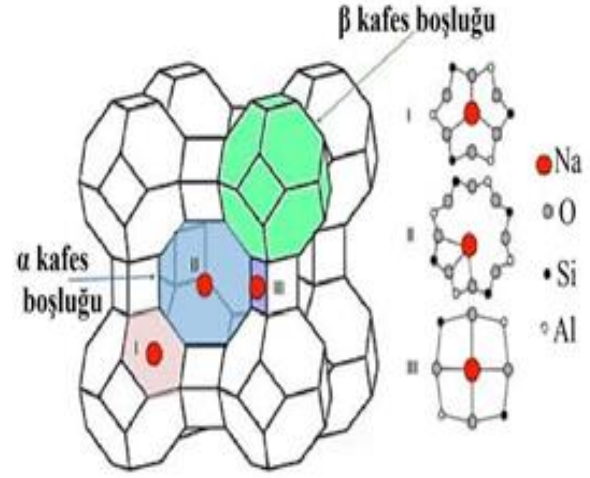
Doğal enerji kaynağı üretmek ve çevre kirliliğine karşı toksik atıkları parçalamak gibi önemli kullanımları olan fotokatalizörlerin geliştirilmesi hem ekonomik hem de bilimsel açıdan öneme sahiptir. Katalizör malzemelerin elektronik ve katalitik özelliklerini düzenlemek için farklı bileşenler ve üretim yöntemleri kullanılmaktadır. Bu teknolojilerin temelini oluşturan yarı iletken teknolojisi kritik öneme sahiptir. Metal oksitler ve sülfürler (TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃, SiO₂, Nb₂O₅, CdS, SnO₂ vb.) genellikle yarı iletken fotokatalizör olarak kullanılmaktadırlar.

TiO₂ yarıiletken olarak fotokatalizörlerde, güneş pillerinde, yansıma önleyici kaplamalarda, gaz sensörlerinde, bellek cihazlarında ve kendi kendini temizleyen malzemelerde kullanılabilme özelliğinden dolayı ilgi görmektedirler [1-6]. TiO₂, ayrıca toksik olmayan, kararlı, ucuz, UV ışık uyarımına ($\lambda_{UV} \leq 400\text{nm}$) izin veren ve dolayısıyla akademik ve endüstriyel olarak ilgi gören fotokatalizörlerden birisidir. TiO₂'nin avantajlarına rağmen, görünür ışık altında çalışmasını kısıtlayan geniş bant aralığı (anataz ~ 3.2eV, rutil ~ 3.0eV), düşük fotonik verimi ve geri dönüşümü azaltan hızlı yük taşıyıcı rekombinasyonu gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Metal ve metal olmayan katkılama [7-8], birlikte katkılama (codoping) [9-10] yüzey modifikasyonu [11-12] ve boya hassaslaştırma (dye sensitization) [13] gibi çeşitli yöntemler aracılığıyla TiO₂'nin dezavantajlarını ortadan kaldırmak için çalışmalar yapılmaktadır.

Bazı araştırma grupları metal iyonlarının TiO₂ içine katılanmasının, fotokatalitik aktiviteyi görünür ışık altında arttırdığını göstermişlerdir [1]. Ayrıca farklı metal iyonları arasında demirin (Fe), literatürde birçok araştırmacı tarafından TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini arttırdığı gösterilmiştir [14-16]. Bunlardan Halimeh ve grubu [17] Fe katkılı TiO₂ nanotozlarını sol-gel yöntemi ile ürettikleri katalizin UV ışık altında fotokatalitik RR 198 bozunmasının en yüksek değere sahip olduğunu göstermişlerdir.

Bununla birlikte, TiO₂'nin fotokatalitik performansını arttırmanın bir diğer yöntemi, adsorban (destek) malzemelere tutturulmalarıdır. TiO₂'nin gözenekli bir yüzey üzerinde adsorpsiyonu veya enkapsülasyonu, kesin olarak faz ayrılmasını ve yüksek yüzey alanının kontrol edilmesini sağlar, böylece TiO₂'nin adsorpsiyon ve yoğunlaşma özellikleri artar. Bu, TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini artırır. TiO₂ nanotozları için bir destek malzemesi olarak; çoğunlukla aktif karbon [18], cam lifi [19], kil [20-22], ve zeolitler [23-25] incelenmiştir. Bu destek malzemeleri arasında, zeolitler, yüksek yüzey alanı, düzgün gözenekleri, fotokimyasal kararlılığı, çevre dostu oluşu, hidrofilik/hidrofobik özellikleri ve ayrıca organik kirlenmeler için yüksek adsorpsiyon kapasitesiyle dikkat çekmektedirler [26-28]. Zeolitler, farklı iyonlarının elektron verme/kabul etme kabiliyetleri

sayesinde yük taşıyıcı rekombinasyonunu engelleyerek fotokatalitik adsorpsiyonu geliştirebilmektedirler [29].



Şekil 1. A tipi bir zeolit (Na-A) kristal kafes örgüsü [30].

Zeolitler, moleküler boyut aralığında (~3-15Å), belirli boyutsal şekillerde, uniform gözenekler ve boşluklara sahip olan, birbirine bağlı TO₄ tetrahedronlar (T=Si, Al vb.) ile oluşturulan kristal mikro gözenekli malzemelerdir [42-43]. Yapılarında ki Si/Al oranlarına ve içerdikleri katyon cinsine bağlı farklılıklara rağmen zeolitler; '(M⁺,M²⁺)O.Al₂O₃.9SiO₂.nH₂O' genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada M⁺ bir alkali katyon olup genellikle Na⁺ veya K⁺, nadiren de Li⁺ olur. M²⁺ ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺ nadiren de Ba²⁺, Sr²⁺ olabilmektedir [40-41]. A tipi zeolitler, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ veya H⁺ gibi farklı bir dengeleme katyonuna sahiptirler. [Na₁₂(AlO₂)₁₂(SiO₂)₁₂·27H₂O, genel kimyasal bileşim gösterimidir. Her üç zeolit (3A, 4A ve 5A) de aynı Si/Al = 1 oranına sahiptir [30]. Kafes görevi gören Na-4A tipi, fotokatalitik kompozitin sentezine uygun zeolitinin bazı özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Bu çalışma için endüstriyel sınıf zeolit-4A seçilmiştir, çünkü 500 nm'den daha küçük boyuta sahip partiküllerin su sistemine daha çok sızıntıya sebep olduğu ve bununla ikincil kontaminasyona yol açtığı bilinmektedir [57]. Bu nedenle, pratik uygulamalar için desteklerin ve / veya katalizörlerin 500 nm'den büyük partikül boyutuna sahip olması arzu edilir. Bu çalışmada seçilen endüstriyel sınıf zeolit-4A'nın ortalama boyutu 1 µm'dir.

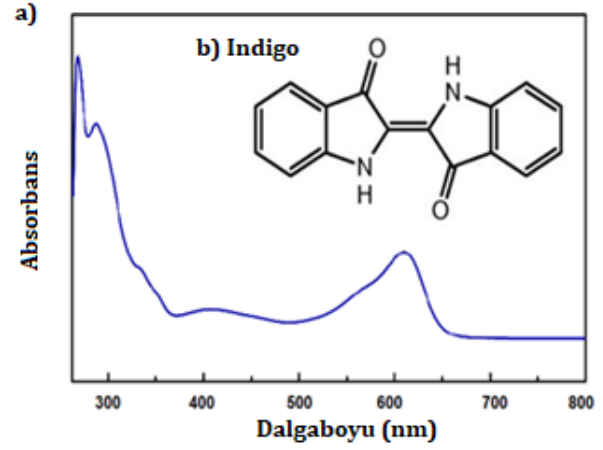
Tablo 1. A tipi zeolitlerin bazı özellikleri [30].

| Zeolit | 3A | 4A | 5A |
|-----------------------------------------------|----------------|-----------------|------------------|
| Gözenek çapı (Å) | 3 | 4 | 5 |
| Nem (%) | < 2 | < 2 | < 2 |
| Dengeleyici katyon | K ⁺ | Na ⁺ | Ca ²⁺ |
| Su kapasitesi (%) | 20.0 | 28.5 | 28.0 |
| Yığın(bulk) yoğunluğu (lb / ft ³) | 40 | 50 | 45 |

Boyalar, sentetik kökenleri ve karmaşık aromatik yapıları nedeniyle genellikle biyolojik olarak parçalanamayan veya parçalanabilen maddeler olarak

su kirliliğinin başlıca sorumlularıdır [44]. Modern endüstriyel toplumlarda boyalar tekstil, baskı ve gıdada yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyama prosesleri sırasında boyanın %1-15'inin kaybolduğu ve atık suya salındığı tahmin edilmektedir. Ekosisteme çok renkli atık sularının boşaltılması, su kirliliği gibi çevresel sorunlara yol açmaktadır ve bu nedenle endüstriyel atıkların imha edilmesi önemli bir konudur. Başka bir deyişle, boyalar su ortamı için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır. Bununla birlikte, boya kirliliği sadece su kalitesini etkilemekle kalmamakta aynı zamanda kanserojen olmaları nedeniyle insan sağlığına tehlike arz etmektedirler. Bu nedenle, son yirmi yılda, suda bulunan boyaların çıkarılması, yok edilmesi veya geri kazanılmasına yönelik stratejiler geliştirmek için araştırmalar devam etmektedir [54]. Bu çalışmada da, *indigo boya*, fotobozunma testleri için hedef kirlenici olarak kullanılmıştır.

İndigo boya (çivit mavisini), ayırt edici mavi renge sahip organik bir bileşiktir [31]. Modern zamanlarda, sentetik olarak büyük miktarlarda (20bin ton/yıl) üretilmekte ve ağırlıklı olarak denim kumaş veya kot gibi pamuklu malzemelerin boyanmasında kullanılmaktadır. Özellikle, polyester elyafların ve kotların boyanmasında en yaygın kullanılan tekstil boyama ajanları arasındadır. İndigo boya, C₁₆H₁₀N₂O₂ moleküler formülüne (Şekil 2) sahiptir [31]. Bu boya, indigo bitkisinden (*indigofera tinctoria*) ve çivit otundan (*isatis tinctoria*) elde edilen mavi bir renklendiricidir. İndigo, suda ki çözünürlüğü düşüktür (2ppm) ve böyle bir durumda selüloz liflerine afinitesi yoktur. Bu nedenle, boyamadan önce sodyum ditiyonit (Na₂S₂O₄) gibi güçlü bir indirgeme ajanı ile çözünür formuna (*leuco*) indirgenmesi gerekir. Bu ajan, indigo boyayı suda çözünür bir forma dönüştürmeye yardımcı olur. Bu nedenle, boya selüloz lifi ile kimyasal afinite geliştirebilir [45-46]. Dahası, indigo boyalar çeşitli çevresel sorunlara yol açan, boya açısından zengin atıklar oluşturur [47]. Bu boyalar genellikle içme, yıkama veya kişisel temizlik faaliyetleri için insanlar tarafından kolayca erişilebilen doğal su akıntılarında karışmaktadır. Dolayısıyla, bu tür su kirliliği insan sağlığına tehdit oluşturmaktadır. Ayrıca sentetik boyaların su sistemine atılması, gazların ışık penetrasyon çözünürlüğünü önleyerek su ekosisteminin fotokimyasal aktivitelerine de zarar verebilmektedir [44]. İndigo boyası, geleneksel biyolojik arıtma yöntemleri kullanılarak uzaklaştırılması zor olan çok kararlı bir moleküldür [48]. Bu nedenle renkli atık suyunu çevreye ve su kaynaklarına deşarj etmeden önce arıtmak gerekir [49]. İndigo molekülleri ayrıca kil içindeki kanallara girerek kararlı kimyasal bağlar oluşturabilir [32-33]. Zeolitik suyun kısmen uzaklaştırılmasına veya yapısal suyun ortadan kaldırılmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda, boşalan kısımlarda indigo'nun kil ile kimyasal tepkimesi sonucu oluşan maya mavisini olarak bilinen bir organo-kil hibrit pigmenti tespit edilmiştir [34-36].



Şekil 2. İndigo boyasının a) Uv-Vis absorpsiyon grafiği, b) kimyasal formülü.

Fe katkısının aktiviteyi arttırdığı birçok çalışmada gösterilmiştir. ZSM-5 zeolitine demir eklenmesinin onu bir fotokatalizör yapabileceğini literatürde gösterilmiştir [55-56]. Fe-ZSM-5 çerçevesinde TiO₂ desteği olarak oluşan uyarılmış demirin durumu, yarı iletkenler üzerindeki fotojenere elektron deliği çiftleriyle aynı rolü oynar. Bu nedenle, Fe-ZSM-5 çerçevesindeki demirin d orbitalleri ile Ti (3d)'nin iletim bandı örtüşmesi ve Fe⁺³(d)'nin TiO₂ iletim bandına elektron transferi, TiO₂'nin bant boşluğunu azaltacak ve görünür ışık absorpsiyon kabiliyetini artırarak fotokatalizörün aktivitesini iyileştirecektir [55-56].

Bu çalışmada, Fe iyonları yüklü TiO₂ destekli zeolit fotokatalizörleri sol-gel yöntemiyle hazırlanmış ve görünür ışık altındaki fotokatalitik aktivitesinin indigo boyası üzerinde ki etkilerin araştırılması hedeflenmiştir. Çalışmada 4Å gözenek boyutlu a tipi zeolite demir katkılı TiO₂'in yüklenmesi gerçekleştirilmiş ve sentezlenen malzeme ile indigo mavisinin fotokatalitik bozundurma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 4Å gözenek boyutlu a tipi zeolite yüklemiş demir katkılı TiO₂ ile ilgili bir çalışmaya literatürde karşılaşılmamıştır. Fe Elde edilen Fe-TiO₂/zeolit kompozit malzeme, artan adsorpsiyon kabiliyeti ve zeolit desteği ile faz dağılımı üzerinden geliştirilen yük ayrışması sayesinde TiO₂'nin görünür ışık altında aktivasyonunu geliştirmek adına potansiyel içermektedir.

2. Materyal ve Metot

Gerekli sarf malzemelerin literatür ile karşılaştırmayı sağlayacak uygun saflık ve kimyasal yapıda olmasına dikkat edilmiştir. Nanotozların sentezlenmesinde kullanılan kimyasal malzemeler: Na-4A tipi zeolit (ürün kodu: Z3125 veya 96096), yüksek saflıkta etanol (%99.7), polivinil prolidon (1.300.000 g/mol) ve titanium(IV)izopropoksit (≥%97), Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Katkılama elementi olarak kullanılan demir (III) nitrat nonahidrat (%99) ise Merck firmasından tedarik edilmiştir.

Zeolitin safsızlıklardan arınması ve gözenekli tanelerin kapalı mikro ve mezo gözeneklerinin açılması için ön işlem olarak; 20 gram Na-4A tipi zeolit 50 ml etanol içinde 80°C sabit sıcaklıkta ve manyetik karıştırıcıda 450 rpm karıştırma hızında 5 saat boyunca karıştırılmıştır. İşlem sonrasında yıkayıp, süzildikten sonra, vakum fırınında 100°C sabit sıcaklıkta bir gece bekletilmiştir.

Behere konulan 10 ml etanol içerisinde ağırlıkça % 3 katkılama oranında demir (III) nitrat nonahidrat manyetik karıştırma yardımıyla çözülmüştür. Ardından eklenmesi gereken miktardaki titanyum(IV)izopropoksit yoğunluk hesabı üzerinden ml'ye çevrilerek gereken miktar kademeli olarak çözeltiye eklenmiştir. %20 TiO₂ emdirilmiş zeolit elde etmek için zeolit ve TiO₂ miktarları hesaplanmıştır. 30 dakika boyunca homojen bir çözeltinin oluşması için karıştırılmışlardır. Daha sonra PVP polimeride eklenip karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Hesaplanan miktarda zeolit minerali eklenerek 80°C sabit sıcaklıkta 300 devir/dakika karıştırma hızında yaklaşık olarak 5 saat boyunca jel oluşana kadar karıştırılmıştır. İşlem sonrasında gece boyunca jel etüvde 100°C'de kurutulduktan sonra Protherm marka kül fırınında 10°C/dakika ısıtma hızı ile 2 saat boyunca 500°C'de kalsine edilmiştir. Tozların faz yapısı ve morfolojisini incelemek için X-ışını kırınımı (Bruker AXS D8, X-Ray Diffraction, XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscopy, SEM) analizleri yapılmıştır.

Uv-Vis-DRS spektrofotometre cihazı sentezlenen fotokatalizör malzemenin uygulanan ışık spektrumu altındaki optik geçirgenliği üzerinden band boşluk enerjisinin tespit edilmesinde kullanılmaktadır. Numunelerin 200-600nm dalgaboyu aralığındaki ışık emilimleri belirlendikten sonra aşağıda belirtilen denklikler üzerinden band boşluk enerjisi (E_g) hesaplanmıştır.

$$(\alpha \cdot hv)^n = A \cdot (hv - E_g), \quad E_g = \frac{\Delta\sqrt{(\alpha \cdot hv)}}{\Delta hv} \quad (1)$$

$h\nu$ = foton enerjisi,

α = enerji emilim sabiti,

A = enerji emilim aralığı parametresi,

n = optik geçirgenlik parametresi,

Katalizörün etkinliğini belirlemek için, indigo çözeltisi içine konan numuneler toplamda 120 dakika görünür ışığa maruz bırakılmıştır. Fotokatalizörün 0,0017 gramı, 10 ppm indigo boya çözeltisi ile karıştırılmıştır; bu karışım adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin elde edilmesi için 1 saat boyunca karanlıkta tutulmuştur. Numunenin yaklaşık 2 ml'si, optik soğurma ölçümü için alınıp analiz edilmiştir ve bu değer 0 dakika absorbansı olarak kaydedilmiştir. Çözelti daha sonra 120 dakika görünür ışık altında tutulmuştur. 20ml çözeltiden her 30 dakikada bir numune alınıp ölçülmüş ve her ölçümde alınan 1.7ml'lik çözelti

analizden sonra reaksiyon kabına geri transfer edilmiştir. İndigo bozunması, ışık kaynağı olarak Iviumstat modulight cihazının görünür ışık modu ile Uv/vis spektrofotometresi (HR 4000, Ocean Optic;) kullanılarak 610 nm dalga boyundaki en güçlü absorbans bandındaki değişimler incelenerek değerlendirilmiştir. İndigo bozulma yüzdesi aşağıdaki formül üzerinden her bir numune için tek tek hesaplanıp sonuçlar grafiğe dökülmüştür.

$$\%Bozunma = (C_0 - C) / C_0 \cdot 100 \quad (2)$$

C_0 = Başlangıçtaki konsantrasyon,

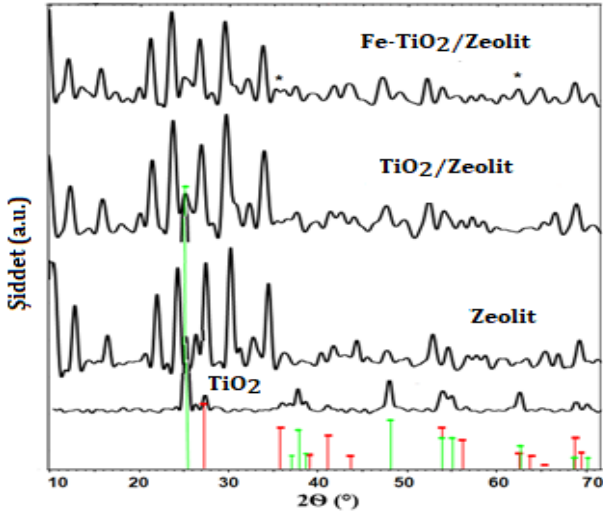
C = t zaman sonrasındaki konsantrasyonu,

Boya moleküllerinin yapıları, ışık emilim özelliğini doğrudan belirlemektedir. Boyaların elektron absorpsiyon spektrumlarında, elektronların hareket halini yansıtan birkaç absorpsiyon bandı vardır. Emme dalgaboyu, emme yoğunluğu ve absorpsiyon bandının şekli, doğrudan boya moleküllerinin yapısına bağlıdır. Bu nedenle, boyaların bozulma süreci sırasında elektron absorpsiyon spektrumları ile yapısal varyasyonlarını değerlendirmek mümkündür.

3. Bulgular

Şekil 3'de sırasıyla TiO₂, zeolit, TiO₂-zeolit ve Fe-TiO₂/zeolit numunelerin X-ışınları kırınımı (XRD) desenleri verilmektedir. TiO₂, anataz ve rutil fazlarından oluşmaktadır. Anataz fazının en önemli difraksiyonu (101) düzleminden dolayı $2\theta=25.52^\circ$ olarak gözlemlenir. (103), (200) ve (105) düzlemlerinin diğer anataz yansımaları da sırasıyla 37.58° , 48.63° ve 54.75° (2θ) olarak gözlenmiştir (JCPDS #21-1272). Rutil fazının ana yansıması $2\theta=27,4^\circ$ e denk gelmektedir (JCPDS #21-1276). Hazırlanan kompozitlerin XRD desenleri, TiO₂/zeolit sentezi sonrasında hem zeolitin hem de TiO₂'nin karakteristik kırınımalarını göstermektedir, bunun sonucunda TiO₂'nin, zeolit kristal yapısını değiştirmedeği anlaşılmıştır.

Ancak, TiO₂/zeolit ve Fe-TiO₂/zeolit grafiklerinde, zeolit kristallerinden elde edilen kırınım şiddetlerinin yapıya TiO₂ ve Fe'nin girmesi ile azaldığı görülmektedir. Fe yüklemesi ile piklerin tepe noktalarının yoğunluğundaki azalma, demir oksidin yoğunlukla desteğin yüzeyini kapladığına ve tepe yoğunluklarında bu azalmaya neden olduğuna düşünülebilir [53]. Fe katkılı olan numuneden ise TiO₂'nin anataz fazı ile birlikte zeolit kırınımaları yansımıştır. Fe-TiO₂/zeolit modelinde, yüzey merkezli kübik demir oksit kristalleri (110) ile ilişkili olan 35.83° ve 63.8° de (2θ) çok zayıf pikler tespit edilmiştir (JCPDS:01-073-0603). Bu, M. Khatamian ve grubunun [39] yaptığı çalışmada da gösterdiği gibi demir oksit parçacıklarının ayrı bir faz olarak sistemde mevcut olduğunu göstermektedir.



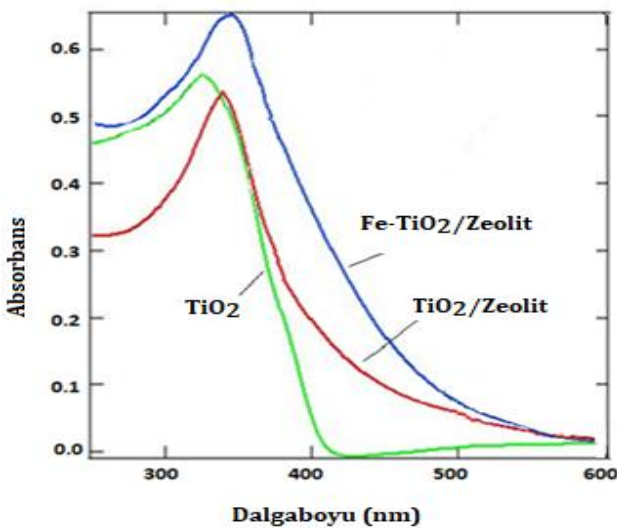
Şekil 3. a) TiO₂, b) zeolit, c) TiO₂/zeolit ve d) Fe-TiO₂/zeolit nanotozlarının XRD desenleri.

Scherrer denkleminde hesaplanan TiO₂/zeolit ve Fe-TiO₂/zeolit numuneleri için TiO₂'nin ortalama kristalit büyüklüğü sırasıyla 33,5, ve 23,7nm'dir. Kristalit boyutlarındaki değişimlerden anlaşılacağı üzere Fe ilavesi TiO₂ kristal tanelerinin büyümesini önlemektedir.

$$\tau = \frac{(0,9\lambda)}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Denklem 3'de yer alan τ : kristal büyüklüğü, λ : X ışınının dalgaboyu, β : radian cinsinden pik yarı genişliği (FWHM), θ : pikin yarı yüksekliğindeki 2θ değeri, Bragg açısıdır.

Şekil 4'de, TiO₂, TiO₂/zeolit ve Fe-TiO₂/zeolit nanotozlarının görünür ışık altında ki spektrumları verilmektedir. Desteklenen katalizörlerin absorpsiyon kenarlarının, TiO₂'e kıyasla daha uzun dalga boyu bölgelerine doğru hafifçe kaydığı görülmektedir. TiO₂, TiO₂/zeolit ve Fe-TiO₂/zeolit band aralıkları sırasıyla 3,1eV, 2,98eV ve 2,61eV'dır (Tablo 2).



Şekil 4. TiO₂, TiO₂/zeolit ve Fe-TiO₂/zeolit nanotozların Uv-vis spektrofotometre sonuçları.

Tablo 2. Görünür ışık altında nanokompozitlerin bant aralık enerjileri.

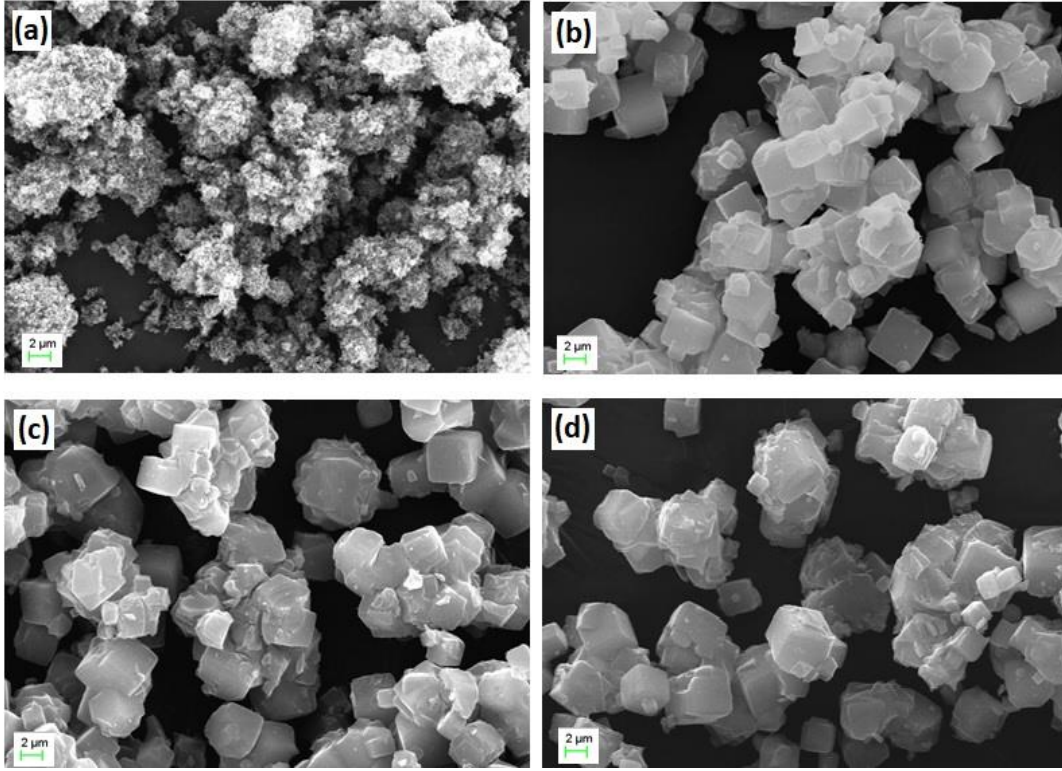
| Numune | Dalgaboyu (nm) | Bant boşluk enerjisi (eV) | Reaksiyon hız sabiti (k, dak ⁻¹) |
|-----------------------------|----------------|---------------------------|----------------------------------------------|
| TiO ₂ | ~398 | 3,1 | - |
| TiO ₂ /zeolit | 460 | 2,9 | 0,033 |
| Zeolit | - | - | 0,166*10 ⁻³ |
| Fe/TiO ₂ /zeolit | 490 | 2,61 | 0,356 |

Fe-TiO₂/zeolit 'in ışık emilimi, zeolit ve saf TiO₂ (400 nm'den düşük) ile karşılaştırıldığında 500nm'ye kaydırılmıştır. Görünür ışık bölgesinde fotokatalizörün ışık emiliminin iyileştirilmesi, zeolit ve TiO₂ bant aralığı içinde bir safsızlık enerji seviyesinin oluşumunu göstermektedir. Bu da, foton ile üretilen elektronların ve boşlukların sayısını artırır ve böylece Fe-TiO₂/zeolit'in fotokatalitik özelliklerinin geliştirildiği söylenebilir [37].

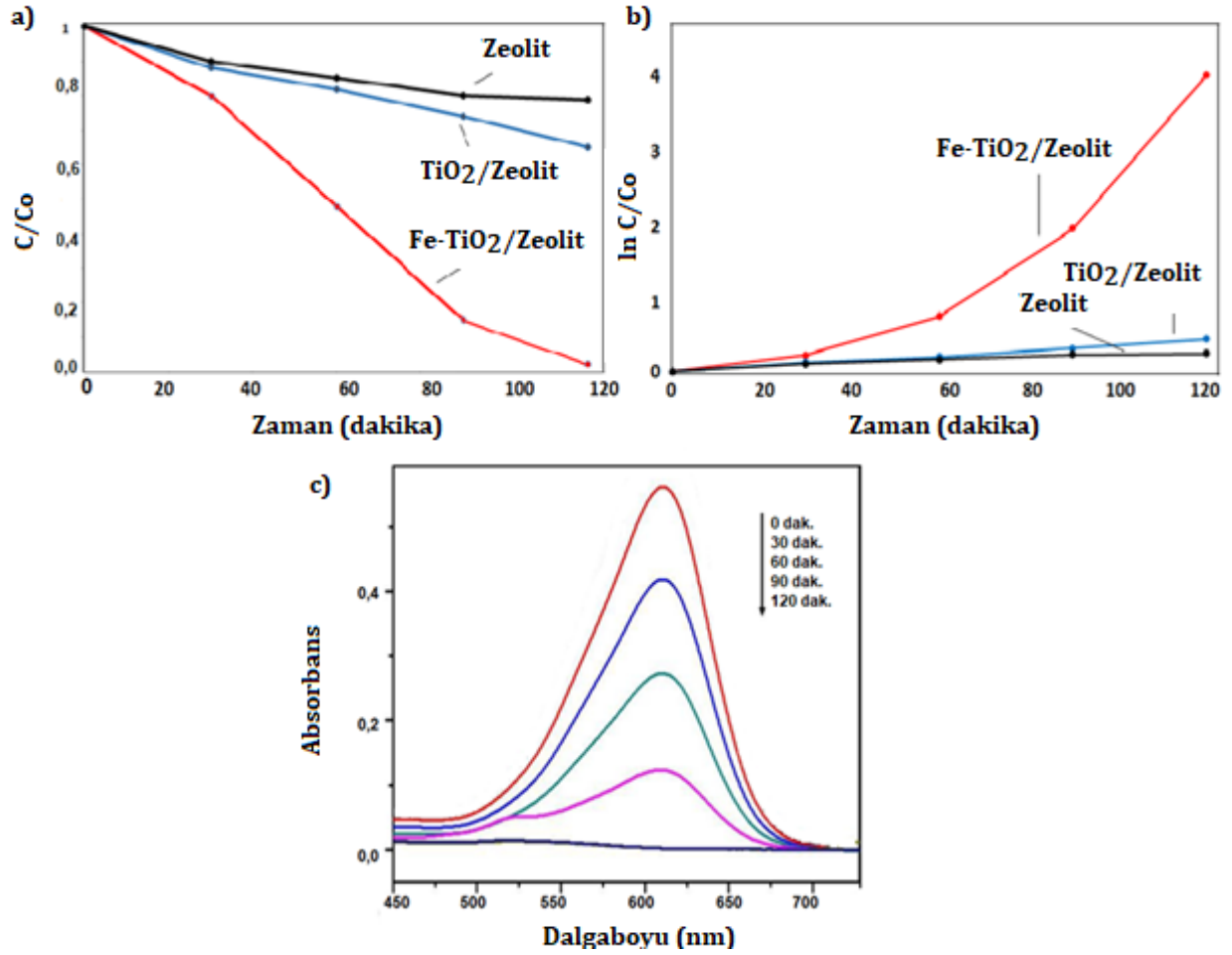
Şekil 5'de toz formda üretilmiş TiO₂, zeolit, TiO₂/zeolit ve Fe-TiO₂/zeolit nanotozlarının SEM sonuçları gösterilmiştir. TiO₂ tozları küçük yuvarlak aglomere tanelerden oluşmaktadır. Zeolit tozları ise 2-4 µm arasında değişen düzgün belirgin köşeli kübik tanelerden oluşmaktadır. TiO₂/zeolit'in SEM görüntüsünde ise daha büyük tane boyutuna sahip kübik yapılar görülmektedir. Fe ile katılanan TiO₂/zeolit tozları ufaklı büyüklü kübik yapıların oluşturduğu aglomere olmuş taneler şeklindedir. Bunun nedeni TiO₂ tanelerinin zeolit tarafından sarmalanmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. (SEM mikrografları üzerinde ilgili fazların gösterilmesinin anlaşılma açısından daha iyi olacağı düşünülmektedir)

Şekil 6'da zeolit, TiO₂/zeolit ve Fe-TiO₂/zeolit nanotozlarının görünür ışık altındaki indigo bozunmaları, birinci dereceden tepkime hız eğrileri ve Fe-TiO₂/zeolit numunesine ait absorpsiyon grafikleri gösterilmektedir. Buna göre, Fe-TiO₂/zeolit nanotozlarının 610nm'deki absorpsiyon piklerinin kademeli olarak azaldığı ve 120 dakika sonra indigo konsantrasyonunun hızla düşerek bozunduğu gözlemlenmektedir.

Fe-TiO₂/zeolit kompozit malzeme TiO₂/zeolit'in sunabileceğinden daha yüksek fotokatalitik bozunma performansı sağlamaktadır. Fe-TiO₂/zeolit kompozitin yüksek fotokatalitik aktiviteleri absorpsiyon kenarlarında kırmızı bir kaymaya neden olan orta bant aralık durumunun (mid-band gap state) oluşmuş olmasına bağlanabilir. Buna ek olarak, Fe⁺³ (0.079nm) iyonik boyutlarının Ti⁺⁴ (0.075nm) ile olan benzerliklerinden dolayı, demir iyonu TiO₂ kafes boşluklarına kolayca girebilmektedir, böylece esnek jel yapısının bütün parçalarına kolayca dağılmasını mümkün kılarak katkı iyonlarının TiO₂ yapısına girmesini kolaylaştırmaktadır. Katkılı kompozitlerin



Şekil 5. a) TiO₂, b) zeolit, c) TiO₂/zeolit ve d) Fe-TiO₂/zeolit nanotozlarının SEM Görüntüleri.



Şekil 6. Zeolit, TiO₂/zeolit ve Fe-TiO₂/zeolit nanotozlarının görünür ışık altında indigo a) bozunma ve b), birinci dereceden tepkime hızları eğrileri ve c) Fe-TiO₂/zeolit numunesine ait absorbans grafikleri.

bant boşlukları TiO₂/zeolit kompozitine göre daha dardır ve bu kompozitler fotonları daha fazla emerek görünür ışık altında daha fazla elektron-boşluk çifti üretmekte ve bozunma verimliliğini arttırmaktadır.

Fe-TiO₂/zeolit nanotozların katalitik bozunma reaksiyonunun kinetiği, indigo boyası kullanılarak analiz edilmiştir. Organik boyaların sentezlenen katalizörler ile katalitik bozunmasının kinetik verileri çeşitli modellerle analiz edilmiştir [50]. Langmuir-Hinshelwood mekanizması bu modellerin temelini oluşturmaktadır [51]. Denklem 4 ile verilen heterojen katalitik sistemlerin kinetiği Langmuir-Hinshelwood tarafından tanımlanmıştır.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = k_{app} \cdot Kt. \quad (4)$$

Burada C; bozunma sonrası boya moleküllerinin konsantrasyonu, C₀; boya moleküllerinin başlangıç konsantrasyonu, K; adsorpsiyon denge sabiti, k_{app}; görünür reaksiyon hızı sabiti ve t; katalitik işlem süresidir. Seyreltilmiş (C < 10⁻³ M) çözeltilerde, denklem 4'de ki K < 1 olduğundan, reaksiyon birinci derece kinetiğine uyarak gerçekleşir.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = -k_{app} \cdot t \quad (5)$$

İndigo absorbanları yaklaşık 610nm'de ölçülebilir. Bu durumda katalitik aktivite testleri sonucunda reaksiyon hız sabit değerleri Denklem 6 ile hesaplanır.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -k_{app} \cdot t \quad (6)$$

Burada A, 610nm'de boya moleküllerinin ilk absorbanıdır ve A₀, son absorbanıdır.

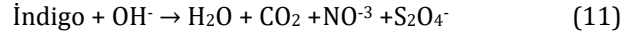
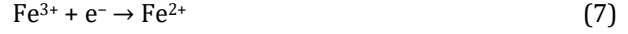
Şekil 6b, indigo boyası içinde Fe-TiO₂/zeolit tozların bozulma süresine karşı ln(C/C₀) grafiğini göstermektedir. Fe-TiO₂/zeolit için 0,356dk⁻¹ olan k değeri, TiO₂/zeolit'inden (0,033dk⁻¹) çok daha fazladır.

Fe-TiO₂/zeolit'in indigo bozulma sonuçları 110dk. lık bir süreç sonrası numuneler arasında en yüksek fotokatalitik sonuçları vermiştir. Bu, aşağıdaki iki faktörün birleşiminden kaynaklanmaktadır:

- (i) Fe ve Ti d orbitalleri arasındaki etkin örtüşme (overlap) ile artan görünür ışık emme kapasitesi,
- (ii) Fe³⁺'ün hem elektron hem de boşluk alıcı olarak rolü

Fe³⁺/Fe²⁺'nin redoks potansiyeli pozitif olduğundan Fe³⁺ iyonları TiO₂'den bir elektron yakalayarak kolayca Fe²⁺'ye indirgenebilir. Bununla birlikte, Fe²⁺ nispeten kararsızdır ve adsorbe edilmiş O₂ molekülleri ile reaksiyona girerek Fe³⁺'e oksitlenebilir. Ayrıca Fe³⁺, Fe⁴⁺ iyonları üreterek bir boşluk tuzağı (hole trap) görevi görür [38-39]. Güçlü reaktif (OH)⁻ radikalleri daha sonra indigo boya molekülleri ile reaksiyona girerek boya bozunma sürecini başlatır ve

karbondioksit, su ve bazı iyonlar gibi zararsız nihai ürünlerle sonuçlanır. Aşağıdaki reaksiyonlar açıklanan mekanizmayı sunar:



Bu nedenle Fe³⁺, yük taşıyıcılarının ayrılmasını kolaylaştırmak ve elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon oranını azaltmak için hem elektron hem de boşluk tuzakları olarak işlev görebilir, böylece fotokatalitik aktivite artar.

4. Tartışma ve Sonuç

Katkısız ve Fe katkılı TiO₂/zeolit fotokatalizörler sol-gel yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen nanotozların mikroyapı analizleri ile görünür ışık altındaki fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Sonuç olarak Fe ile katılanmış TiO₂/zeolit katalizörlerin bant boşluk enerjisinin görünür bölgeye kaydığı görülmüştür. Ayrıca indigo bozulunda da 120 dakika sonrasında Fe-TiO₂/zeolit nanotozlarının %99 bozuluma uğradığı gösterilmiştir. Zeolit ile desteklenmiş Fe-TiO₂ sayesinde, fotojenere elektron ve boşluk çiftlerinin verimsiz rekombinasyonu başarıyla önlenmektedir. Bunun sonucunda kirlenici boyaların parçalanması için etkili bir görünür ışığa duyarlı fotokatalizör yapısı oluşmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK BİDEB ve Erciyes Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeler Birimi (BAP) (Proje no:FKB-2019-9139) tarafından 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] Shayegan, Z., Lee C., Haghghat, F., 2018. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review, Chemical Engineering Journal, 334(15), 2408-2439.
- [2] O'Regan, B., Grätzel, M., 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, Nature, 353, 737-740.

- [3] Mor, G.K., Varghese, O.K., Paulose, M., Shankar, K., Grimes, C.A., 2006. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90, (14), 2011-2075.
- [4] Kwon, D.K., Kim, K.M., Jang, H.H., Jeon, J.M., Lee, M.H., Kim, G.H., Li, X., Park, G., Lee, B., Han, S., Kim, M., Hwang, C.S., 2010. Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory, *Nature Nanotechnology* 5, 148-153.
- [5] Bai, J., Zhou, B., 2014. Titanium Dioxide Nanomaterials for Sensor Applications, *Chem. Rev.*, 114, (19), 10131-10176.
- [6] Kesmez, Ö., Camurlu, H.E., Burunkaya, E., Arpac, E., 2009. Sol-gel preparation and characterization of anti-reflective and self-cleaning SiO₂-TiO₂ double-layer nanometric films, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93, 1833-183.
- [7] Nagi, S., Inturi, R., Boningari, T., Suidan, M., Smirniotis, P.G., 2017. Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO₂, *Applied Catalysis B Environmental*, 144, 333-342.
- [8] Tobaldi, D.M., Pullar, I.R.C., Severškapin, A., Seabra, M.P., Labrincha, J.A., 2014. Visible light activated photocatalytic behaviour of rare earth modified commercial TiO₂, *Materials Research Bulletin*, 50, 183-190.
- [9] Khan, R., Kim, S.W., Kim, T., Nam, C., 2008. Comparative study of the Photocatalytic performance of boron-iron Co-doped and boron-doped TiO₂ nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 112(1), 167-172
- [10] Li, Y., Xu, D., Oh, J., Shen, W., Li, X., Yu, Y., 2012. Mechanistic Study of Codoped Titania with Nonmetal and Metal Ions: A Case of C + Mo Codoped TiO₂, *ACS Catalysis*, 2(3), 391-398.
- [11] Razmjou, A., Mansouri, J., Chen, V., 2011. The effects of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 378(1-2), 73-84.
- [12] Parka, H., Park, Y., Kim, W., Choi, W., 2013. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 15, 1- 20.
- [13] Yum, J., Walter, P., Huber, S., Rentsch, D., Geiger, T., Nüesch, F., Angelis, F., Grätzel, M., Nazeeruddin, M.K., 2007. Efficient Far Red Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by an Unsymmetrical Squaraine Dye, *Journal of American Chemical Society*, 129(34), 10320-10321.
- [14] Yurtsever, H.A., Çiftçioğlu, M., 2015. Demir ve Nikel Birlikte Katkılı Titanyum dioksit İnce Filmlerin Görünür Işık Fotokatalitik Aktiviteleri, *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 5(2), 163-177.
- [15] Yu, J., Xiang, Q., Zhou, M., 2009. Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures, 90(3-4), 595-602.
- [16] Zhu, J., Chen, F., Zhang, J., Chen, H., Anpo, M., 2006. Fe⁺³-TiO₂ photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 180(1-2), 196-204.
- [17] Moradi, H., Eshaghi, A., Hosseini, S.Y., Ghani, K., 2016. Fabrication of Fe-doped TiO₂ nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 32, 314-319.
- [18] Zhang, Y., Deng, S., Sun, B., Xiao, H., Li, L., Yang, G., Hui, Q., Wu, J., Zheng, J., 2010. Preparation of TiO₂-loaded activated carbon fiber hybrids and application in a pulsed discharge reactor for decomposition of methyl orange, *Journal of Colloid and Interface Science*, 34(2), 260-266.
- [19] Hofstadler, K., Bauer, R., Novalic, S., Heisler, G., 1994. New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol, *Environmental Science Technology*, 28(4), 670-674.
- [20] Yoneyama, H., Haga, S., Yamanaka, S., 1989. Photocatalytic activities of microcrystalline TiO₂ incorporated in sheet silicates of clay, *The Journal of Physical Chemistry*, 93, 4833-483
- [21] Tanguay, J.F., Suib Robert, S.L., Coughlin, R.W., 1989. Dichloromethane photodegradation using titanium catalysts, *Journal of Catalysis*, 1127(2), 335-347.
- [22] Ökte, A.N., Sayınsöz, E., 2008. Characterization and Photocatalytic activity of TiO₂ supported sepiolite catalysts, *Purification. Technology.*, 62, 535.
- [23] Takeuchi, M., Kimura, T., Hidaka, M., Rakhmawaty, D., Anpo, M., 2007. Photocatalytic oxidation of acetaldehyde with oxygen on TiO₂/ZSM-5 photocatalysts: Effect of hydrophobicity of zeolites, *Journal Catalysis*, 246, 235-240.

- [24] Dubey, N., Rayalu, S.S., Labhsetwar, N.K., Naidu, R.R., Chatti, R.V., Devotta, S., 2006. Photocatalytic properties of zeolite-based materials for the photoreduction of methyl orange", *Applied Catalysis A: General*, 303(2), 152-157.
- [25] Liu, X., Iu, K.-K., Thomas, J. K., 1993. Preparation, characterization and photoreactivity of titanium(IV) oxide encapsulated in zeolites," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89(11), 1861-1865
- [26] Wang, C., Shi, H., Li, Y., 2012. Synthesis and characterization of natural zeolite supported Cr-doped TiO₂ photocatalysts, *Applied Surface Science*, 258(10), 4328-433.
- [27] He, C., Tian, B., Zhang, J., 2010. Thermally stable SiO₂-doped mesoporous anatase TiO₂ with large surface area and excellent photocatalytic activity, *Journal of Colloid and Interface Science*, 344(2), 382-389
- [28] Wang, C.C., Lee, C., Lyu, M., Juang, L., 2008. Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters, *Dyes and pigments*, 76(3), 817-824.
- [29] Najafabadi, A.T., Taghipour, F., 2012. Cobalt precursor role in the photocatalytic activity of the Zeolite supported TiO₂-based photocatalysts under visible light: A promising tool toward zeolite-based core-shell photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 248, 1-7.
- [30] Cronstedt, A.F., 1756. Rön och beskrifning om en obekant bärg art, som kallas Zeolites, *Akademeins. Handlingar*, Stockholm 18, 120s.
- [31] Steingruber, Elmar, 2004. Indigo and Indigo Colorants, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH., 151s
- [32] M. Sanchez Del Rio, P. Martinetto, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhee and M. Suarez, 2006. Synthesis and Acid resistance of maya blue pigment, 48(1), 115.
- [33] R. Kleber, R. Masschelein-Kleiner and J. Thissen, 1967. Etude et Identification du 'Bleu Maya, *Stud. Conserv.*, 12(2), 41.
- [34] G. Chiari, R. Giustetto and G. Ricchiardi, *Eur. J. Mineral.*, 2003. Crystal structure refinements of palygorskite and Maya Blue from molecular modelling and powder synchrotron diffraction 15(1), 21.
- [35] Zixin Ju, Jie Sun and Yanping Liu, 2019. Molecular Structures and Spectral Properties of Natural Indigo and Indirubin: Experimental and DFT Studies, *Molecules*, 24, 9831.
- [36] D. Reinen, P. Kohl and C. Muller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2004. The Nature of the Colour Centres in 'Maya Blue' — the Incorporation of Organic Pigment Molecules into the Palygorskite Lattice, 630, 97.
- [37] Izadyar, S., Fatemi, S., 2013. Fabrication of X Zeolite Based Modified Nano TiO₂ Photocatalytic Paper for Removal of VOC Pollutants under Visible Light, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52(32), 10961-10968.
- [38] Zhu, J., Zheng, W., He, B., Zhang, J., Anpo, M., 2004. Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 216(1), 35-43.
- [39] Khatamian, M., Hashemian, S., Yavari, A., Saket, M., 2012. Preparation of metal ion (Fe⁺³ and Ni⁺²) doped TiO₂ nanoparticles supported on ZSM-5 zeolite and investigation of its photocatalytic activity, *Materials Science and Engineering: B*, 177(18), 1623-1627.
- [40] Corma A. and Davis M. E. 2004. Issues in The Synthesis of Crystalline Molecular Sieves: Towards The Crystallization of Low Framework-Density Structures, *Chem. Phys.*, 5(3), 304-313.
- [41] Alyüz B., Veli, S. 2005. Ağır Metal İçeren Atık Su Arıtımında Kullanılan Düşük Maliyetli Adosorbentler' *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 23(3), 94-105.
- [42] Worayingyong, A., Sang-urai, S., Smith, M. F., Maensiri, S. and Seraphin, S. 2014. Effects of Cerium Dopant Concentration on Structural Properties and Photocatalytic Activity of Electrospun Ce-doped TiO₂ Nanofibers', *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 117(3), 1191-1201.
- [43] Cundy C. S. and Cox P. A. 2005. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism, *Microporous Mesoporous Mater.*, 82(1-2), 1-78.
- [44] A.Yalcukand G.Dogdu Okcu, 2017. Biosorption of Indigo and Acid Yellow 2G (Y2G) dyes from aqueous solutions using a commercial powder form of ecologically pure Hawaiian *Spirulina pacifica* (HSP), *Desalination and Water Treatment*, 79, 386-399.
- [45] S. Hammami, M.A. Oturan, N. Oturan, N. Bellakhaland, M.Dachraoui, 2012 Comparative mineralization of textile dye indigo by photo-Fenton process and anodic oxidation using boron-doped diamond anode, *Desalination and Water Treatment*, 45, 297-304.
- [46] C.F. Couto, L.S. Marques, J. Balmant, A.P. de Oliveira Maia, W.G. Moravia, M. Cristinaand S. Amaral, 2018. Hybrid MF and membrane bioreactor process applied towards water and indigo reuse from denim textile wastewater, *Environmental Technology*, 39(6), 725-738.

- [47] A.M. Chia and I.R. Musa, 2014. Effect of indigo dye effluent on the growth, biomass production and phenotypic plasticity of *Scenedesmus quadricauda* (Chlorococcales), *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 86(1), 419-428.
- [48] A. Trujillo-Ortega, S.A. Martinez Delgadillo, V.X. Mendoza-Escamilla, M. May-Lozano and C. Barrera-Diaz, 2013. Modeling the removal of indigo dye from aqueous media in a sonoelectrochemical flow reactor, *International Journal of Electrochemical Science*, 8(3), 3876-3887.
- [49] Zolgharnein and M. Rastgordani, 2018. Optimization of simultaneous removal of binary mixture of indigo carmine and methyl orange dyes by cobalt hydroxide nano-particles through Taguchi method, *Journal of Molecular Liquids*, 262, 405-414.
- [50] Li, Z., 1999. Sorption Kinetics of Hexadecyl trimethylammonium on Natural Clinoptilolite, *Langmuir*, 15, 6438-6445.
- [51] Kumar, K. V., Porkodi, K. and Rocha, F., 2008. Langmuir-Hinshelwood kinetics - A theoretical study, *Catalysis Communications*, 9, 82-84.
- [52] Atheel Hassan Alwash, Ahmad Zuhairi Abdullah, and Norli Ismail, 2013. La Loaded TiO₂ Encapsulated Zeolite Y Catalysts: Investigating the Characterization and Decolorization Process of Amaranth Dye, *Journal of Engineering*, 407167.
- [53] Nasrin Aghajari, Zahra Ghasemi, Habibollah Younesi, Nader Bahramifar, 2019. Synthesis, characterization and photocatalytic application of Ag-doped Fe-ZSM-5@TiO₂ nanocomposite for degradation of reactivated 195 (RR 195) in aqueous environment under sunlight irradiation, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 17, 219-232.
- [54] Znad, Hussein, Abbas, Khalid, Hena, Sufia Awual, Awual, Md. Rabiul, 2018. Synthesis a novel multilamellar mesoporous TiO₂/ZSM-5 for photo-catalytic degradation of methyl orange dye in aqueous media" *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 218-227.
- [55] Ghasemi Z, Younesi H, Zinatizadeh AA., 2016. Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO₂/Fe-ZSM-5 nanocomposite for the treatment of petroleum refinery wastewater: optimization of process parameters by response surface methodology, *Chemosphere*, 159, 552-64.
- [56] Ghasemi Z, Younesi H, Zinatizadeh AA., 2016. Kinetics and thermodynamics of photocatalytic degradation of organic pollutants in petroleum refinery wastewater over nano-TiO₂ supported on Fe-ZSM-5, *Journal of the Taiwan Institute Chemical Engineers*, 65, 357-66.
- [57] N. Musee, 2011. Nanowastes and the environment: Potential new waste management paradigm, *Environment International*, 37(1), 112-128.

Pamuk Küspesinin Sıva Harcı İçerisinde Agrega Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Yusuf Tahir ALTUNCI¹, Cenk ÖCAL²

¹Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, İnşaat Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye
²Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 15.02.2021, Kabul / Accepted: 07.09.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Pamuk küspesi,
Sıva harcı,
Kuru birim yoğunluk,
Mekanik özellik,
Isıl iletkenlik.

Özet: Bu çalışmada, CEM IV 32.5 N tipi çimento kullanarak, pamuk küspesi (0-2 mm) CEN standart kum yerine %0, %1, %2, %3 ve %5 oranlarında hacimce ikame edilerek su/bağlayıcı oranı 1 olan TS EN 998-2 standardına göre sıva harçları üretilmiştir. Elde edilen sıva harcı numunelerinde, pamuk küspesinin sıva harcı performans özelliklerine etkisi belirlenmiştir. Bu amaçla TS EN 998-1 standardına göre yapılması zorunlu olan; kuru birim yoğunluk, 28 günlük basınç dayanımı ve ısıl iletkenlik deneylerine ek olarak yayılma tablası yayılma çapı ve 28 günlük eğilme dayanımı deneyleri yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda; yayılma tablası yayılma çapı değeri 25 cm'nin üzerinde olan, 1.751 g/cm³-1.796 g/cm³ kuru birim yoğunluğu aralığında, 1.98 MPa-2.23 MPa eğilme dayanımı aralığında 9.44 MPa-9.9 MPa (CS IV) basınç dayanımı aralığında ve 0.365 W/mK-0.603 W/mK ısıl iletkenliği aralığında olan pamuk küspesi ikameli sıva harçları elde edilmiştir. Isıl iletkenliğin önemli olmadığı yüzeylerde pamuk küspesinin sıva harcı içerisinde hacimce %5 oranına kadar agrega olarak kullanılmasında bir sakınca görülmemekle birlikte malzemenin sürdürülebilirlik açısından, uzun süreli performans özelliklerinin ve fayda-ekonomik katkı analizlerinin de yapılmasının faydalı olacağı düşünülmektedir.

Investigation of the Usability of Cotton Pulp as Aggregate in Plaster Mortar

Keywords

Cotton pulp,
Plaster mortar,
Dry density,
Mechanical features,
Thermal conductivity.

Abstract: In this study, through using CEM IV 32.5 N type cement, the cotton pulp (0-2 mm) was substituted by volume in 0%, 1%, 2%, 3% and 5% rates instead of CEN standard sand, and plaster mortars were produced according to the TS EN 998-2 standard whose water/binder ratio is 1. In the plaster mortar samples obtained, the effect of cotton pulp on the performance features of the plaster mortar was determined. For this purpose, in addition to dry unit density, 28-day compressive strength and thermal conductivity tests, spreading table radius and 28-day bending strength tests were performed according to the TS EN 998-1 standard, which is compulsory to perform. As a result of the study; cotton pulp-substituted plaster mortars were obtained with flow table spreading diameter above 25 cm, in the range of dry density of 1.751 g / cm³-1.796 g / cm³, bending strength between 1.98 MPa-2.23 MPa, compressive strength range between 9.44 MPa-9.9 MPa (CS IV) and thermal conductivity range between 0.365 W / mK-0.603 W / mK. While using cotton pulp as an aggregate up to 5% by volume within plaster mortar on surfaces where thermal conductivity is insignificant has proved to be admissible, analyzing the long-term performance characteristics and the benefits-economic profits would be useful in terms of sustainability.

1. Giriş

Günümüzde en çok kullanılan kompozit yapı malzemeleri harç ve betondur. Özellikle karışıma giren malzemelerin temin kolaylığı harç ve betonun popüler bir yapı malzemesi olarak kullanılmasına

olanak sağlamaktadır. Harç ve betonun üretimi sırasında çeşitli endüstriyel ya da endüstriyel olmayan ürünlerin kullanılmasına yönelik birçok çalışma bulunmaktadır [1,2]. Sıva harcının da benzer şekilde özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik; gerek çimento yerine gerekse de kum yerine alternatif malzemeler

*İlgili yazar: yusufaltunci@isparta.edu.tr

ikame ederek çalışmalar yapılmaya devam edilmektedir [3,4,5,6]. Bu alternatif malzemelerden bir tanesi de endüstriyel bir ürün olan pamuk küspesidir. Pamuk, gıda dışı en önemli ürünlerden biridir [7]. Pamuk mahsulü; pamuk, pamuk tohumu yağı ve yağı alınmış pamuk küspesi için üretilir ve hasat edilir [7,8]. Pamuk küspesi pamuk mahsulünün en son aşamasında yağı alınarak elde edilmekte ve bünyesinde C, O, K, Mg, Cu, Ca, S ve P elementlerini bulundurmaktadır.

2018/2019 döneminde ülkemizde; 2.57 milyon ton kütlü pamuk üretimi yapılarak, %38 randıman ile 976 bin ton lif pamuk ürünü elde edilmiştir [9].

Bu bağlamda randıman dışı ürün olan pamuk küspesinin sıva harcı içerisinde kullanılabilirliğini araştırmak üzere CEM IV 32.5 N tipi çimento kullanarak, 0-2 mm elek aralığındaki pamuk küspesini CEN standart kum yerine %0, %1, %2, %3 ve %5 oranlarında hacimce ikame ederek su/bağlayıcı oranı 1 olan sıva harçları üretilmiştir. Harç ve beton karışımları içerisinde MgO ve CaO miktarının fazla olduğu durumlarda genleşme meydana geldiği bilindiği [10] için ikame oranında %5 oranı aşılmamıştır. Üretilen örnekler üzerinde TS EN 998-1 Kaba ve İnce Sıva Harcı standardına göre [11] yapılması zorunlu olan; kuru birim yoğunluk, 28 günlük basınç dayanımı ve ısıletkenlik deneylerine ek olarak yayılma tablası yayılma ve 28 günlük eğilme dayanımı deneyleri yapılmıştır. Çalışmanın sonunda; pamuk küspesi ikameli sıva harçlarının ilgili parametreler ile olan ilişkisi irdelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Pamuk küspesi ikameli sıva harcı örneklerinin hazırlanmasında 2.90 g/cm³ özgül ağırlığında CEM IV 32.5 N tipi çimento, 0.6 g/cm³ özgül ağırlığında pamuk küspesi, 2.56 g/cm³ özgül ağırlığında CEN standart kumu ve su kullanılmıştır. CEN standart kumunun granülometrisi Tablo 1' de, CEM IV 32.5 N tipi çimentonun kimyasal özellikleri Tablo 2' de, pamuk küspesinin kimyasal özellikleri ise Tablo 3' de verilmiştir.

Tablo 1. CEN standart kumun granülometrisi

| El. açık. (mm) | 2.00 | 1.60 | 1.00 | 0.50 | 0.16 | 0.08 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|
| Küm. kal. (%) | 0 | 9 | 30 | 70 | 86 | 98 |

Tablo 2. Cem IV 32.5 N kimyasal özellikleri

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | LOI |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|------|
| 41.14 | 10.25 | 3.36 | 33.10 | 2.14 | 2.97 | 1.12 | 1.36 | 3.90 |

Tablo 3. Pamuk küspesinin kimyasal özellikleri

| C | O | K | Mg | Cu | Ca | S | P |
|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 60.5 | 36.2 | 0.85 | 0.90 | 0.30 | 0.20 | 0.20 | 0.50 |

Pamuk küspesi (Şekil 1), 0-2 mm elek aralığında elenmiş ve sıva karışımlarında, CEN standart kum yerine %0, %1, %2, %3 ve %5 oranlarında hacimce ikame edilerek su/bağlayıcı oranı 1 olan sıva harçlarının üretiminde kullanılmıştır.



Şekil 1. Pamuk küspesi

2.2. Metot

Deneyisel çalışmalarda bağlayıcı olarak CEM IV 32.5 N tipi çimento kullanılmış ve agregası olarak pamuk küspesi 0-2 mm aralığında elenerek, CEN standart kumu yerine %0, %1, %2, %3 ve %5 oranlarında hacimce ikame edilmiş ve su/çimento oranı 1 olarak sabit tutularak TS EN 998-2 standardına göre [12] karışımlar hazırlanmıştır. Üretilen pamuk küspesi ikameli sıva harçlarının 1 m³ karışım bilgileri Tablo 4' de verilmiştir.

Tablo 4. 1 m³ sıva harcı karışım bilgisi

| Notasyon | Çimento (kg) | Su (kg) | Kum (kg) | Pamuk küspesi (kg) |
|----------|--------------|---------|----------|--------------------|
| PK0 | 290 | 290 | 1484.8 | 0 |
| PK1 | 290 | 290 | 1470 | 3.5 |
| PK2 | 290 | 290 | 1455.1 | 7 |
| PK3 | 290 | 290 | 1440.3 | 10.4 |
| PK5 | 290 | 290 | 1410.6 | 17.4 |

Pamuk küspesi ikameli sıva harcı karışımları TS EN 998-1 standardına uygun olarak hazırlanmıştır [11]. Üretim aşamasından hemen sonra TS EN 1015-3 standardına göre [13] Şekil 2' de görüldüğü gibi yayılma tablası yayılma deneyleri yapılmıştır.



Şekil 2. Yayılma tablası deneyi

Yayılma tablası yayılma deneyinden sonra, Hobart mikserinde kalan harç ile yayılma tablası yayılma deneyinde kullanılan taze harç, her örnek grubu için 3'er adet olmak üzere 40×40×160 mm boyutlarındaki üçlü prizmatik kalıplara alınarak, bir gün süreyle kalıpta bekletilmiş ve üretimin ertesi günü kalıptan çıkarılarak kür havuzuna konulmuştur. Örneklerin hazırlanma aşaması görsel Şekil 3' de verilmiştir.

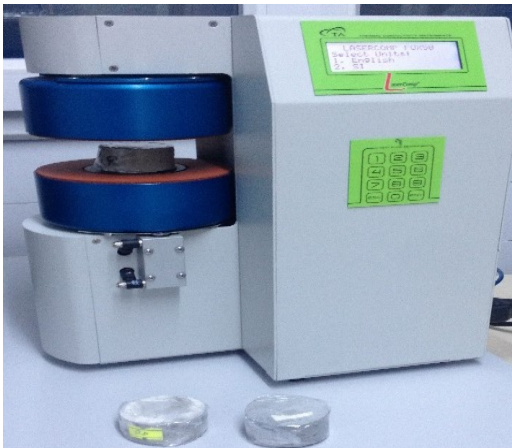


Şekil 3. Örneklerin hazırlanma aşaması

Kür işleminden sonra örneklerin, TS EN 1015-10 standardına göre [14] kuru birim ağırlıkları ölçülmüş, TS EN 1015-11 standardına göre [15] eğilme ve basınç dayanımı deneyleri ile TS EN 12664 standardına göre [16] ısıl iletkenlik deneyleri yapılmıştır. Eğilme ve basınç dayanımı deneyi görsel Şekil 4' te, ısıl iletkenlik deneyi görsel ise Şekil 5' de verilmiştir.



Şekil 4. Eğilme ve basınç dayanımı deneyi

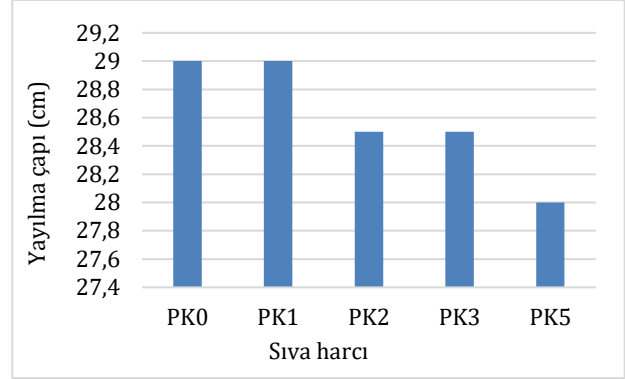


Şekil 5. Isıl iletkenlik deneyi

3. Bulgular

3.1. Yayılma tablası yayılma çapı

Şahit ve pamuk küspesi ikameli sıva harçlarının yayılma tablası yayılma çapı değerleri TS EN 1015-3 standardına göre [13] belirlenmiştir. Şahit ve pamuk küspesi ikameli sıva harçlarının yayılma tablası yayılma çapı deney sonuçları Şekil 6' da verilmiştir.

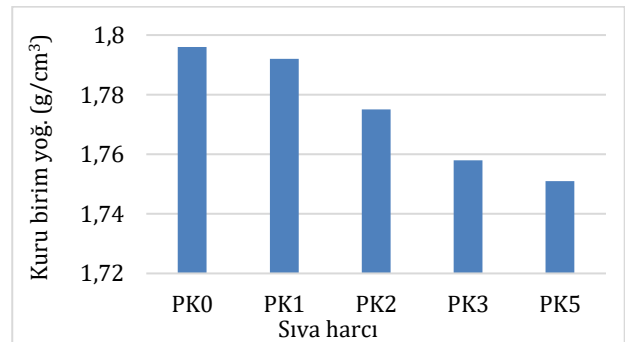


Şekil 6. Yayılma tablası yayılma değerleri

Elde edilen deney sonuçlarına göre en fazla yayılma değerine sahip örnek PK0 örneği iken, en düşük yayılma değerine sahip örnek PK5 örneğidir. İkame oranı artışı ile yayılma çaplarının azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, çalışmada agrega olarak kullanılan, CEN standart kum ile pamuk küspesinin su emme özelliklerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte TS EN 1015-3 standardına göre [13] yayılma tablası yayılma çapları için sınır bir değer belirtilmemiştir. Ancak işlenebilirlik açısından 25 cm'nin üzerinde olan bu değerlerin sıva harcı işlenebilirliği için olumlu olduğu söylenebilir.

3.2. Kuru birim yoğunluk

Şahit ve pamuk küspesi ikameli sıva harçlarının kuru birim yoğunlukları TS EN 1015-10 standardına göre [14] belirlenmiştir. Şahit ve pamuk küspesi ikameli sıva harçlarının kuru birim yoğunluk deney sonuçları Şekil 7' de verilmiştir.



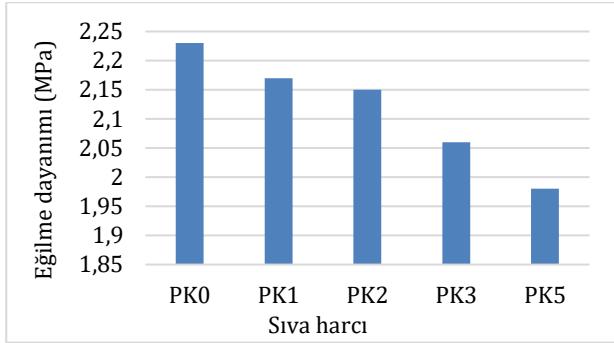
Şekil 7. Kuru birim yoğunluk değerleri

Pamuk küspesi ikameli sıva harçlarının kuru birim yoğunlukları, şahit sıva harcına göre sırasıyla PK1 için

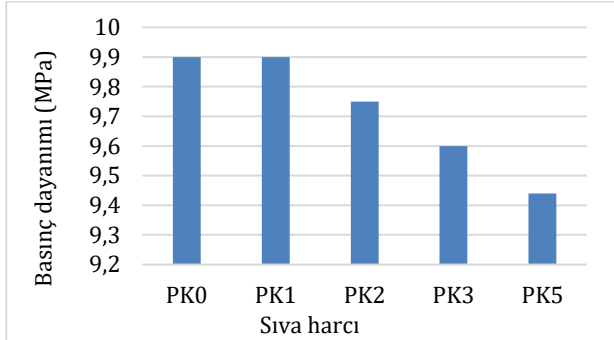
%0.22, PK2 için %1.17, PK3 için %2.11 ve PK5 için %2.51 oranında azalmıştır. Buna göre en yüksek kuru birim yoğunluğa (1.796 g/cm³) sahip sıva harcı PK0 kodlu şahit sıva harcı ve en düşük kuru birim yoğunluğa (1.751g/cm³) sahip sıva harcı ise PK5 kodlu pamuk küspesi ikameli sıva harcıdır. Bu durum pamuk küspesi ikamesi ile sıva harcının yoğunluğunun azalması ile açıklanabilir. Literatürde yoğunluğu düşük malzemelerin agrega yerine ikame edilmesi ile birim hacim ağırlığın azaldığını gösteren çalışmalar mevcuttur [17,18,19]. Bu çalışmalar deney sonuçlarımızı desteklemektedir.

3.3. Eğilme ve basınç dayanımı

Şahit ve pamuk küspesi ikameli sıva harçlarının 28 günlük eğilme ve basınç dayanımı deneyleri TS EN 1015-11 standardına göre [15] yapılmıştır. Şahit ve pamuk küspesi ikameli sıva harçlarının eğilme dayanımı deney sonuçları Şekil 8’ de, basınç dayanımı deney sonuçları ise Şekil 9’ da verilmiştir.



Şekil 8. Eğilme dayanımı değerleri



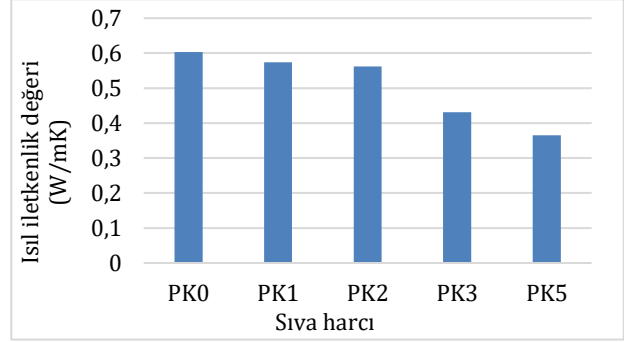
Şekil 9. Basınç dayanımı değerleri

Çalışmada 28 günlük en yüksek eğilme dayanımı 2.23 MPa ile PK0 şahit örneğine aittir. PK1, PK2, PK3 ve PK5 pamuk küspesi ikameli sıva harçlarının eğilme dayanımları sırasıyla 2.17 MPa, 2.15MPa, 2.06 MPa ve 1.98 MPa olarak belirlenmiştir. Eğilme dayanımı testinden çıkan örnekler üzerinde yapılan basınç dayanımı deney sonuçlarına göre, en yüksek basınç dayanımına sahip olan numune 9.9 MPa ile PK0 ve PK1 örneğidir. PK2, PK3 ve PK5 pamuk küspesi ikameli sıva harçlarının basınç dayanımları sırasıyla 9.75 MPa, 9.6 MPa ve 9.44 MPa olarak belirlenmiştir. Pamuk küspesinin kimyasal içeriği karışımın çimento ihtiyacını arttırdığı için pamuk küspesi kullanımı ile

örneklerin 28 günlük eğilme ve basınç dayanımı değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir.

3.4. Isıl iletkenlik

Şahit ve pamuk küspesi ikameli sıva harçlarının ısı iletkenlik değerleri TS EN 12664 standardına göre [16] belirlenmiştir. Şahit ve pamuk küspeli sıva harçlarının ısı iletkenlik deney sonuçları Şekil 10’ da verilmiştir.



Şekil 10. Isıl iletkenlik değerleri

Yapılan deney sonucunda pamuk küspesi kullanılarak üretilen sıva harçlarının ısı iletkenlik performansları PK5, PK3, PK2, PK1 ve PK0 şeklinde sıralanmıştır. Pamuk küspeli sıva harçlarının ısı iletkenlik performansları, şahit sıva harcına göre sırasıyla PK1 için %4.81, PK2 için %6.8, PK3 için %28.52 ve PK5 için %39.47 oranında artmıştır. Bu artışa rağmen tüm örneklerde TS EN 998-1 standardında belirtilen [11] T1 kategorisi için ≤ 0.2 W/mK ve T2 kategorisi için ≤ 0.2 W/mK kriterleri sağlanamamıştır.

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışma kapsamında yapılan; yayılma tablası yayılma, kuru birim yoğunluk, 28 günlük eğilme ve basınç dayanımı ve ısı iletkenlik deney verilerine göre aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Hacimce %5 oranında pamuk küspesi kullanımı ile 25 cm'nin üzerinde elde edilen yayılma tablası yayılma çaplarının, sıva harcı işlenebilirliği için olumlu olduğu söylenebilir.
- Pamuk küspesinin hacimce %5 oranında kullanımı ile sıva harcının kuru birim yoğunluğu ortalama olarak %2.5 civarında azalmıştır ve bu oran sıva yapılan bir yapının tüm alanına oranlandığı zaman yapıya sıvadan kaynaklı etkiyen ağırlığı azaltmak açısından dikkate değer bir durum oluşturmaktadır.
- Üretilen sıva harcı örneklerinin, pamuk küspesi kullanım oranı artışı ile 28 günlük eğilme ve basınç dayanımları azalmıştır. Buna rağmen üretilen tüm sıva harcı örneklerinin

dayanım sınıfı, TS EN 998-1 standardına göre [11] en üst seviye dayanım sınıfı olan CS IV kategorisinde yer almaktadır.

- Üretilen pamuk küspeli sıva harcı örneklerinin ısı iletkenlik değerleri 0.365 – 0.603 W/mK aralığındadır. Pamuk küspesi kullanım oranı artışı ile ısı iletkenlik performansının iyileştiği söylenebilir. Ancak pamuk küspesi ikameli sıva harcı örneklerinin ısı iletkenlik değerleri TS EN 998-1 standardına göre [11] yine de T1 (≤ 0.10 W/mK) ve T2 (≤ 0.20 W/mK) kategorisinin dışında kalmaktadır.

Bu bilgiler ışığında, ısı iletkenliğin önemli olmadığı yüzeylerde pamuk küspesinin sıva harcı içerisinde hacimce %5 oranına kadar agrega olarak kullanılmasında bir sakınca görünmemektedir. Ancak pamuk küspesinin, hayvan yemi olarak kullanıldığı da bilindiğinden, malzemenin harç ve beton üretiminde kullanılmadan önce fayda-ekonomik katkı analizinin yapılması gerekmektedir. Bununla birlikte pamuk küspesi ikameli sıva harcı örneklerinin sürdürülebilirlik açısından, performans özelliklerinin de araştırılmasının faydalı olacağı 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] Gönen, T., Onat, O., Cemalgil S., Yılmaz, B., Altuncu, Y. T. 2012. Beton Teknolojisi İçin Yeni Atık Malzemeler Üzerine Bir İnceleme. Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi, 8(1), 36-43.
- [2] Yılmaz, A. 2020. Sürdürülebilirlik Açısından Mermer Atıklarının Karayolu İnşaatında Değerlendirilmesi: Ekonomik Analiz Örneği, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 24(2), 402-410.
- [3] Davraz, M., Gökçe, Y., Kuru, M., Akdağ A. E. 2020. Çimento Esaslı Köpük Sıvanın Fiziksel, Mekanik ve Termal Özellikleri, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 8(1), 42-53.
- [4] Nascimento, A. S., Santos, C. P., Melo, F. M. C., Oliveira, V. G. A., Oliveira, R. M. P. B., Macedo, Z. S., Oliveira, H. A. 2020. Production of Plaster Mortar With Incorporation of Granite Cutting Wastes, Journal of Cleaner Production, 265, 1-8.
- [5] Haneefa, K. M., Rani, S. D., Ramasamy, R., Santhanam, M. 2019. Microstructure and

Geochemistry of Lime Plaster Mortar From a Heritage Structure, Construction and Building Materials, 225, 538-554.

- [6] Baloevic, G., Radnic, J., Grgic, N., Matesan, D. 2016. The Application of a Reinforced Plaster Mortar for Seismic Strengthening of Masonry Structures, Composites Part B, 93, 190-202.
- [7] He, Z., Cheng, H. N., Olanya, O. M., Uknalis, J., Zhang, X., Koplitz, B. D., He, J. 2018. Surface Characterization of Cottonseed Meal Products by Sem, Sem-Eds, Xrd and Xps Analysis. Journal of Materials Science Research, 7(1), 28-40.
- [8] Liu, Y., He, Z., Shankle, M., Tewolde, H. 2016. Compositional Features of Cotton Plant Biomass Fractions characterized by Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Industrial Crops and Products, 79, 283-286.
- [9] Tarım ve Orman Bakanlığı. 2021. Pamuk Bülteni. <https://www.tarimorman.gov.tr/BUGEM/Belgeler/M%C4%B0LL%C4%B0%20TARIM/PAMUK%20ARALIK%20B%C3%9CLTEN%C4%B0.pdf> (Erişim tarihi: 28/08/2021)
- [10] Özdemir, İ., Koçak, Y. 2020. Pirinç Kabuğu Külü İkameli Çimentoların Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması, El-Cezeré Fen ve Mühendislik Dergisi, 7(1), 160-168.
- [11] TS EN 998-1, 2017. Kâgir harcı - Özellikler - Bölüm 1: Kaba ve İnce Sıva Harcı. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [12] TS EN 998-2, 2017. Kâgir harcı - Özellikler - Bölüm 2: Kâgir Harcı, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [13] TS EN 1015-3, 2000. Kâgir Harcı- Deney Metotları- Bölüm 3: Taze Harç Kıvamının Tayini (Yayımla Tablası İle), Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [14] TS EN 1015-10, 2001. Kâgir Harcı - Deney Metotları - Bölüm 10: Sertleşmiş Harcın Boşluklu Kuru Birim Hacim Kütlelerinin Tayini. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [15] TS EN 1015-11, 2020. Kâgir Harcı - Deney Metotları - Bölüm 11: Sertleşmiş Harcın Basınç ve Eğilme Dayanımının Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [16] TS EN 12664, 2009. Yapı Malzemeleri ve Mamulleri - Isıl Direncin, Korunmalı Tablalı Isıtıcı ve Isı Akı Ölçerinin Kullanıldığı Metotlarla Tayini - Isıl Direnci Orta ve Düşük Seviyede Olan Kuru ve Rutubetli Mamuller, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [17] Özün, S. 2019. Pomza'nın Fiziksel Özelliklerinin Kuru Birim Hacim Ağırlığı ve Termal İletkenliği Üzerine Etkileri, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 23(Özel sayı), 26-32.

- [18] Ceylan, H., Saraç, M. S. 2006. Farklı Pomza Agregata Türlerinden Elde Edilen Hafif Betonun Sıcaklık Etkisindeki Bazı Özellikleri Üzerine Bir Araştırma, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10(3), 413-421.
- [19] Gündüz, L., Şapcı, N., Bekar M., Yorgun, S. 2006. Genleşmiş Kilin Hafif Agregata Olarak Kullanılabilirliği, Kil Bilimi ve Teknolojisi Dergisi, 1(2), 115-121.

Tarihi Yapılarda Kagir Yapı Malzemelerinin Koruma Uygulamalarında Kullanılabilecek Bir Yöntem Önerisi

Zeynep Sena KARKAŞ*¹, Seden ACUN ÖZGÜNLER¹

¹İstanbul Teknik Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, 34367, İstanbul, Türkiye

(Alınış / Received: 21.02.2021, Kabul / Accepted: 12.07.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Taş sağlamlaştırma
Taş koruma
Sağlamlaştırıcı
Su itici

Özet: Türkiye’de, birçok farklı medeniyetin izlerini taşıyan tarihi yapıların ve anıtların cephelerinde kullanılan başta doğal taşlar olmak üzere kagir yapı malzemeleri, birçok faktöre bağlı olarak hızla bozulmaktadır. Tarihi yapıların kültürel miras değerinin sürdürülebilirliği için özgün kagir malzemenin yerinde korunması, özellikle eski taş işçiliğinin de artık yok olmaya başladığı düşünüldüğünde büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle, taşların bozulmalarını önleyerek bozulma süreçlerini yavaşlatmak ve bozulma derecelerini azaltmak için taş koruma çalışmaları yapılmaktadır. Bu çalışmalar sırasında yapılan taş sağlamlaştırma uygulamaları kapsamında sağlamlaştırıcı ve/veya su itici kimyasal uygulamalar geliştirilerek kagir yapı malzemelerine uygulanmaktadır. Bu çalışma sonucunda, Türkiye için yeni sayılan ve konuyla ilgili az çalışma bulunan bir alan olan sağlamlaştırıcı ve su itici kimyasal uygulamalara dikkat çekmek, bilgi birikimi arttırmak, belirli kalitede olmasını sağlamak için Türkiye’de de standartlaşması gerektiğini vurgulayarak bilinçli kullanım konusunda katkı koymak amaçlanmıştır. Tüm bu amaçlar doğrultusunda, dünyada taş sağlamlaştırma çalışmalarında kullanılan uluslararası standartlara ve şartnamelere göre tarihi yapılarda özgün kagir yapı malzemelerini koruma çalışmalarında (özellikle taş koruma çalışmalarında) kullanılabilecek bir yöntem önerisi geliştirilmiştir.

A Method Suggestion That Can Be Used in Conservation of Masonry Materials in Historical Buildings

Keywords

Stone consolidation
Stone conservation
Consolidant
Water repellent

Abstract: In Turkey, masonry building materials, especially natural stones used on the facades of historical buildings and monuments bearing the traces of many different civilizations, are rapidly deteriorating due to many factors. For the sustainability of historical buildings' cultural heritage value, preserving the original masonry material in situ is much more critical, especially since the old stonework is starting to disappear today. For this reason, stone conservation studies are carried out to slow down the deterioration processes and reduce the degree of deterioration by preventing further deterioration of the stones. During these studies, consolidant and/or water repellent chemical applications are developed within the scope of stone consolidation applications and applied to masonry building materials. As a result of this research, it is aimed to draw attention to consolidant and/or water-repellent chemical applications, which are few studies on the subject in Turkey, to increase knowledge. And then, it is aimed to emphasize the need for standardization in Turkey and contribute to the intended use of these irreversible chemical applications to have a certain quality. In line with these purposes, a method proposal has been developed that can be used to preserve original masonry building materials in historical buildings, especially in stone conservation studies, according to the international standards and specifications used in stone consolidation studies in the world.

*İlgili yazar : zeynepsenakarkas@gmail.com

1. Giriş

Ait oldukları dönemin sosyal, siyasal, kültürel ve mimari yapısını yansıtarak tarihsel sürekliliği sağlayan ve her biri adeta yaşayan birer kültürel hafıza olan tarihi yapılar ve anıtlar, başta çeşitli doğal taşlar ve tuğlalar olmak üzere kagir yapı malzemeleri kullanılarak inşa edilmiştir. Özellikle tarihi yapılarda kullanılan doğal taşlar, taşıyıcı özellikleri güçlü olduğu için sağlam yapılar yapmaya olanak sağlaması, güvenilir olması, özgün malzeme olması ve doğada bol miktarda bulunması gibi nedenlerden dolayı yüzyıllar boyunca mimaride yapı malzemesi olarak kullanılmıştır [1, 2, 3, 4].

19. yüzyıldaki endüstriyel gelişme nedeniyle hava kalitesinin gittikçe kötüleşmesi, özellikle tarihi yapıların cephelerinde kullanılan kagir yapı malzemelerinin çok hızlı bir şekilde bozulmasına neden olmuştur. Kagir yapı malzemelerinden olup genellikle tarihi yapılarda yapı taşı olarak kullanılan doğal taşlar, bozulma sırasında deformasyona uğrar ve taşların fiziko-mekanik özellikleri değişerek dayanımı azalır, kırılabilirliği ve gözenekliliği artar [1, 5]. Taş korumada en uygun yöntemleri geliştirmek için taş bozulmasından sorumlu faktörlerin anlaşılması gerekir. Bu nedenle, bozulma mekanizmalarını anlamak, taş dayanıklılığını artıracak ve bakım maliyetlerini düşürecek çözümler bulmak için 19. yüzyılda, zamanla birçok çalışma yapılmıştır [6]. Bu çalışmalarla birlikte, 19. yüzyılın ilk dönemlerinde "sağlamlaştırma" terimi, ilk olarak literatüre girmiş olup sonrasında, 19. yüzyıl ortalarında taş yapıları koruma kaygılarının oluşmasıyla "stone conservation" olarak adlandırılan taş koruma bilimi literatürde yerini almıştır. Taş koruma bilimi ile birlikte yapı taşlarının bozulmasına ve korunmasına yönelik bilimsel araştırmalar başlamıştır. Bu çalışmalar sonucunda, 20. yüzyılda İkinci Dünya Savaşı sonrası, taşların dayanıklılığını arttırmak için sentetik polimerler geliştirilerek kullanılmaya başlanmıştır [7, 8, 2]. Polimer kimyasının gelişmesi, sentetik polimerlerin performanslarını değerlendirmek için hem uygulama yapılmış hem de uygulama yapılmamış taş örnekleri üzerinde çeşitli fiziksel ve mekanik parametrelerin ölçülebileceği test metodolojilerinin geliştirilmesini teşvik etmiştir. Böylece, taşın korunmasına yönelik uluslararası konferanslar, 1960 ve 1980'ler arasında düzenli olarak düzenlenmiştir. Bu konferanslar sırasında birçok araştırmacı, sağlamlaştırıcı ve su itici malzemelerin etkinliğini değerlendirmek için oluşturdukları deney programlarına ilişkin çeşitli yayınlar yapmışlardır. Yapılan bu çalışmalarda kullanılan deney yöntemlerinin farklı olması, çalışma sonuçlarının karşılaştırılamamasına yol açmıştır. Bu nedenle birçok test yöntemi komisyonlar kurularak standartlaştırılmıştır [6, 9, 2].

İlk olarak, RILEM (Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux, Systèmes de

Construction et Ouvrages), Comission 25-PEM (Protection et Érosion des Monuments) ve 59-TPM (Traitement des monuments en Pierre) Çalışma Grupları (1980), su itici ve sağlamlaştırıcı uygulamalarının etkinliğinin değerlendirilmesi için çeşitli yöntemler önermişlerdir. Sonrasında, İtalyan Komisyonu NORMAL (Normativa Manufatti Lapidei), 2000 yılında UNI (Ente Nazionale Italiano di Unificazione) adı altında, taş malzemelerin bozulmasına ilişkin çalışma yöntemlerini standartlaştırmayı ve koruma işlemlerinin etkinliğini değerlendirmeyi amaçlayan standartlar yayımlanmıştır [10, 2]. Ayrıca, CEN (Comité Européen de Normalisation) Teknik Komite-346 tarafından, taş koruma için Avrupa standartları EN normlarına entegre etmek için çalışmalar yapılmaktadır. Çalışmalar, İtalyan NORMAL, Alman DIN, Fransız RILEM ve diğer ulusal standart gruplarını içermekte olup çeşitli deney metodları ve koruma programları standartlaştırılmıştır. Ayrıca, günümüzde taş malzemelerin korunmasına yönelik ASTM (American Society for Testing and Materials) tarafından birçok çalışma yapılmakta olup çeşitli standartlar yayınlanmaktadır. Ek olarak, özellikle Amerika Birleşik Devletleri ve İtalya gibi gelişmiş ülkeler taş koruma çalışmaları kapsamında çeşitli yönetmelikler, şartnameler de yayınlamaktadır [10, 6, 2].

Başta doğal taşlarda olmak üzere kagir yapı malzemelerini sağlamlaştırma uygulamalarında kullanılan uluslararası standartlara, yönetmeliklere ve şartnamelere göre; yüzey uygulamaları, yağma yapılarda ve harçlarda koruma sağlamak ve su girişini azaltmak için geleneksel veya çağdaş kimyasal ürünlerin duvar yüzeyine uygulanması [11, 2] taş sağlamlaştırma uygulamaları ise, doğal taş tarafından emilerek taşın gözenekleri içinde sertleşen kimyasal enjeksiyonlar veya kimyasalların yüzeye uygulanması [5, 12, 2] şeklinde tanımlanmaktadır. Bu tanımlamalar doğrultusunda, taş koruma çalışmalarındaki temel amacın, özgün taşın servis ömrünü uzatmak amacıyla mevcut taşı çıkarmadan birtakım özelliklerini iyileştirerek yerinde korumak olduğu anlaşılmaktadır. Bu amaçla, taş koruma yöntemleri bir dizi çalışmaları kapsamaktadır. Öncelikle taşın durumu doğrultusunda yüzey temizliği yapılır sonra gerekli görülen durumlarda sağlamlaştırıcı ve/veya su itici kimyasal uygulamalarla koruma ve onarım yapılmaktadır [13, 14, 2]. Taşlardaki yüzey kaybı yapısal özelliklerinin bozulmayacağı şekilde 5 cm'den küçük olduğunda özellikle bağlayıcı minerallerin kaybı nedeniyle bozulan taşlarda, taşın mineral bileşenlerinin kohezyonunu iyileştirmek, farklı derecelerde bozulmuş alanlar arasında yapışma sağlayıp taşın mekanik direncini arttırmak ve yüzey kaybını azaltmak için sağlamlaştırıcı kimyasal uygulamalar [11, 15, 16, 2]; taşa su girişi var ise ve bozulma süreçlerini hızlandırıyorsa taştaki yüzey gerilimini azaltarak taşın kirlenmesini geciktirmek ve taşa su ve sulu çözeltilerin nüfuz etmesini önleyerek taşın bozulma oranını düşürmek için su itici kimyasal uygulamalar kullanılmaktadır [2, 11, 15, 17, 20].

Bu çalışma ile, restorasyon ve koruma çalışmaları sırasında kagit yapı malzemelerini sağlamlaştırma uygulamalarında kullanılan sağlamlaştırıcı ve su itici kimyasal uygulamaların, geri dönüşümsüz ve ciddi uygulamalar olduğunu belirterek bu uygulamalara karar verilirken önem verilmesi gereken parametrelere dikkat çekmek; Türkiye’de taş koruma çalışmaları sırasında uygulanacak doğru sağlamlaştırıcı ve su itici kimyasallar için altlık oluşturmak; çok önemli olan bu kimyasal uygulamaların belirli kalitede olmasını sağlamak için Türkiye’de de standartlaşması gerektiğini vurgulayarak bilinçli kullanım konusunda katkı koymak amaçlarıyla uluslararası standartlar ve şartnameler doğrultusunda, taş koruma çalışmalarında kullanılabilecek bir yöntem önerisi geliştirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Çalışma kapsamında, yöntem olarak öncelikle kagit yapı malzemelerini koruma çalışmaları için yayınlanan uluslararası standartlar, yönetmelikler ve şartnameler araştırılmıştır. Yapılan araştırma ile;

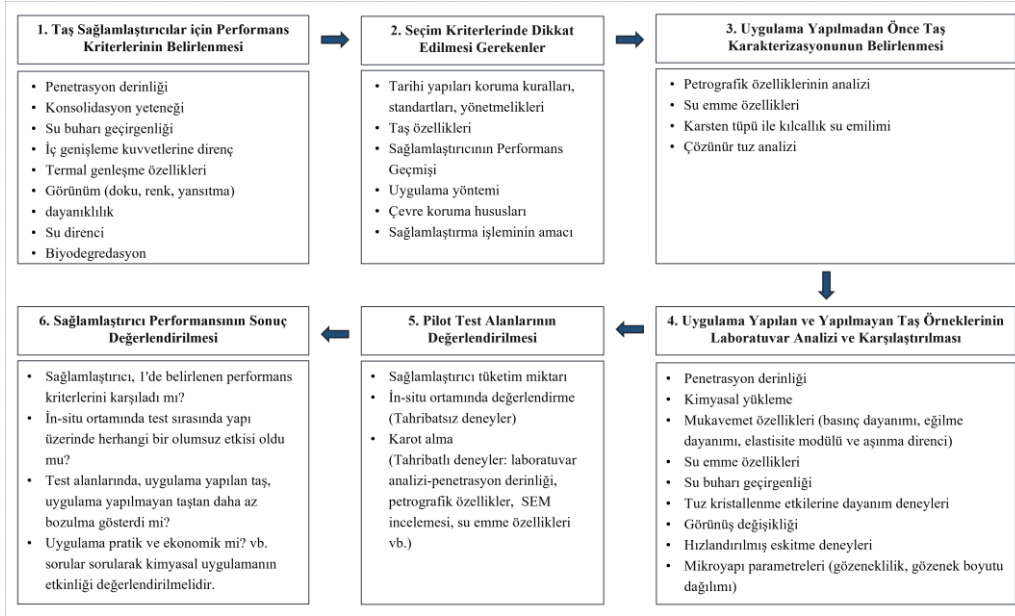
- 1985 yılında yayınlanan NORMAL 20/85 sayılı Tavsiye Kararının [15],
- 2001 yılında İtalyan NORMAL komisyonunun yayınladığı “UNI 10921: Beni Culturali—Materiali Lapidei Naturali ed Artificiali—Prodotti Idrorepellenti—Applicazione su Provini e Determinazione in Laboratorio delle Loro Caratteristiche” isimli standardın [18],
- İlk olarak 2001 yılında yayınlanan akabinde 2008 yılında revize edilerek yeniden yayınlanan ASTM E2167-01 (2008) kodlu “Standard Guide for Selection and Use of Stone Consolidants” isimli standardın [16],
- 2018 yılında yayınlanan ASTM C1722- 18 kodlu “Repair and Restoration of Dimension Stone” adlı standardın [12],
- Amerika Birleşik Devletleri Savunma Bakanlığı’na bağlı ABD Ordusu Mühendisler Birliği (USACE), Deniz Tesisleri Mühendislik Komutanlığı (NAVFAC), Hava Kuvvetleri İnşaat Mühendisleri Merkezi (AFCEC) ve Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (NASA) birleşerek mimari ve inşaat alanındaki standartların birleştirilmesi ve aynı işler için aynı standartların uygulanması amacıyla “Unified Facilities Guide Specifications (UFGS)” adıyla oluşturulan kurulun 2017 yılında, yayınladığı “Section 04 03 00-Conservation Treatment For Period Masonry” isimli şartnamenin [11],
- Avrupa Standardizasyon Komitesi tarafından 2014 yılında yayınlanan BS EN 16581:2014 kodlu “Conservation of Cultural Heritage. Surface protection for porous inorganic materials.

Laboratory test methods for the evaluation of the performance of water repellent products” isimli standardın [17],

- Avrupa Standardizasyon Komitesi tarafından 2018 yılında yayınlanan BS EN 17114:2018 kodlu “Conservation of cultural heritage - Surface protection for porous inorganic materials - Technical and chemical data sheets of water repellent product” isimli standardın [19], dünyada özellikle restorasyon ve koruma çalışmalarında önde gelen ülkelerde, kagit yapı malzemelerini koruma çalışmalarında yardımcı olması için kullanıldığı uluslararası çeşitli çalışmalar incelendiğinde tespit edilmiştir.

Türkiye’de kagit yapı malzemelerinin korunmasına yönelik yayınlanan standartlar incelendiğinde ise, iki standardın yayımlandığı görülmektedir. Yayınlanan standartlardan biri, 2015 yılında yayınlanan TS EN 16581 kodlu “Kültürel mirasın korunması - Gözenekli inorganik malzemeler için yüzey koruma - Su geçirmez ürünlerin performans değerlendirilmesi için laboratuvar deney yöntemleri” isimli standarttır [20]. Bu standart incelendiğinde, Avrupa Standardizasyon Komitesi tarafından 2014 yılında yayınlanan BS EN 16581:2014 kodlu “Conservation of Cultural Heritage. Surface protection for porous inorganic materials. Laboratory test methods for the evaluation of the performance of water repellent products” isimli standardın orijinal İngilizce halinin Türkçeye çevrilmeden olduğu gibi kabul edildiği anlaşılmıştır. Yayınlanan standartlardan diğeri ise, 2020 yılında yayınlanan TS EN 17114 kodlu “Kültürel mirasın korunması - Yüzey koruması gözenekli inorganik malzemeler - Teknik ve kimyasal veriler yaprak su itici ürün” isimli standarttır[21]. Bu standartta da, Avrupa Standardizasyon Komitesi tarafından 2018 yılında yayınlanan BS EN 17114:2018 kodlu “Conservation of cultural heritage - Surface protection for porous inorganic materials - Technical and chemical data sheets of water repellent product” isimli standardın orijinal İngilizce halinin çeviri yapılmadan olduğu gibi kabul edildiği anlaşılmıştır.

Yukarıda belirtilen standartlarda ve şartnamelerde, yüzey uygulamalarına ilişkin çeşitli tanımlamalar yapılmakta olup bu standartlar ve şartnameler, kagit yapı malzemelerinin özellikle özgün taş malzemelerin korunması kapsamında kullanılan sağlamlaştırıcı ve/veya su itici kimyasal uygulamaların doğru seçimine, kullanımına, laboratuvar ve in-situ değerlendirme metotlarına yönelik çeşitli yöntemler önermektedir. Örnek olarak bu standartlardan, ASTM E2167-01 (2008) kodlu “Standard Guide for Selection and Use of Stone Consolidants”” isimli standardın, taş sağlamlaştırıcıların doğru seçimine ve kullanımına yardımcı olmak amacıyla önerdiği yöntem şematize edilerek Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1. ASTM E2167-01 (2008) kodlu standardın, taş sağlamaştırıcıların doğru seçimi ve kullanımına yönelik önerdiği yöntem [2]

Kagir yapı malzemelerini koruma çalışmalarında yapılan sağlamaştırıcı ve/veya su itici kimyasal uygulamalara ilişkin yayınlandığı tespit edilen tüm standartlardan ve şartnamelerden elde edilen veriler doğrultusunda kagir yapı malzemelerini koruma uygulamalarında kullanılabilecek bir yöntem önerisi geliştirilmiştir.

3. Bulgular

Önceki bölümde belirtilen tüm standartlar, şartnameler ve yapılan literatür araştırmaları sonucunda, kagir yapı malzemelerini koruma uygulamalarında kullanılması için geliştirilen yöntem önerisi Şekil 2'de gösterilmiştir. Geliştirilen yöntem önerisi, 6 ana başlıkta ele alınmış olup bu bölümde ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

3.1. Gözlem, durum analizi ve belgeleme

Bu aşamada, yapının tüm çevresiyle birlikte kendi bütünlüğünü ve karmaşıklığını anlamak için yapının genel strüktürü, formu, malzemesi ve çevresiyle ilgili olarak yapıya ilişkin geçmişten günümüze yapılmış tüm araştırmalar toplanır ve detaylandırılır. Bu kapsamda bu bölüm iki alt başlıkta ele alınır. Bunlar; makro gözlem ve mikro gözlemdir.

3.1.1. Makro gözlem

Yapının ve alanın tüm mekansal ve geometrik özelliklerini içerir. Bu aşamada, yapının genel yapısı, formu, malzemesi gibi genel özelliklerinin çevresiyle ilişkisinin zaman içindeki değişimi üst ölçekte genel hatlarıyla ele alınır.

3.1.2. Mikro Gözlem

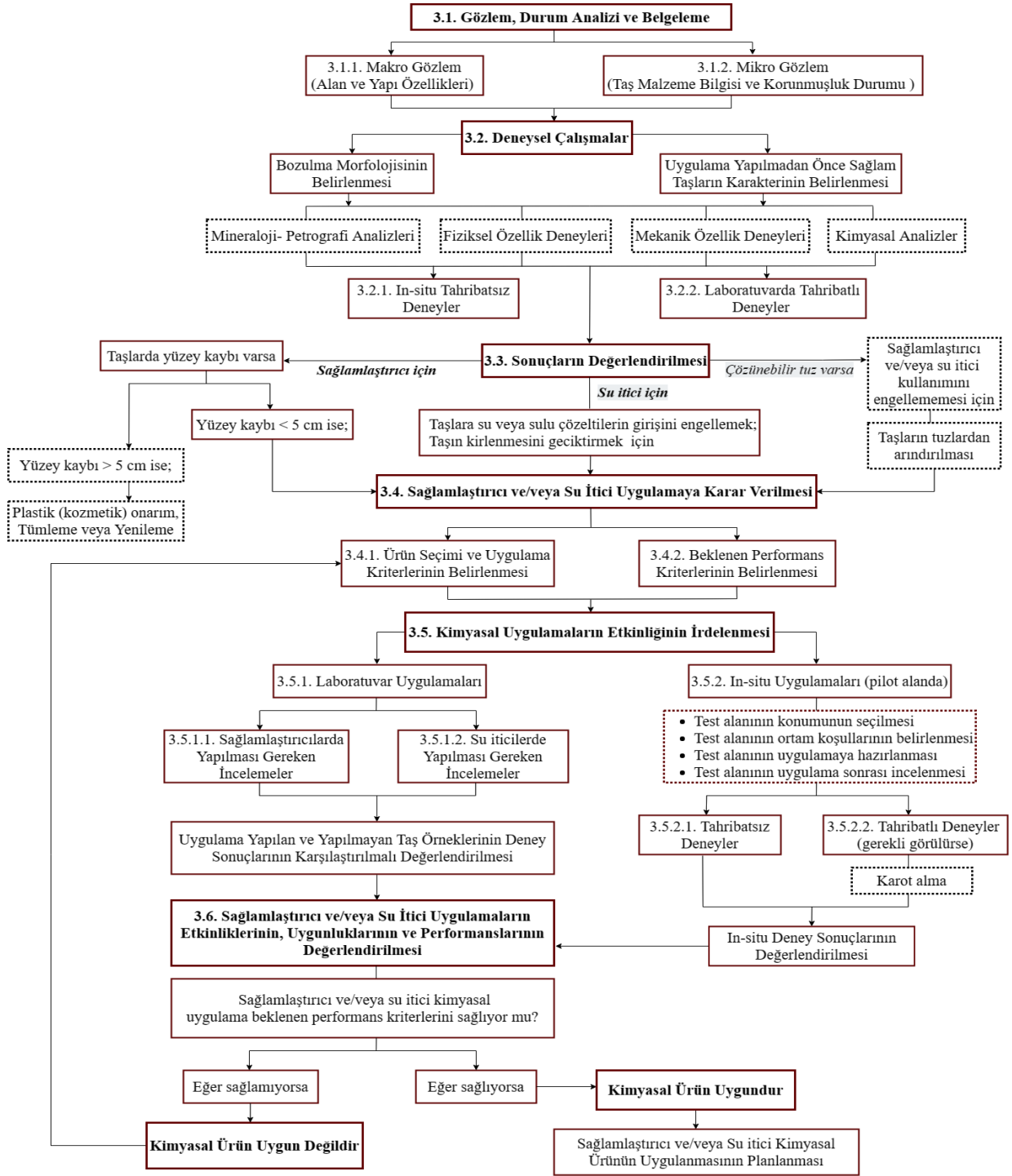
Kagir malzemelerin mevcut durumlarını ve kültürel mirasın korunması standardına göre korunmuşluk durumlarını içerir. Öncelikle restorasyon kararını vermeden önce yapıyla ilgili tarihi belgelerin titizlikle

toparlanması ve değerlendirilmesi gereklidir. Yapının tarihi, yapım yöntemi, zaman içerisinde yaşadığı değişikliklerle ilgili mümkün olduğunca fazla dokümantasyon, herhangi bir müdahale için gerekli altyapıyı sağlar. Bu nedenle, yapıyla ilgili tarihi belgelerin bulunup incelenmesi, geçirdiği onarımların kronolojik bir sırada ortaya konması hasar nedenlerinin anlaşılması için atılacak ilk ve en önemli adımdır. Sonrasında yapının korunmuşluk durumunun ve taş türlerinin belirlenmesi gereklidir. Yapıda kullanılmış olan özgün taşın cinsinin ve korunmuşluk durumunun belirlenip belgelenmesi, kagir yapı malzemelerini koruma çalışmaları kapsamında yapılan sağlamaştırıcı ve su itici uygulamalar için yol gösterici olacaktır [2, 22, 23, 24].

3.2. Deneysel çalışmalar

Bu aşamada, yapıdaki taşların bozulma morfolojilerinin belirlenmesi ve kimyasal uygulama yapılmadan önce sağlam taşların karakterinin belirlenmesi için deneysel çalışmalar yapılmalıdır. Taşların bozulma morfolojilerinin haritalanması için yapının bulunduğu durumun ve detaylarının çeşitli ölçekli çizimlerle (rölöveler) ve yakın çekim fotoğraf, video gibi diğer görsel imkanlarla belgelenmesi gerekmektedir. Bu çizimler üzerinde taşın hasar tipleri işlenerek hasar lejantları oluşturulur [2, 25]. Belirlenen hasar tipleri görsel analizlere dayalı olarak belirtilir. Ancak, bozulma derecesinin tespiti için yapılması gereken deneyler vardır.

Sağlamaştırıcı ve/veya su itici uygulamanın performans değerlendirmesinin yapılabilmesi ve yapı üzerinde kimyasal uygulama yapılıp yapılamayacağına karar verilebilmesi için uygulama yapılmadan önce mutlaka sağlam taşların karakterinin belirlenmesi gerektiğinden yapılması gereken deneyler vardır. Bu doğrultuda, yapı taşının performansı ile ilgili tespit çalışmalarında izlenebilecek deney sistematığı 2 gruba ayrılır [2].



Şekil 2. Kagir yapı malzemelerinin koruma uygulamalarında kullanılabilecek yöntem önerisinin akış şeması [2]

3.2.1. In-situ tahribatsız deneyler

Görsel analiz, in-situ deney yöntemlerinin ilk adıımıdır. Yapılan görsel analizde, öncelikle taşlardaki bozulmanın başlangıcını gösteren bir veri olan taş üzerindeki renk değişikliği incelenmektedir. Görsel inceleme ile hasarlı olduğu tespit edilen taşlarla ilgili bozulma derecesine, taşın bazı fiziksel ve mekanik özellikleri hakkında bilgi verebilecek tahribatsız ölçümler yaparak karar verilmelidir [2, 23]. Bu deneyler, görsel analiz aşamasında hasar tespitindeki şüpheli durumu ortadan kaldırmak amacıyla yapıldığı gibi daha sonra gerekli görülebilecek laboratuvar

deneyleri için de bir ön bilgi sağlamaktadır. Bu yöntemler, taşa zarar vermeden yerinde iken su emme kapasitesi, nem miktarı, çatlaklar, basınç dayanımı, sertlik gibi bazı fiziksel ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi için kullanılır [2].

3.2.2. Laboratuvarda tahribatlı deneyler

Taşın bozulma morfolojisinin anlaşılması ve sağlam taşın karakter analizinin yapılabilmesi için bu deney yöntemleri kullanılır. Bu deneylerin yapılabilmesi için standartlar doğrultusunda araştırmaya uygun olacak şekilde mümkün olduğunca yapıda göze çarpmayan

alanlardan çok hassas ve planlı bir şekilde uzmanların ön gördüğü boyutlarda örnek alınması gereklidir [2, 16, 17, 20, 27]. Taş örnekleri üzerinde petrografik, fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerin analizi standartlar doğrultusunda yapılabilmektedir.

Mineraloji-petrografi analizleri: Taşın mineral cinsinin ve yapısının anlaşılması için yapılır. Polarize mikroskop altında ince kesitlerin incelenmesi, X-ışını ile (XRD) minerallerin belirlenmesi, SEM-EDX ile mikro strüktür incelemesi vb. analizleri içerir [2, 25].

Fiziksel özellik deneyleri: Bu özelliklerin bilinmesi ile taşın atmosfer şartlarında dayanıklılığı hakkında bilgi sahibi olunur. Taşın fiziksel özelliklerinin önceden bilinmesi farklı iklim bölgelerinde göstereceği davranışı anlayabilmemizi sağlayacaktır. Birim hacim ağırlığı, özgül ağırlık, porozite (gözeneklilik yüzdesi), porozimetri (gözenek boyutu dağılımı), su emme hızı, su emme oranı, kuruma hızı, kılcallık katsayısı, su buharı difüzyon direnç faktörü, doyma derecesi, ısıl genişleme katsayısı vb. analizler fiziksel özellik deneyleridir [2, 25].

Mekanik özellik deneyleri: Doğal taşlarla ilgili bazı mekanik özellikler standartlarda verilerek kullanım aşamasında bize kullanımıyla ilgili enformasyonu sağlamaktadır. Doğal taşlar üzerinde yapılabilecek mekanik özellik deneyleri şunlardır; basınç dayanımı, çekme dayanımı, eğilme dayanımı, elastiklik modülü, sertlik deneyleridir [2, 25].

Kimyasal analizler: Bu analizlerdeki amaç taşa çiçeklenmeye sebep olan suda çözünebilir tuzların varlığını araştırmaktır. Bu tuzlar yağmur sularından, havadaki gazlardan geldiği gibi zeminden de kılcallık yoluyla taşa nüfuz eder ve taşın ıslanma-kuruma döngüleri sonunda kristalleşerek iç gerilmelere sebep olup hasar verirler. Yapılan kimyasal analizler; Klor (Cl^-) analizi, Sülfat (SO_4^{2-}) ve Karbonat (CO_3^{2-}) analizi, Nitrat (NO_3^-) analizi, Protein analizi, Sabunlaşabilir yağ analizini içerir. Kimyasal analizlerde bulunan kalitatif (element cinsi tayini) ve kantitatif (miktar) tayini ile petrografik ve x ışınları bilgileri beraberce yorumlanır [2, 25].

Sağlamlaştırıcı ve/veya su itici kimyasal uygulama, taşlarda yapılmadan önce, ASTM E2167-01 (2008) kodlu standart doğrultusunda kimyasal analizler sonucunda eğer taşlarda suda çözünebilir tuz varsa sağlamlaştırıcı ve/veya su itici kullanımını engellememesi için öncelikle taşların tuzlardan arındırılması gerekmektedir [2, 16].

3.3. Sonuçların değerlendirilmesi

Makro ve mikro görsel gözlemler, yapının veya anıtın mevcut durum analizi, belgeleme, in-situ ve laboratuvar ortamında karşılaştırmalı olarak yapılan deneylerin sonuçları değerlendirildikten sonra, özgün taşın bozulma morfolojisi ve sağlam taşların karakteri belirlenmiş olur.

Tüm sonuçlar doğrultusunda yapılacak müdahaleler kapsamında, eğer taşların yüzey kaybı derinliği 5 cm'den fazla ise taşlarda plastik (kozmetik) onarım, tümleme veya yenileme koruma onarım yöntemleri tercih edilebilir. Eğer taşlardaki yüzey kaybı derinliği 5 cm'den az ise, özellikle bağlayıcı minerallerin kaybı nedeniyle bozulan taşlarda, taşın mineral bileşenlerinin kohezyonunu iyileştirmek, farklı derecelerde bozulmuş alanlar arasında yapışma sağlayıp taşın mekanik direncini arttırmak için sağlamlaştırıcı kimyasal uygulamalar [2, 11, 15, 16]; taşa su girişi var ise ve bozulma süreçlerini hızlandırıyorsa taştaki yüzey gerilimini azaltarak taşın kirlenmesini geciktirmek ve taşa su ve sulu çözeltilerin nüfuz etmesini önlemek için su itici kimyasal uygulamalar [2, 11, 15, 20], taş koruma çalışmaları kapsamında uzmanlar tarafından gerekli görülürse tercih edilebilir.

ASTM C1722- 18 kodlu standartta, taş sağlamlaştırma uygulamaların etkinliğine ilişkin çok az veri olduğu; belirli taşlarda ve çevre koşullarında kullanılmasının, taşlarda renk değiştirme, delaminasyon ve azaltılmış dayanıklılık şeklinde daha fazla zarara neden olabileceği belirtilerek kimyasal uygulama yapılmadan önce kullanıcıların, mutlaka bu alanda uzmanlaşmış kişilerden teknik tavsiye alması gerektiği vurgulanmıştır [12]. Ayrıca, ASTM E2167-01 (2008) kodlu standartta, öncelikle taş bozulmasına neden olan tüm faktörlerin anlaşılması için laboratuvar analizlerinin yapılarak bozulma mekanizmalarının tanımlanması ve taş için koruma planının geliştirilmesi sonrasında sağlamlaştırıcıların kullanımına karar verilmesi gerektiği belirtilmiş olup sağlamlaştırıcı uygulamalar geri döndürülemez bir sürece neden olduğundan, bozulma nedenlerinin kökten giderilemediği ya da değiştirilemediği durumlar sonrası taş sağlamlaştırıcıların kullanılması gerektiği vurgulanmıştır [16]. Standartlarda belirtilen bu koşullar doğrultusunda, sağlamlaştırıcı ve/veya su itici uygulamalara, koruma planı geliştirilirken karar verilmelidir. Ayrıca, sağlamlaştırıcı ve su itici kimyasal uygulamalar, geri döndürülemez bir sürece neden olduğundan, taşlarda bozulma süreçlerinin kökten giderilemediği ya da değiştirilemediği durumlarda, bu alandaki uzmanların koruma süreci içerisinde devam eden teknik destekleri doğrultusunda tercih edilmelidir [2, 12, 16].

3.4. Sağlamlaştırıcı ve/veya su itici uygulamaya karar verilmesi

Taş koruma uygulamaları kapsamında gerekli uzman görüşleri de alınarak yapılan tüm analizler doğrultusunda sağlamlaştırıcı ve/veya su itici kimyasal uygulamalara karar verilmesi aşaması, ürün seçimi yapılarak uygulama kriterlerinin belirlenmesi ve sağlamlaştırıcı ve/veya su itici uygulamalardan beklenen performans kriterlerinin belirlenmesi şeklinde 2 alt başlıkta ele alınmalıdır [2].

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p style="text-align: center;">1- ÜRÜNÜN TANITIMI</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Ürünün ticari adı 2. Üretici 3. Dağıtım şirketi 4. Birincil Fonksiyon; Hidrofobik 5. Fiziksel durumu belirtilmelidir. | <p style="text-align: center;">4- ÜRÜNÜN KULLANIMI</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Kullanım talimatları veya öneri <ul style="list-style-type: none"> • Ürün seyreltiliyorsa, önerilen çözücülerin bir listesi verilmelidir. • Ürünün kullanımdan önce çalkalanması gerekiyorsa belirtilmelidir. • Ürünün gözenek boyutu dağılımı veya ortalama gözenekliliği belirlenmiş gözenekli bir inorganik malzemeye uygun olduğu durumlarda bu belirtilmelidir. 2. Uygulama yöntemi ve m² başına önerilen miktarlar 3. Uygulama koşulları (T (° C) sıcaklık, RH (%) bağıl nem, malzemenin su içeriği vb.) Ayrıca, ürünün tatmin edici bir performans sağladığı (nüfuz etme derinliği, ürün miktarı, vb.) koşullar belirtilmelidir. 4. Ürünün depolanması 5. Ürünün kullanımdan önce depolanması için sıcaklık aralığı 6. Ürünün raf ömrü |
| <p style="text-align: center;">2- ÜRÜNÜN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Genel durumu 2. Fiziksel ve kimyasal özellikler 3. Aktif bileşenlerin bileşimi 4. Çözücü 5. Katkılar 6. Safılık derecesi ve saflığını bozan maddeler | <p style="text-align: center;">5- ÜRÜNÜN PERFORMANSI</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ürünün performansı raporlanmalıdır. • Performans testleri, üç numune üzerinde EN 16581'de açıklanan test yöntemlerine göre gerçekleştirilmelidir. • EN 17036'ya göre ürün performansını değerlendirmek için yapay foto-oksidatif yaşlanma testleri de yapılmalıdır. • Ayrıca testi yapan laboratuvarın adı, testlerin yapıldığı tarih gibi bilgiler de belirtilmelidir. |
| <p style="text-align: center;">3- KURU ÜRÜNÜN ÖZELLİKLERİ</p> <p>Bu, kürlenme için gereken süreyi, sıcaklığı ve bağıl nemi belirten kuru ürünün aşağıdaki özelliklerini içermelidir:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Kuru ürünün kütlesi 2. cam geçiş sıcaklığı (polimerik bileşik ise) 3. ısıl genleşme katsayısı 4. ortalama molekül ağırlığı 5. kuru ürünün kütle yüzdesi yani kuru ürünün çözünür fraksiyonu (jel içeriği) | |

Şekil 3. BS EN 17114:2018 kodlu standarda göre, sağlamlaştırıcı ve su itici ürünlerin teknik dokümanlarında belirtilmesi gerekenler [2, 19, 21]

3.4.1. Ürün seçimi ve uygulama kriterlerinin belirlenmesi

Sağlamlaştırıcı ve/veya su itici kimyasal uygulamalara karar verilirken ürün seçimi sırasında üretici firmalar tarafından yayınlanan teknik dokümanların ne kadar önemli olduğu yapılan standart araştırmaları sonucunda görülmüştür. Bu teknik dokümanlarda yer alması gereken her bilginin içeriği, BS EN 17114:2018 kodlu standart ile tanımlanmış olup Şekil 3'de şemazite edilerek ayrıntılı şekilde açıklanmıştır. Standartta, kültürel miras alanlarındaki gözenekli inorganik malzemeler üzerinde koruma çalışmalarında kullanılan su itici ürünlerin teknik dokümanlarında; ürünün tanıtımı, ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri, kuru ürünün özellikleri, ürünün kullanımı ve ürünün performansı şeklinde 5 ana başlıkta bulunması gereken bilgiler belirtilmiştir [2, 19, 21]. Ürün seçimiyle birlikte, yapıdaki uygulama yapılacak her malzeme için uygulama yönteminin belirlenmesi gerekmekte olup belirlenen uygulama yönteminin yapıdaki taş çeşidinde uygulanabilirliği, uygulama yapacak çalışanların teknik becerisi, uygulama yapılacak alanın büyüklüğü, uygulamanın hangi koşullarda, ne zaman yapılacağı, uygulama yapılmadan, yapılırken ve yapıldıktan sonra nelere dikkat edilmesi gerektiği gibi birçok parametre de dikkate alınmalıdır [2, 16].

3.4.2. Beklenen performans kriterlerinin belirlenmesi

Sağlamlaştırıcı ve/veya su itici kimyasal uygulamalardan beklenen performans kriterleri, bu aşamadaki diğer bir alt başlık olup uygulama yapılacak taşın maruz kaldığı çevresel faktörler

altında tanımlanması gerekmektedir. Sağlamlaştırıcı ve su iticilerden beklenen performans kriterleri, standartlarda ayrıntılı olarak belirtilmiştir. Standartlara göre sağlamlaştırıcı kimyasal uygulamalardan beklenen performans kriterleri, Tablo 1'de özetlenmiştir [2, 15, 16, 17, 18]. Bu performans kriterlerinin yanında, sağlamlaştırıcı uygulamaların, dayanıklı olması, alanda kullanılabilir olması, ekolojik uyumluluk sağlaması, daha sonra yapılabilecek tüm uygulamalarla etkileşiminde engel oluşturmaması ve biyolojik bozulma vb. farklı tür bozulmalara yol açmaması gibi etkenleri de sağlaması gerekmektedir [28].

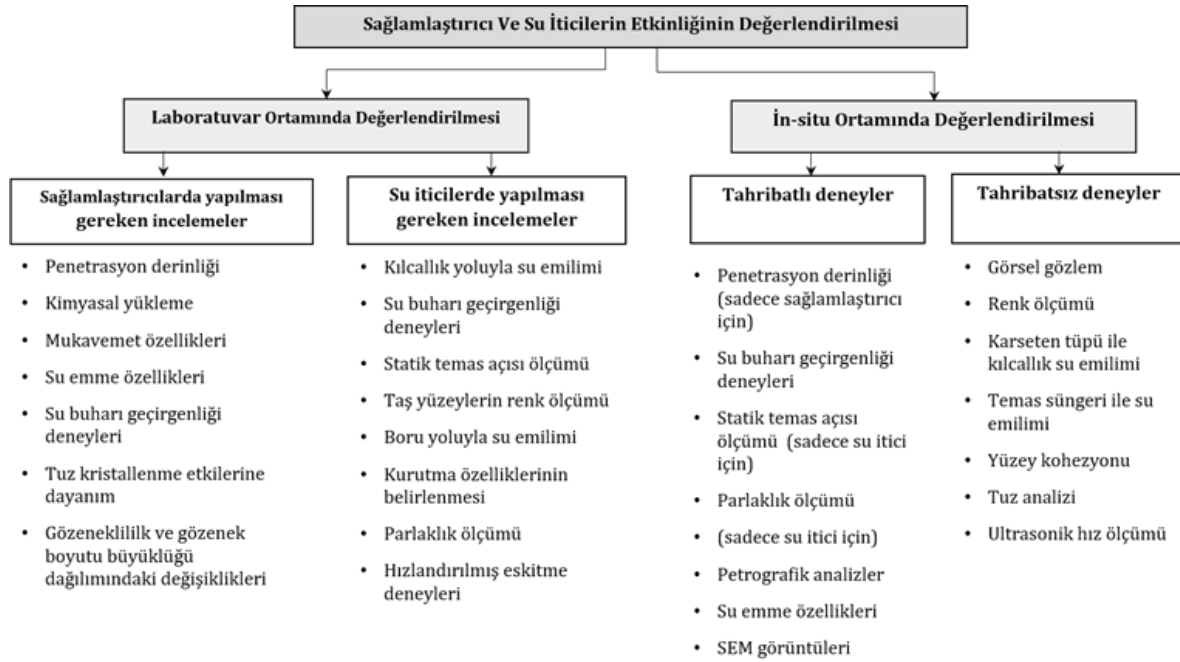
Standartlara göre su itici uygulamalarda gereken gereksinimler şu şekilde belirtilmiştir [2, 15, 17, 18, 20]:

- Farklı bozulmaların oluşumuna yol açmamalıdır.
- Kirleticilere ve oksijene karşı iyi bir kimyasal stabiliteye sahip olmalıdırlar.
- UV radyasyonuna karşı iyi stabiliteye sahip olmalıdırlar.
- Sıvı suyun emilimini azaltmalıdırlar.
- Su buharı geçirgenliğini azaltmamalı ve minimum değişikliğe neden olmalıdırlar.
- Yüzeyin optik-kromatik özelliklerini değiştirmemelidir.
- Taşın fiziksel ve kimyasal kararlılığını korumalıdırlar.
- Yaşlanmadan sonra bile organik çözücülerde iyi çözünürlüğe sahip olmalıdırlar.

Ayrıca, su itici uygulamalara ilişkin gerekli diğer gereksinimler, kolay uygulanabilmesi, zararlı

Tablo 1. Standartlara göre sağlamlaştırıcı kimyasal uygulamalardan beklenen performans kriterleri ve özellikleri [2, 15, 16, 17, 18]

| Performans Kriterleri | Performans Kriterlerinden Beklenen Özellikler |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Penetrasyon derinliği | Sağlamlaştırma işlemlerinin etkinliğini değerlendirirken penetrasyon derinliği ve taş gözeneklerine nasıl dağıldığı dikkate alınmalıdır. |
| Sağlamlaştırma yeteneği | Sağlamlaştırıcı, bozulmuş taşın fiziksel bütünlüğünü ve mekanik özelliklerini kabul edilebilir bir seviyeye getirmeli, bitişik taneler arasındaki bağları yeniden kurmalı ve dış etkenlere karşı iyi koruyucu bariyerler göstermelidir. |
| Su buharı geçirgenliği | Sağlamlaştırma, taşın su buharı iletim hızını önemli ölçüde etkilememelidir. |
| İç geniş kuvvetlere direnç | Sağlamlaştırma, tuzun kristalleşme veya donma-çözülme etkileriyle bozunmaya karşı direncini arttırmalıdır. |
| Isıl genişleme özellikleri | Uygulama yapılan taşın termal genişleme katsayısı, neredeyse hiç değişmemelidir. |
| Görünüş | Başlangıçta veya çevreye maruz kaldıktan sonra taşın dokusunda, renginde ve yansımada hiçbir değişiklik oluşturmamalı veya en az değişiklik oluşturmalıdır. |
| Dayanıklılık | Sağlamlaştırıcı, zaman içinde karşılaşılan her iklim ve sıcaklık değişiminde etkili olan nemli veya kuru taşa etki ederek zaman içinde katlanmalıdır. Sağlamlaştırıcı, tuzlar, yağmur suyu atmosferik gazlar ve kirleticiler asitler, biyolojik organizmalar gibi bozulma etkenlerine karşı savunmasız olmamalıdır [22]. |
| Su direnci | Taş sağlamlaştırma, suyun çözünmesine ve su erozyonuna karşı taşın direncini arttırmalıdır. |
| Biyo-degradasyon | Sağlamlaştırıcı ürünler, mikroflora, bakteri ve daha yüksek bitkilerin büyümesini destekleyen besinler içermemelidir. |

**Şekil 4.** Sağlamlaştırıcı ve/veya su itici kimyasal uygulamaların etkinliğini değerlendirme yöntemleri [2]

kimyasal gaz salınımı yapmaması için yeterli VOC (uçucu organik madde) seviyesine sahip olması, biyolojik büyümeyi teşvik etmemesi, hidrofobik etkileri kaybolduğunda çıkarılabilir ve/veya yeniden uygulanmasına izin verebilir olmasıdır [2, 29]. Açıklanan bu performans kriterlerini önem sırasına göre tanımlamak sağlamlaştırıcı ve/veya su itici malzeme seçiminde dikkat edilmesi gereken öncelikleri ve bu kimyasal uygulamalarda beklentinin nasıl olması gerektiğini belirlemede yol gösterici olacaktır.

3.5. Kimyasal uygulamaların etkinliğinin irdelenmesi

Bu aşamada, sağlamlaştırıcı ve/veya su itici kimyasal uygulamaların etkinliğinin laboratuvar ve yapıda

belirlenen pilot alanlarda in-situ uygulama yapılarak test edilmesi gerekmektedir. Sağlamlaştırıcı ve/veya su itici kimyasal uygulamaların etkinliğini değerlendirme yöntemleri Şekil 4'te gösterilmiştir.

3.5.1. Laboratuvar uygulamaları

Kimyasal ürünlerin taş koruma çalışmaları için performans kriterlerini karşılama yeteneğini değerlendirmede yardımcı olur, böylece mevcut ürün sayısı en umut verici alternatiflerden bir veya ikisine düşürülebilir. Laboratuvar programları, önerilen kimyasal uygulamaların kısa vadeli bir değerlendirmesini sağlamanın yanı sıra, sağlamlaştırıcı ve/veya su iticilerin maruz kalacağı özel ortama ve iklime benzer ortamlar oluşturabilecek deney koşullarının ayarlanabilmesini sağlamaktadır

[2, 22]. Kimyasal bir malzemenin etkinliği zamanla değerlendirilebildiğinden herhangi bir tedavinin hızlı bir şekilde değerlendirilmesini sağlamak için laboratuvar deneylerine ihtiyaç vardır. Doğal taşın dayanıklılığı ve fiziksel- kimyasal özelliklerinin yanı sıra restorasyon ve koruma çalışmaları öncesi ve sonrası hava koşullarına maruz kalmanın etkilerini ölçmek için çeşitli laboratuvar deney yöntemleri geliştirilmiştir [2,33]. Bu deneyler; sağlamaştırıcılarda yapılması gerekenler ve su iticilerde yapılması gerekenler olarak 2 alt grupta ele alınmakta olup Ek A'da sağlamaştırıcı ve/veya su itici kimyasal uygulamaların değerlendirilmesinde kullanılan laboratuvar deney yöntemleri açıklanmıştır.

Sağlamaştırıcılarda yapılması gereken laboratuvar deney yöntemleri

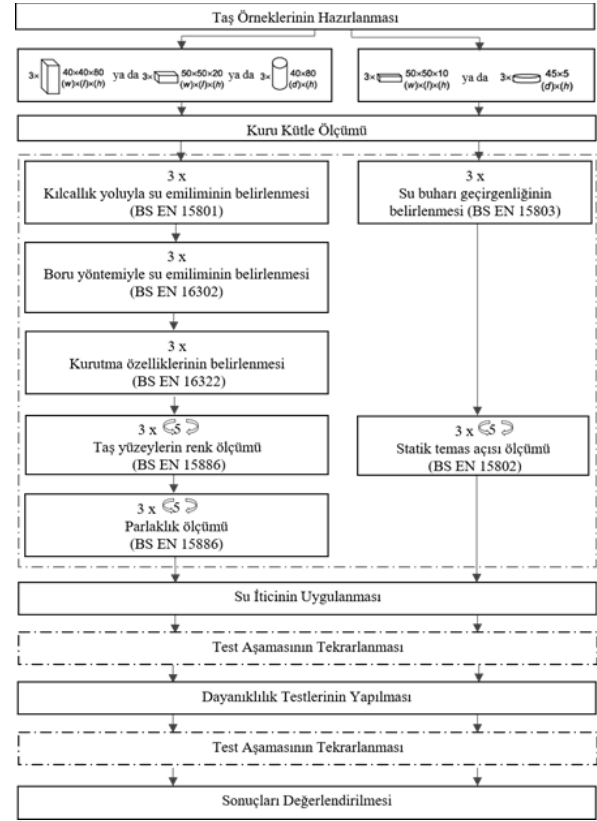
Standartlar ve şartnameler doğrultusunda sağlamaştırıcı kimyasal uygulamalarda yapılması gereken laboratuvar deney yöntemleri belirlenmiş olup bunlar; penetrasyon derinliği, kimyasal yüklenme, mukavemet özellikleri, su emme özellikleri, su buharı geçirgenliği deneyleri, tuz kristallenme etkilerine dayanım deneyleri, görünüş değişimi, hızlandırılmış eskitme deneyleri, gözenekliliği (porozite) ve gözenek boyutu büyüklüğü dağılımındaki değişiklikler şeklinde sıralanmaktadır [2, 16]. Deney yöntemlerinin açıklamaları Ek A'da gösterilmiştir.

Bu deney yöntemlerine ek olarak uygulama yapılmış ve yapılmamış taş örneklerinde, kilo değişimi, renk değişimi, tamamen daldırma ile su emme, kılcal su emme, düşük basınçlı su emme (su borusu yöntemi), emilen suyun buharlaşma oranı, gözenek boyutu dağılımı, su buharı geçirgenliği, penetrasyon derinliği ve mekanik direnç gibi benzer testlerin yapılarak ölçümlerin yapılması önerilmiştir. Ayrıca, sağlamaştırıcı ürün stabilitesini test etmek için kimyasal saldırıya ve biyolojik oluşumlara karşı dirençli ürün seçilmesi gerektiği belirtilmiştir [2, 15].

Su iticilerde yapılması gereken laboratuvar deney yöntemleri

BS EN 16581:2014 kodlu standart ile, su iticilerde yapılması gereken laboratuvar deney yöntemleri belirlenmiş olup Şekil 5'de önerilen deney yöntemlerinin akış diyagramına yer verilmiştir. Bu testler; kılcallık yoluyla su emiliminin belirlenmesi, boru yöntemiyle su emiliminin belirlenmesi, su buharı geçirgenliğinin belirlenmesi, kurutma özelliklerinin belirlenmesi, taş yüzeyinde renk, parlaklık ölçümü ve statik temas açısı ölçümüdür [17, 20]. Bu deney yöntemlerinin açıklamaları Ek A' da gösterilmiştir. Laboratuvar deneyleri uygulama yapılmış ve yapılmamış taş örnekleri üzerinde yapılmalıdır. Seçilen testlerdeki sonuçlar karşılaştırılarak, uygulanan her bir ürünün etkinliğini, uygulama yapılan taş örneklerinden elde edilen taş özelliklerinin iyileşmesine veya kötüleşmesine bakılarak

değerlendirmek mümkündür [2,17,20]. Değerlendirme işlemleri, tedaviden kısa bir süre sonra kürlenme yani polimerizasyon süresi beklendikten sonra veya uzun vadeli performansı izleyerek yapılabilir [2].



Şekil 5. Su itici kimyasal uygulamalarda önerilen test prosedürünün akış diyagramı [2, 17, 20].

3.5.2. In-situ uygulamaları

Laboratuvar deneylerinin tamamlanmasından sonra, uygulanmasına daha olumlu bakılan sağlamaştırıcı ve/veya su itici kimyasal uygulamaların test sonuçlarını doğrulamak için in-situ uygulama yapılarak test edilmelidir, böylece en iyi uygulama işlemlerinin belirlenmesi sağlanabilir [2, 33]. In-situ uygulamanın amacı, taş yapının seçilen pilot alanında yapılan uygulama ile sağlamaştırmaya ihtiyaç duyulan tüm alana uygulama yapılmadan önce sağlamaştırıcı ve/veya su itici performansı değerlendirilebilmektir [2, 16].

Test alanının konumunun seçilmesi: Öncelikle in-situ test alanı yapılacak yer yani yapıdaki pilot alanların konumu, taşın maruz kalacağı çevresel koşulları temsil edecek şekilde çok dikkat çekmeyecek alandan seçilmeli ve test alanı uygulamaya hazırlanmalıdır. Uygulama yapılan alana benzer bir alan tedavi edilmeden karşılaştırmalı kontrol için bırakılmalıdır. Test alanının seçiminde, taşın mevcut durumu (bozulması, bozulma türü, bozulmanın ilerlemesi), taşın performansını etkileyecek mimari özellikler (çıkıntılar, parapetler, çatılar), mevcut hava koşullarına maruz kalma ve test edilecek özelliğin

sanatsal ve tarihi önemi dikkate alınması gereken koşullardır [2, 22, 16].

Test alanının ortam koşullarının belirlenmesi: Hazırlık aşamasında sıcaklık, mevsim, uygulama yöntemi, polimerizasyon süresi, uygulama sırasında ve sonrasında alanın yağmur, güneş gibi birçok faktörden korunması gibi parametrelere de dikkat edilerek bu süreç planlanmalıdır.

Test alanının uygulamaya hazırlanması: Uygulama öncesi hem kontrol alanındaki hem de uygulama yapılacak alandaki taşların durumu fotoğraflarla belgelenmelidir. Test alanında kullanılan prosedürler, tüm yapı üzerinde kullanılacak prosedürlerle aynı olmalıdır. Test alanında kullanılan sağlamlaştırıcı ve su itici kimyasal miktarı, sıcaklık ve uygulamanın zamanlaması kaydedilmelidir [2, 19, 21]. Test alanı uygulama sırasında ve kürlenme sürecinde yağmur ve güneşten korunmalıdır. Ayrıca, sağlamlaştırıcı ve/veya su itici uygulama yapılmadan önce, yüzeyde biyolojik bozulma varsa arındırılmalı, sonrasında yüzey mutlaka temizlenmelidir [2, 11, 15].

Test alanlarının uygulama sonrası değerlendirilmesi: Uygulama yapıldıktan sonra test alanlarının uygulama sonrası değerlendirilmesi gerekmektedir. Uygulamanın polimerizasyon süresi beklendikten sonra veya bir yıl gibi bir süre belirlenip atmosferik şartları maruz kalması sonucunda belirli periyotlarda tahribatsız ve tahribatlı deneyler şeklinde 2 yöntemle in-situ değerlendirilmesi yapılmaktadır [2].

Tahribatsız deneyler

Sağlamlaştırıcı ve/veya su iticinin etkinliğine ilişkin uygulama öncesi ve sonrasında belirli periyotlarda tahribatsız deneyler yapılarak tedavinin etkinliğine ilişkin gözlem yapılabilir. Bu deneyler; görsel gözlem, renk ölçümü, Karsten tüpü ile su emiliminin ölçümü, temas süngeri ile su emiliminin ölçümü, yüzey kohezyonu, taşın tuz profilinin ölçümü ve ultrasonik hız ölçümüdür [2, 26]. Sağlamlaştırıcı ve/veya su itici kimyasal uygulamaların değerlendirilmesinde kullanılan in-situ ortamında uygulanan bu tahribatsız deney yöntemleri, Ek B’de açıklanmıştır.

Tahribatlı deneyler

Eğer tahribatsız deneyler yetersiz bulunursa ve tatmin edici sonuç vermezse uzmanların kararları doğrultusunda yapının uygulama yapılmış alanlarından titizlikle ve gerekli görülen boyutlarda BS EN 16085 kodlu standart vb. standartlar doğrultusunda karot alınarak tahribatlı laboratuvar deneyleri yapmak mümkündür. Penetrasyon derinliği (sadece sağlamlaştırıcı için), statik temas açısı ölçümü ve parlaklık ölçümü (sadece su itici için), su buharı geçirgenliği deneyleri, petrografik analizler, su emme özellikleri, SEM görüntüleri vb. yapılabilecek testler arasındadır [2, 16, 17, 20]. Ayrıca, taşın yüzeyinde

yapılan sağlamlaştırıcı ve/veya su itici uygulamaların etkinliğini anlamak için eskitme deneylerine ilave olarak ıslanma-kuruma, bağıl nem ve sıcaklık çevrimleri, ultraviyole ve kükürdioksit etkilerine dayanıklılığın test edilmesi gibi deneyler yapılmalıdır. Bu deneylerin sonuçlarına göre yapılan kimyasal uygulama yönteminin etkinliği, ömrü ve uygunluğu hakkında fikir sahibi olmak mümkündür [2, 22].

3.6. Sağlamlaştırıcı ve/veya su itici uygulamaların etkinliklerinin, uygunluklarının ve performanslarının değerlendirilmesi

Sağlamlaştırıcı ve/veya su itici uygulamaların etkinliklerinin, uygunluklarının ve performanslarının belirlenmesi için taşlara yapılan tüm laboratuvar ve in-situ deney yöntemlerinin sistemli bir şekilde yapılması gerekmektedir. Başarılı bir sağlamlaştırıcı ve/veya su itici uygulamadan beklenenler; özgün taşın mineralojik ve kimyasal yapısını değiştirmemesi, fiziksel özelliklerini iyileştirmesi; bununla birlikte sağlamlaştırıcıların taşın mekanik özelliklerini de iyileştirmesi; su iticilerin ise sıvı su ve sulu çözeltilerin emilimini azaltmasıdır. Taşlarda, sağlamlaştırıcılardan mekanik dayanım göstermesi beklenirken su iticilerden fiziksel dayanım göstermesi beklenir. Bununla birlikte, taşın fiziksel özelliklerinden su emme değerini azaltırken buhar geçirgenlik özelliğini azaltmaması beklenir. Taşın nefes alması engellenmemelidir. Ayrıca, taşa renk, doku, parlaklık değişikliği yapmamalı, biyolojik oluşumları teşvik etmemeli, tuz oluşumuna neden olmamalı ve UV ışınlarına karşı iyi bir stabilite göstermelidir. Tüm bu kriterlerin yanında, ekonomik ve ekolojik olması gibi diğer performans kriterlerinin de sağlanıp sağlanmadığına bakılmalıdır [2].

Eğer sağlamlaştırıcı ve/veya su itici uygulama, beklenen performans kriterlerini sağlıyorsa, yapıda veya anıta uygulanacak kimyasal ürün uygun kabul edilmektedir. Daha sonra yapıda veya anıta büyük ölçekte sağlamlaştırıcı ve/veya su itici ürünün uygulanması için uzman tüm paydaşların kararları ve planlaması doğrultusunda uygulama yapılmalıdır [2, 16]. Eğer sağlamlaştırıcı ve/veya su itici uygulama, beklenen performans kriterlerini sağlamıyorsa, yapıda veya anıta uygulanacak kimyasal ürün uygun değildir demektir. O zaman kimyasal ürün seçimi ve uygulama kriterlerinin belirlenmesi aşamasına geri dönülerek tüm deney sürecinin yeniden planlanması gerekmektedir [2, 16].

4. Sonuçlar

Dünyada özellikle restorasyon ve koruma çalışmalarında önde gelen ülkelerde taş sağlamlaştırma uygulamaları, tarihi yapıları koruma kuralları, standartlar ve yönetmelikler çerçevesinde yapıldığından Türkiye’de de daha başarılı sonuçlar elde edilebilmesi ve özgün tarihi yapı taşlarında bu uygulamaların daha fazla zarara neden olmaması için

taş sağlamlaştırma uygulamalarının mutlaka standartlaşması gerektiği görülmektedir. Taş koruma çalışmalarının planlanması, disiplinler arası bir hiyerarşiye dayandığından taş sağlamlaştırma uygulamaları yapan malzeme firmalarının teknik elemanları ile restorasyon firmalarında çalışıp bu alanda uygulama yapan uzmanların işbirliği içinde bu sürecin planlanması gerekmektedir. Türkiye’de taş sağlamlaştırma uygulamaları araştırılırken bu alanda faaliyet gösteren sayılı malzeme firmasının ve bu konuda yapılmış sayılı araştırmanın olduğu görülmüş olup bu uygulamalara karar verme sürecinde tereddütlerin olduğu ve bu süreç değerlendirilirken bir altlığa ihtiyaç duyulduğu anlaşılmıştır. Bu kapsamda, yapılan tüm literatür çalışmalarından elde edilen veriler sonucunda, taş koruma uygulamalarında kullanılabilecek bir yöntem önerisi geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntem önerisi ile önerilen her aşama, tarihi yapılarda kagir malzemelerin korunması kapsamında sağlamlaştırıcı ve/veya su itici kimyasal uygulamaların doğru seçimine, kullanımına, laboratuvar ve in-situ değerlendirme metodlarına yönelik dünyada yayınlanan uluslararası standartlara ve şartnamelere dayandırılmıştır.

Geliştirilen yöntem önerisi doğrultusunda sonuç olarak şunlara dikkat edilmelidir;

- Sağlamlaştırıcı ve/veya su itici kimyasal uygulamalar, tarihi taş yapılarda bir kez uygulandıktan sonra geri döndürülemez bir sürece neden olduğundan, doğal taşlarda bozulma nedenlerinin kökten giderilemediği ya da değiştirilemediği durumlar sonrasında kullanılmalıdır.
- Sağlamlaştırıcı ve/veya su itici kimyasal ürünlerin teknik dokümanları, standartlar doğrultusunda daha kapsamlı oluşturulmalı, özellikle etkileri belirli bir süre sonra geçtiğinden taş yapılarda ne kadar süre etkilerinin geçerli olabileceği daha net belirtilmelidir.
- Laboratuvar ortamında deneysel uygulamaların önemli sonuçları olsa bile, ayrıca sağlamlaştırıcı ve/veya su itici uygulamalara karar verilmeden önce etkinliklerinin gözlemlenmesi için mutlaka tarihi taş yapılarda belirlenen küçük pilot alanlarda uygulama yapılmalıdır.
- Bu konu uzmanlık gerektiren bir konu olduğundan uluslararası standartlarda da açıkça belirtildiği gibi Türkiye’de de tarihi yapı taşlarında kimyasal uygulamalara karar verme sürecinde mutlaka bu alanda uzmanlaşmış insanlardan yardım alınmalıdır.
- Uygulama aşamasında, kagir malzemelerin buldukları çevrenin de özellikleri dikkate

alınarak uygulama yapılmalıdır. Ve uygulamalar sonrası, kagir malzeme yüzeyleri belirli bir süre yağmur ve sudan korunmalıdır.

- Sağlamlaştırıcı ve/veya su itici kimyasal uygulamalarda ekolojik etki de göz önünde bulundurulmalı ve tehlikeli kirletici madde üretmeyen uygulamalar tercih edilmelidir.

Geliştirilen bu yöntem önerisinin, kagir yapı malzemelerini koruma uygulamaları kapsamında sağlamlaştırma çalışmalarında yardımcı olması ümit edilmektedir.

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.

Kaynakça

- [1] Çorapçioğlu, K., 1983. Doğal Taş Yapılarda Taş Ayrışmasının Nedenleri ve Maktralı Kalkerler Üzerinde Korumaya Yönelik Bir Araştırma. Mimar Sinan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 24s, 33s, İstanbul.
- [2] Karkaş, Z.S., 2020. Tarihi Yapıların Cephelerinde Kullanılan Kagir Yapı Malzemelerinde Konservasyon Çalışmalarının İrdelenmesi ve Sistematik Bir Yöntem Önerisi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 104-129s, 178-186s, İstanbul.
- [3] Onat Hattap, S., 2002. Doğal Taş Malzeme Koruyucuların Performans Ölçümünde Deneysel Metot Araştırması. Mimar Sinan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 3-4s, İstanbul.
- [4] Ekim, Z.E., 2019. İmrahor Cami ve Restorasyon Öncesi Tespit Çalışması, Giresun Üniversitesi, Karadeniz Sosyal Bilimler Dergisi, 11 (20), 195s, 193- 214.
- [5] Croci, G., 1998. The Conservation and Structural Restoration of Architectural Heritage. Computational Mechanics Publications, WIT Press, USA, 41-43s, 92-94s.
- [6] Tabasso, M., & Simon, S., 2006. Testing methods and criteria for the selection/evaluation of products for the conservation of porous building materials. Studies in Conservation, 51, 67-82.
- [7] Bromblet, P., Mertz, J., Vergès-Belmin, V., 2002. Monumental: Revue scientifique et technique de la Sous-direction des monuments historiques. Consolidation et hydrofugation de la pierre, 201-243.

- [8] Siegesmund, S., Snethlage, R., 2011. 5th, 2014 edition. *Stone in Architecture: Properties, Durability*. Springer, Chapter 7, 415s.
- [9] Doehne, E., Price, C., 2010. Second Edition. *Stone Conservation: An Overview of Current Research*, Getty Conservation Institute, Los Angeles, USA, 51s.
- [10] Charola, A., 1995. Laboratory Tests and Evaluation of Proposed Masonry Treatments, *APT Bulletin*, Volume 26, No. 4, Preservation of Historic Masonry, 35-39.
- [11] Unified Facilities Guide Specifications (UFGS), 2017. Division 04 – Masonry, Section 04 03 00, Conservation Treatment For Period Masonry, USACE/ NAVFAC/ AFCEC/ NASA- UFGS, ABD, 10s, 42-43s.
- [12] ASTM C1722- 18, 2018. Repair and Restoration of Dimension Stone, American Standards Institute.
- [13] Güleç, A., 1997. Tarihi Yapılarda Koruma: Kimyasal Sağlama Maddeleri ve Koruyucular, *Yapı Dergisi Özel Ek 1*, 17-22.
- [14] Acun Özgünler, S., 2007. Tarihi Yapılarda Kullanılan Volkanik Tüflerin Konservasyonu Üzerine Bir Araştırma : Od Taşı Örneği. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora tezi, 17s, İstanbul.
- [15] NORMAL 20/85, 1985. Interventi conservativi: Progettazione, esecuzione e valutazione preventiva, Istituto Centrale del Restauro, Rome.
- [16] ASTM E2167-01, 2008. Standard Guide for Selection and Use of Stone Consolidants, USA: American Standards Institute.
- [17] BS EN 16581, 2014. Conservation of Cultural Heritage- Surface protection for porous inorganic materials-Laboratory test methods for the evaluation of the performance of water repellent products, British Standards Institution.
- [18] UNI 10921, 2001. Beni Culturali-Materiali Lapidei Naturali ed Artificiali-Prodotti Idrorepellenti-Applicazione su Provini e Determinazione in Laboratorio delle Loro Caratteristiche.
- [19] BS EN 17114, 2018. Conservation of cultural heritage - Surface protection for porous inorganic materials - Technical and chemical data sheets of water repellent product, British Standards Institution.
- [20] TS EN 16581, 2015. Kültürel mirasın korunması - Gözenekli inorganik malzemeler için yüzey koruma - Su geçirmez ürünlerin performans değerlendirilmesi için laboratuvar deney yöntemleri, Türk Standartları Enstitüsü.
- [21] TS EN 17114, 2018. Kültürel mirasın korunması - Yüzey koruması gözenekli inorganik malzemeler - Teknik ve kimyasal veriler yaprak su itici ürün, Türk Standartları Enstitüsü.
- [22] Princi, E., 2014. *Handbook of Polymers in Stone Conservation, Diagnostic Approaches: Methods of Evaluation*, 121-159, Shawbury, Smithers Rapra Technology Ltd., UK.
- [23] Menéndez, B., 2016. Non-Destructive Techniques Applied to Monumental Stone Conservation, *IntechOpen*, Chapter 8, 173-213.
- [24] Ekim, Z.E., 2019. İstanbul'daki Misyoner Hastanelerinden Geremia (Jeremia) Hastanesi ve Mimarisi, *Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Sosyal Bilimler Araştırmaları Dergisi*, 14 (2), 697s, 679- 698.
- [25] Acun Özgünler, S., Arıoğlu, N., 2006. A Method Concerning The Preservation And Restoration Works Of The Stones Used In Historical Buildings, *Architectural Science Review*, Volume 49.2, 1-12.
- [26] Svahn, H., 2006. Non-Destructive Field Tests in Stone Conservation, *Field and Laboratory Tests*, Riksantikvarieämbetet, Swedish National Testing and Research Institute, Sweden.
- [27] BS EN 16085, 2012. Conservation of Cultural property. Methodology for sampling from materials of cultural property. General rules, British Standards Institution.
- [28] Tabasso, M., 1993. *Materials for Stone Conservation*. UNESCO, Congrès International sur la Conservation de la Pierre et Autres Matériaux , 54-58s, Paris.
- [29] SWRI, 1994. *Clear Water Repellents for Above Grade Masonry and Horizontal Concrete Treatments*, Kansas City, Waterproofing and Restoration Institute, ABD.
- [30] Kumar, R., & Ginell, W., 1997. A New Technique for Determining the Depth of Penetration of Consolidants into Limestone Using Iodine Vapor, *Journal of the American Institute for Conservation* 36, 143-150.
- [31] Fassina, V., Arbizzani, R., Botteghi, C., Matteoli, U., Passaglia, E., Aglietto, M., 1994. *Stone Monuments, Methodologies for the Analysis of Weathering and Conservation*. Proceedings of the 3rd International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, 911s, Venice, Italy.
- [32] Scherer, G., & Wheeler, G., 2009. Silicate Consolidants for Stone. *Key Engineering Materials* 391, 1-25.
- [33] Becerra, J., Zaderenko, A.P., Ortiz, P., 2019. Basic Protocol for On-Site Testing Consolidant Nanoparticles on Stone Cultural Heritage, *Heritage*, Volume 2, Issue 4, 2712-2724.

Ekler

Ek A. Sağlamaştırıcı ve/veya su itici kimyasal uygulamaların değerlendirilmesinde kullanılan laboratuvar deney yöntemleri [2]

| Test Yöntemleri | Standartlar ve Yöntemler | Sağlamaştırıcı | Su itici | Değerlendirme Kriterleri |
|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Penetrasyon derinliği | boyama tekniği, asit aşındırması, delme direnci, ultrasonik izleyiciler, polarizasyon mikroskopisi, elektronik mikroskopi ve element-dağılım haritalaması yöntemleri vb. [30,31] | ✓ | | Sağlamaştırıcı, taşa ne kadar derin nüfuz ederse, sağlamaştırma etkisi o kadar güvenilir olmaktadır [2, 16]. |
| Kimyasal yüklenme | Kimyasal uygulama sonra taş örneklerinin, sabit kütle elde edilene kadar sertleşmesine izin verilir. Kimyasal yüklenme hesabı, toplam numune kütlesinin yüzdesi olarak ifade edilir. | ✓ | | Aşırı kimyasal yüklenme, taş gözenekliliğini ve su buharı iletimini azaltacaktır. Performans hedeflerine ulaşmak için gereken minimum yüklenme deneysel olarak belirlenerek bu doğrultuda uygulama yapılmalıdır. Taşın ağırlığındaki artış, sağlamaştırma işlemi sayesinde taş örneğinde yeni bir malzemenin biriktirildiğinin göstergesidir [2,16,22]. |
| Basınç dayanımı | ASTM C170 / C170M - 17 | ✓ | | Basınç dayanımını arttırmalıdır [2,16,22]. |
| Eğilme dayanımı ve elastisite modülü | ASTM C880 / C880M - 18 ASTM C99 / C99M - 18 ASTM C1352 / C1352M | ✓ | | Eğilme dayanımında, dinamik esneklik modülünde ve statik elastik modülünde orta derecede artış beklenmektedir. |
| Aşınma direnci | ASTM C1353 / C1353M ASTM C 418- 12 RILEM 25-PEM IV.2 | ✓ | | Aşınma direncinde orta derecede artış olmalıdır. |
| Tam daldırma ile su emilimi | BS EN 13755 (2002) NORMAL 7/82 RILEM 25-PEM 1.1 | ✓ | ✓ | Taşa su emilimini azaltmalıdır. |
| Kılcalklık su emilimi (düşük basınç altında su alımı) | BS EN 15801:2009 NORMAL 44/93 UNI 10859 (2000) | ✓ | ✓ | Bozulan taşta emilen suda artış olmamalı ve su penetrasyon katsayısı azalmalıdır. Özellikle su iticilerin etkinliği için su emiliminde azalma olmalıdır. |
| Boru yöntemiyle su emiliminin belirlenmesi (düşük basınç altında su alımı) | BS EN 16302 | | ✓ | |
| Su buharı geçirgenliği | ASTM-E96/E96M-16 NORMAL 21/85 BS EN 15803: 2009 | ✓ | ✓ | Sadece çok az su geçirgenlik azalması kabul edilebilir. |
| Tuz kristallenme etkilerine dayanım deneyleri | ASTM C88 / C88M - 18 | ✓ | | Deneyde ta ağırlık kaybı yüzdesi ölçülür. Hesaplanan ağırlık kaybındaki artış tuz direncini gösterir. |
| Hızlandırılmış eskitme deneyleri | UV ışınına dayanıklılık, Islanma-kuruma etkilerine dayanıklılık ve ısısal ölçümler, Donma-çözülme etkilerine dayanıklılık, Tuz kristallenme etkilerine karşı dayanıklılık, Asit etkisine karşı korozyon ölçülmesi | ✓ | ✓ | Uygulanan kimyasalların uzun süreli performans etkilerini değerlendirmek için hızlandırılmış eskitme deneyleri yapılmalıdır. |
| Gözeneklilik ve gözenek boyutu dağılımındaki değişiklikler | ASTM E2167-01 (2008) ASTM-D4404-18 (2018) NORMAL 4/80 Taşların gözenek yapısındaki değişiklikleri ölçmek için SEM görüntülerinden, su emme özelliklerinden, yüzey alanı ölçümlerinden ve ultra ses hızı ölçümü gibi tekniklerden yararlanılabilir. | ✓ | | Kimyasal uygulamalar, açık gözeneklilik ve gözenek boyutu dağılımında çok sınırlı değişikliklere yol açabilir. Gözenek boyutu dağılımındaki ufak değişiklikler, taş dayanıklılığının kötüleşmesine neden olmamak için genellikle pozitif bir özellik olarak kabul edilir [31]. En büyük gözeneklerin minimum % (yüzdede) azalması ile açık gözenekliliğin azalmasıdır [16]. |
| Mikroskobik özellikler | Optik ve elektron mikroskobu araştırması (SEM) | ✓ | ✓ | Homojen dağılım göstermeli ve taş bileşenleri ile iyi bağlantı kurmalıdır. |
| Higrik (nem emilimi ile) ve hidrik (su emilimi) dilatasyon | RILEM 25-PEM II.7 Genellikle 20° C'de % 30-90 bağıl nem aralığında ölçülür. | ✓ | ✓ | Dilatasyon artışı olmamalıdır. |
| Statik temas açısı ölçümü | BS EN 15802: 2009 NORMAL 33/89 | | ✓ | Temas açısı > 90° olmalıdır. 90° den büyük değerler iyi yüzey su iticiliğini gösterir. Değer ne kadar yüksek olursa, o kadar daha etkili su itici uygulama yapıldığını gösterir. |
| Parlaklık ölçümü | BS EN ISO 2813: 2014 | | ✓ | Parlaklık değişmemelidir. (Çok parlak yüzeyler için 20° geometri; Yarı parlak yüzeyler için 60° geometri; Mat yüzeyler için 85° geometri) |
| Kurutma özelliklerinin belirlenmesi (kurutma süresi, indeksi) | BS EN 16322: 2013 RILEM 25-PEM II.5 NORMAL 29/88 | ✓ | ✓ | Kurutma indeksinde, süresinde artma olmamalıdır. |

Ek B. Sağlamaştırıcı ve/veya su itici kimyasal uygulamaların değerlendirilmesinde kullanılan in-situ ortamında tahribatsız deney yöntemleri [2]

| Test Yöntemleri | Standartlar ve Yöntemler | Sağlamaştırıcı | Su itici | Değerlendirme Kriterleri |
|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Görsel gözlem | Fotoğraf, makro fotoğrafçılık (büyüteç lensleri ile) | ✓ | ✓ | Yüzey kaybı, mikro kırıklıklar ve renk değişimi olmamalıdır. |
| Renk ölçümü | Spektrofotometri ile ölçüm (NORMAL 43/93) BS EN 15886 (2010) Renk atlasları: Munsell, NCS, DIN-Farbsystem [26] | ✓ | ✓ | Kromatik parametrelerde minimum değişiklik olması ya da hiç değişiklik olmamalıdır. |
| Karsten tüpü ile kılcallık su emilimi (düşük basınç altında) | Alman Karsten tüpü, RILEM tüpü, İtalyan pipeti ve Polonya Mirowski tüpü | ✓ | ✓ | Malzemenin su emmesi, malzemenin gözenek yapısına karşılık gelmekte olup malzemenin durumu hakkında bilgi verir. Özellikle su iticilerin etkinliği için su emiliminde azalma olmalıdır [2, 26]. |
| Temas süngeri ile su emilimi | Bu yöntem, test sırasında bir sünger tarafından emilen su miktarının gravimetrisi ile değerlendirmeye dayanmaktadır. | ✓ | ✓ | Karsten boru yöntemi oldukça kalın taş tabakalarının su emilimini ölçerken, temas süngeri yöntemi daha ince üst tabakalarda aynı özelliği ölçer. Bu nedenle, taş yüzeyin hemen altındaki su emiliminin değerlendirilmesi için tavsiye edilir [2, 22]. |
| Yüzey kohezyonu (pürüzlülük) | ASTM D4214-07 (2015) Yüzey pürüzlülük ölçerler (profilometre /rugosimetre) | ✓ | ✓ | Taşa daha fazla yüzey kaybı olmamalıdır. |
| Ultrasonik hız ölçümü | NORMAL 22/86 ASTM-D2845-08 | ✓ | | Ölçülen ultrasonik iletim hızı artmalıdır. |
| Çözünür tuz analizi | Borelli yöntemi [26] | ✓ | ✓ | 50 $\mu\text{S} / \text{cm}^2$ civarında iletkenlik ölçümlerinin genellikle herhangi bir tuz problemi yaratmadığı sonucuna varırken, sınır olarak kabul edilen yaklaşık 100 ve 500 $\mu\text{S} / \text{cm}^2$ den fazla ölçümlerde tuzların hasara yol açtığı kabul edilebilir [26]. |

Kente Ulaşımı Sağlayan Binaların Kent İmajına Etkisi; Trabzon Örneği

Demet YILMAZ YILDIRIM^{ID}

Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Mimarlık Bölümü, 61080, Trabzon, Türkiye

(Alınış / Received: 01.03.2021, Kabul / Accepted: 11.09.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Kent Girişi,
Ulaşım Yapıları,
Kent İmajı,
Görsel Kimlik,
Trabzon.

Özet: Kent girişleri fiziksel bir geçiş alanı olmalarının yanında, kentlerin ilk izleniminin ve kimlik oluşumunda öncelikli mekânlardan biridir. Tarihte kent girişleri, savunma, simgeleme gibi farklı kaygılarla yapılan kent kapıları, giriş takları gibi çeşitlenirken, günümüzde havaalanları, terminaler, limanlar gibi ulaşım yapıları karşılama alanları olarak kent girişi görevi üstlenmektedir. Dolayısıyla ulaşım yapıları bir taraftan kent kimliğine görsel katkı sağlarken, diğer taraftan kullanıcılar için farklı anlamlar içermektedirler. Bu yapılar yolcuların sadece fiziksel ihtiyaçlarının sağlandığı yerler değil aynı zamanda kentle ilk iletişimin kurulduğu ve kentle ilk karşılaşma noktaları ya da son izlenim yerleri olarak algısal açıdan etkili ve anı değeri yüksek bellek noktaları olarak tanımlanabilirler. Çalışmada tarihi Trabzon kent girişleri olarak kent kapıları ve günümüz kent girişleri olarak Trabzon terminali, havaalanı ve limanı ele alınmıştır. Bu yapıların biçimsel özellikleri, silüeteki görsel etkisi ve bu yapılara girişten çıkışa kadar yapılan hareket boyunca edinilen görünümünün imaj değerlerinin objektif ve sübjektif değerlendirmeler sonucu ortaya konarak tartışılması amaçlanmıştır. Çalışma, Trabzon kent kimliğinde etkili ve öncelikli müdahale alanlarından biri olan ulaşım yapıları ve yakın çevrelerine ilişkin veri sağlaması açısından önemlidir.

The Effects of the Buildings Providing Access to the City on the Image of the City; Trabzon Example

Keywords

City Entrance,
Transport Buildings,
City Image,
Visual Identity,
Trabzon.

Abstract: The city entrances are one of the physical transition area, they are also priority places for being first impression and identity formation of cities. The city gates diversified like entrance, arches and etc. in history, which made with different aims such as city entrances, defense and symbolization in history. Today, transportation structures such as airports, terminals, and harbors serve as the entrance to the city and because of welcoming areas. Therefore, transportation structures contribute visually to the urban identity on the other hand, they have different meanings for users. These structures are not just places where the physical needs of the passengers are provided, but also they can be defined as perceptually effective and memorable points where the first communication with the city is established and as the first meeting points or last impression places with the city. In the study, city gates as Trabzon's historical city entrances and Trabzon transportation structures such as terminal, airport and port as today's city entrances that are considered. In this study, it is aimed to discuss the formal features of these structures, their visual effect on the silhouette and the image value of the views acquired during the movement from entrance to exit with objective and subjective evaluations. The study is important in terms of providing datas on transportation buildings and their near surroundings, which are one of the effective and priority intervention areas in Trabzon's urban identity.

1. Giriş

Giriş, mimari anlamda bir yapıda içeri geçilen yer, methal, antre, edebiyatta bir eserin konusunu

tanıtarak kolay kavranmasını sağlayan, bölüm olarak tanımlanır [1]. Giriş, hazırlık ve tanıtıcı niteliği olan bir yerdir ve sınırla ilişkilidir. Sınırlar gözlemciler tarafından ulaşım aksları gibi kullanılmayan doğrusal

*İlgili yazar: yilmazdemett@ktu.edu.tr

öğelerdir [2]. Ayrıca sınırlar, bazı noktalarında geçişler veren ve iki bölgeyi birbirinden ayıran duvarlar veya birleştiren bağlantı noktalarıdır. Sınırların geçildiği noktalar yeni bir alana varış, iki alan arasındaki geçiş ise “giriş” tanımlamaktadır.

Geçmişte girişler, kent kapıları, giriş takları gibi farklı şekillerde biçimlenmiştir. Kent kapıları, surlarla çevrilmiş tarihi kentlerde öncelikle kente kontrollü erişim sağlamak için yapılmıştır. Savunma, güvenlik, sağlık, ticaret, vergilendirme ve temsil gibi farklı işlevleri de olan yerlerdir. Kent kapıları, kentin tören aksıyla, en geniş sokağıyla, meydanıyla veya meydana yer alan dini yapısıyla ilişkili olabilirlerdir. Zamanla kentlerin, savunma, güvenlik gibi gereklilikleri azalmış, artan nüfus ile birlikte yeni alanlara duyulan ihtiyaç sonucu, kentlerin sınırları surların dışına doğru genişlemeye başlamıştır.

Günümüzde kent sınırları, kentin baskın karakterli fiziki, beşeri ve ekonomik özellikleriyle belirlenmektedir [3]. Geçmişteki kent kapıları yerini günümüzde kent tabelalarının belirttiği sınırlara ve giriş taklarına bırakmıştır. Farklı bir açıdan ulaşım yapıları, bir kenti diğer bir kente bağlayan bir varış noktası ve geçiş alanı olması açısından kent girişi özelliği taşımaktadırlar.

Kent kimliği, kent imajını etkileyen, her kente farklı ölçek ve yorumlarla kendine özgü nitelikler taşıyan, fiziksel, kültürel, sosyo-ekonomik, tarihsel ve biçimsel faktörlerle şekillenen, kentliler ve onların yaşam biçimlerinin oluşturduğu, sürekli gelişen ve sürdürülebilir kent kavramını yaşatan, geçmişten geleceğe uzanan büyük bir sürecin ortaya çıkarttığı anlam yüklü bütündür [1, 4, 5]. Günümüzde mimari yapılar da genellikle birbirine benzer malzeme ve teknolojiler kullanılarak, benzer mimari eğilimlerle mekanlar üretilmektedir. Bu nedenle günümüz kentlerinde yerel özgünlüklerinin oluşturduğu kent kimliklerinin giderek silikleştiği görülmektedir.

İnsan çevreyi kendi amaçları doğrultusunda seçmekte, sınıflandırmakta ve etkili olanları zihnine almaktadır. Tüm bunların sonucunda ise insanın zihninde bir resim (kent imajı) oluşmaktadır. Tasarımı, düzenlenişi, görünümü ve yapılarının mimari özellikleriyle, bir kentin insanda bıraktığı genel izlenim olarak tarif edilen kent imajı kavramını [6] Lynch kent yaşantısının kişilerde bıraktığı duysal ve düşünsel izler olarak tanımlamıştır [1]. Bu açıdan kent imajı, insanlar, onların yaşam biçimleri ve kent mimarisi olarak hareket edebilen ve edemeyen her şeyin ortak devinimidir [7].

Bir imgenin oluşmasında öncelikli olarak nesnenin tanınması, diğerlerinden ayırt edilmesi gerekmektedir. Bu durum o nesnenin kimlikli olması anlamına gelmektedir. Bir mimari ürünün kimlikli olarak nitelendirilmesi için ürünün mevcut yapılardan farklı ve şaşırtıcı olması ve dikkat çekmesi

gerekmektedir [8]. Norberg – Schulz bu farklılığı “Genius Loci (yerin ruhu)” kavramı ile bağdaştırarak mimari ürünün kendine özgü olan ve onu diğer kentlerden farklı kılan özelliğinin ürünün “yeri” olduğunu ifade etmiştir. Yer kavramının ise fiziksel, kültürel gibi birçok niteliği özellikle barındırdığını belirtmiştir [9]. Lynch bir nesnenin tanımlanmasını sağlayan ve ona kimlik kazandıran şeyin, o nesnenin diğer şeylerden daha kuvvetli ve canlı ya da tekil oluşuyla, en azından kendine has bir karakterle ayrılmış olmasına bağlı olduğunu ifade etmektedir [1]. Tekeli ise mimari bir ürünün kimlikli olması için yaşayan insanların orayı anlamlı hale getirmesi gerektiğini, bir yerin kimliksizleşmiş olması için artık o yerin orada yaşayanlar için olumlu anlamlar üretirek yaşam kalitesine katkıda bulunma özelliğini yitirmiş olması gerektiğini belirtmiştir (2).

Kent, kendisini biçimlendiren insana onu biçimlendirecek birçok farklı mesaj iletmektedir. Kentlerle karşılaşan insanlar o yerin kendilerine ne söylemekte olduğunu anlayabilecekleri görsel işaretler ararlar [10]. Dolayısıyla kentlerin fark edilmesi ve ayırt edilmesi kentin özgün, kimlikli mimarisi ile mümkün olmaktadır. Ayrıca bir yerin imaj oluşturması ancak gözlenen-gözlemci arasında gerçekleşen algılama sonucu gerçekleşmektedir [6]. Algılama; insanın, eylemde bulunduğu mekânla etkileşimi sonucu çevreden gelen uyarıcı etkilerin, duyu organları yardımı ile hissedilmesi ve kavranmasına ilişkin zihinsel bir olgudur. Bu olgu izleyici-yorumcu aracılığıyla gerçekleşen bir süreci tarif etmekte, çevre ile ilgili bilgilerin toplanması, organize edilmesi ve yorumlanmasını içermektedir [6]. İnsan duyuları ancak uyarıldıkları zaman çalışmaktadır [11]. Kentlerin imaj oluşturulmasında, kentlerin algılanması dolayısıyla kentsel elemanların insanın duyularını uyarması gerekir ki bunun için mekânlarının okunabilir olması ve çeşitlilik sunması önem taşımaktadır. Çeşitlilik, hatırdı kalıcılığı ve seçim olanağını sağlarken, etkilenme ve uyarımı da yüksek seviyelere çıkarmaktadır [12, 13]. Çeşitlilik farklı yapı stilleri, farklı formlar, işlevler ve farklı zamanlarda yapılmış olma (tarihi değeri olma) ile sağlanmaktadır [14]. Çeşitlilik bir düzen içerisinde olduğunda okunabilirlikle örtüşmekte [15, 16], görsel zenginliği, farklılığı, yeniliği, ilgi çekiciliği ve akılda kalıcılığı beraberinde getirmektedir.

Bu açıdan ulaşım yapıları kente ilişkin ilk izlenimlerin olduğu, kent imajında öncelikli ve etkili mekânlar olmaktadır. Hatta kentler, kısa süreli geçişler nedeniyle sadece bu ulaşım yapılarıyla ve çevreleriyle hatırlanır olmaktadır. Çalışmada tarihi Trabzon kent girişleri olarak kent kapıları ve günümüz kent girişleri olarak Trabzon terminali, havaalanı ve limanından oluşan Trabzon ulaşım yapıları ele alınmıştır. Ulaşım yapıları kent imajı açısından önemlidir, bu nedenle kentsel dönüşüm kapsamında öncelikli ele alınması gerekmektedir. Çalışma bu anlamda Trabzon kent imajının güçlenmesi açısından

veri sağlamaktadır. Ayrıca çalışma ulaşım yapıları ile ilgili hem sübjektif hem de objektif değerlendirme yer vermesi nedeniyle önem taşımaktadır.

1.1. Trabzon Tarihi Kent Kapıları ve Ulaşım Yapıları

Trabzon'un ne zaman kimler tarafından kurulduğu kesin olarak bilinmemekle birlikte, kentin bazı kaynaklarda M.Ö. 2000'li yıllarda, bazı kaynaklarda ise M.Ö. 756 da kurulduğu belirtilmektedir [17, 18, 19, 20]. Tarihte Trabzon kenti bir süre Perslerin egemenliği altında kalmıştır. M.Ö. 1 yüzyılda Roma İmparatorluğu topraklarına katılan kent, 4. yy sonunda ikiye bölünen Bizans İmparatorluğu olarak bilinen Doğu Roma İmparatorluğunun egemenliği altına girmiştir. Kent, Anadolu Selçukluları ve Moğollar tarafından kuşatılmış, 1461'de Fatih Sultan Mehmet zamanında Osmanlı topraklarına katılmıştır. 1923'ten günümüze ise Türkiye Cumhuriyeti'nin bir kenti konumundadır [21].

Fiziksel açıdan iki vadi arasında kurulan tarihi Trabzon kentinin ilk çekirdeği olan Yukarı Hisar, surlarla korunan bir tepe üstü yerleşmesidir. Yukarı Hisar bir taraftan Tabakhane ve Zağnos Dereleri tarafından çevrelenirken kalan kısımlarda kale duvarları ile korunmuştur. Zamanla Yukarı Hisar şeklini koruyamamış Yukarı Hisarı kuşatan bir Orta Hisar oluşmuştur. Aşağı Hisar ise Zağnos Köprüsü'nden başlayıp batıya doğru uzanmakta ve Zağnos kulesinden kuzeye dönmektedir [22]. Trabzon tarihi kent girişleri, Trabzon kentinin ilk kurulduğu surlarla çevrili olan Trabzon Kalesi'nin Yukarı Hisar, Orta Hisar ve Aşağı Hisarı bölümlerini birbirine bağlayan ve ya bu bölümlerin sur dışına açılan kent kapıları olmaktadır. Savunma kaygısıyla yapılan bu kapılardan kente girilmektedir. Günümüzde bu kapıların çoğu kaybolmuştur. Kent kapılarına ilişkin bilgilere ise seyahatnamelerden ulaşılmaktadır. Seyahatnamelerde yer alan bilgilere göre ise tarihi yerleşmede kapı sayılarında ve isimlerinde farklılıklara rastlanmıştır.

Bijişkyan'a göre kalenin üç adet iç, altı adet de çift olarak dış kapısı vardır [18]. Denizden başlayarak ilk kapı kuzeyde Moloz Kapısı, ikincisi batı tarafta Sotğa Kapısı, üçüncüsü yine batı tarafta Zağanos veya Zindan Kapısı, dördüncüsü güney tarafta Kule Kapısı'dır. Burada Yukarı Hisar'a açılan diğer bir kapı olan beşinci kapı doğuda Dabahane Kapısı doğuda denize yakın Pazar ve ya Mumhane Kapısı'dır [23]. Bryer ve Winfield haritası dikkate alındığında surların 7 tanesi sur dışına, biri sonradan kapatılmış, 2 tanesi Yukarı Hisar ve Orta Hisar'a ve ikisi Orta Hisar'dan Aşağı Hisar'a açılan toplam 11 demir kapısı bulunmaktadır [22, 24].

Aşık Mehmed, Yukarı Hisar kapıları için; "...kuzey duvarında Orta Hisar'a açılan bir kapı bulunmaktadır. Bu kalenin Trabzon kentinin dışına açılan kapısı

yoktur. Güney tarafında küçük bir kapısı varsa da bu kapı kilitlidir, ancak ihtiyaç duyulduğunda açılır" [23]. Evliya Çelebi, "...kuzey duvarında Orta Hisar'a açılan bir kapı var. Dışarı kente çıkan kapı budur. Başka yoktur. Bir gizli kapısı var ise de daima kapalı durur, lüzumunda açılır..." [23]. Bijişkyan, "kalenin zaptı esnasında lanetle kapatılmış olduğu rivayet edilen tıkanmış ufak bir kapı"yı Bryer ve Winfield haritalarda kuzeybatı duvarı üzerinde gösterir. Feruhan Bey ise diğerlerinin aksine Yukarı Hisar'da güney taraftan Kuzgundereye inen kule kapısı denilen çift kapı olduğunu belirtir [18, 22].

Aşık Mehmed, Orta Hisarda 4 kapıdan bahsetmektedir; Bab-ı Yeni Cuma: "surun doğu duvarında kalenin Orta Hisar'a açılan kapısı yakınındadır", Bab-ı Debbağhane/Tabakhane: "bu kapıdan Tabaklar Çarşısı'na taştan yapılmış büyük bir köprü ile geçilir", Bab-ı Zindan: "bu kapıdan taştan yapılmış 3 ziralık kısmı ahşap kaplı büyük bir köprüden Bab-ı Zağanos'a geçilir ve Bab-ı Aşağı Hisar: "surun kuzey duvarında Aşağı Hisar'a açılır". Evliya Çelebi ise Orta Hisar'daki Yeni Cuma Kapısı: Orta Hisar'a açık olan kapısı yakınında, Debbağ Kapısı: aynı duvarın doğusunun sonunda, Zindan Kapısı: kalenin batısında bütün katiller, borçlular bu kale kulesinde hapis olunur, Aşağı Hisar Kapısı: surun kuzey duvarından Aşağı Hisar'a açılır olmak üzere dört kapıdan bahseder.

Aşık Mehmed, Aşağı Hisar'da dört kapıdan Bab-ı Zağanos: "Bab-ı Zağanos ile Bab-ı Zindan arasında uzun bir köprü vardır.", Bab-ı Sutha: "Adını kapısının ardında yaşayan Hristiyan mahallesinin adından alır.". Katip Çelebi'e göre Süthane Kapısı, Bab-ı Moloz, Bab-ı Mumhane kapının dışında balmumu işlenen Şemhane yer almaktadır. Aşık Mehmed burada Bijişkyana göre Pazar Kapısını belirtmiştir [18]. Evliya Çelebi ise Aşağı Hisar'da Zağanos Kapısı, Süthane Kapısı, Moloz Kapısı, Mumhane Kapısı olmak üzere dört kapıdan bahsetmektedir [23] (Şekil 1).



Şekil 1. Bryer ve Winfield haritasına göre kent kapıları

Trabzon, batısında Giresun doğusunda Rize ve kuzeyinde Karadeniz ile çevrilidir. Karadeniz Bölgesi'nin önemli liman, ticaret ve kültür kentlerinden biridir. Tarihi İpek Yolu üzerinde yer alan Trabzon kenti, jeopolitik konumu sonucu bugün için Bağımsız Devletler Topluluğu (BDT) ülkelerinin Türkiye ve Avrupa bağlantısıdır [25]. Kentin coğrafi ve stratejik konumu sebebiyle kente karadan, denizden ve havadan ulaşım sağlanmaktadır. Kent girişleri açısından ulaşım yapıları değerlendirildiğinde;

- Trabzon, Doğu Karadeniz bölgesinin en büyük limanına sahip olup başta İran, Irak, Rusya ve Türk Cumhuriyetleri transit yolunun başlangıcında stratejik bir noktada yer almaktadır. Trabzon Limanı bu ülkelerin tüm Avrupa ve Dünya pazarlarına bağlanmasında kilit bir rol oynamaktadır [26, 27].

Bijışkyan limanın tarihte Xenophon'dan çok daha önceleri büyük bir gayret ve masrafla yapıldığını yazmaktadır. Eski müellifler kalenin kuzeyinde bulunan eski limanın muazzam bir yapıda olduğunu belirtmektedir. Texier ise Hadrian'ın gemilerin yanaşmasını tehlikeli gördüğü Güzel Saray kayalarının altında denize doğru uzanan taşlığın yanında bir yapay liman oydurduğunu belirtmiştir [27].

İlk Trabzon Limanı Moloz mevkiinde M. Ö. 117-119 yıllarında kayaların oyulması suretiyle oluşturulmuştur. Osmanlı İmparatorluğu döneminde eski rıhtım alanında kumandan Hasan Paşa tarafından bir liman ve rıhtım yapılmaya başlanmış, bu liman 1903 yılında Vali Mazhar Paşa tarafından tamamlanmıştır. Bu tarihlerde Trabzon Limanı Osmanlı İmparatorluğu'nun önemli limanından biri konumunda olmuştur. 1946'da temeli atılan yeni liman

ise 1954 tarihinde tamamlanmıştır. 1978 yılına kadar durumunu koruyan Trabzon Limanının artan gemi trafiğine cevap verebilmesi için 1980'de başlayan yenileme çalışmaları 1990'da bitirilerek liman bugünkü konumuna getirilmiştir [28]. Liman, yolcu ve yük taşımacılığı olmak üzere iki önemli hizmeti yerine getirmektedir. 1960 yılına kadar bölgede denizyolu ile seyahatler oldukça fazla gerçekleşmiştir. Ancak bu tarihten sonra bölgenin karayolu ulaşım sisteminin gelişmesi ve havayolu ulaşımının başlaması nedeniyle deniz yolculuğuna olan ilgi azalmıştır. Günümüzde Trabzon limanına iç hat seferlerinin yanı sıra turistik gemiler de sefer düzenlemektedir. Fakat limanda yük taşımacılığı yolcu taşımacılığına nazaran daha ön planda yer almaktadır [29].

- Trabzon Terminali Rize-Artvin-Batum-Tiflis ile Bağımsız Devletler Topluluğu ülkelerine, Gümüşhane-Bayburt-Erzurum ve Giresun-Ordu-Samsun-Ankara ile İstanbul istikameti olmak üzere üç karayolu ağına hizmet vermektedir [30]. Trabzon Terminali'nin yapımından önce terminal hizmetleri Moloz Mevkii'nde ve Suluhan'da toplu şekilde, Taksim Meydanı'nda ise dağınık yazıhanelerde yürütülmüştür. Trabzon Belediyesi 1974'te Değirmendere Mevkiinde öncelikle bir otopark inşa ettirmiştir. Daha sonra otoparkın hizmet yetersizliği nedeniyle aynı yerde, kent merkezine 2 km uzaklıkta Trabzon Terminali yaptırmış ve terminal 1988'de faaliyete geçmiştir [25].
- Trabzon Havaalanı ise 1957'de inşa edilmiş ve 1995 tarihinde havalimanı statüsüne kavuşturulmuştur. Kent merkezine 6 km uzaklıkta, denize paralel olarak konumlanan havalimanından günümüzde birçok ulusal ve uluslararası kente, doğrudan uçuş sağlamaktadır [31] (Şekil 2).



Şekil 2. Trabzon limanı, Trabzon terminali, Trabzon havaalanı [32, 33]

2. Materyal ve Metot

Ulaşım yapıları, birer giriş kapısı niteliği taşıyan kente kimlik kazandırma potansiyeli ve kentlere dair ilk izlenimin oluşması açısından imaj değeri yüksek öncelikli yapılardır. Bu yapıların ve yakın çevresinin görsel kalitesi ve kullanıcıda oluşturduğu imaj değerinin tespiti kent kimliği açısından önemlidir. Çalışmada Trabzon ulaşım yapılarının ve yakın çevrelerinin görsel kalitesinin ve imaj değerinin tespiti amaçlanmıştır.

Çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada ulaşım yapılarının fiziksel özelliklerinin görsel kalitesi analiz edilmiştir. Ardından kullanıcıların bu mekânlardaki hareketleri sonucu edindikleri görüşmelerin, imaj değeri incelenmiştir. Tüm bu analizlerde görsel analiz tekniği kullanılarak subjektif bir değerlendirme yapılmıştır. Görsel analiz tekniği, tüm detayları gösteren fotoğrafların etkili ve özü çiktirilmiş bir anlamı vurgulamaya yönelik birleştirilmesi olarak tanımlanmaktadır [34]. İmaj açısından önemli olan, çeşitlilik ve okunabilirlik kavramlarını sağlayan şekil-zemin, egemenlik, basitlik, tekillik, farklılık ve sınırların keskinliği kaliteleri belirlenmiştir. Öncelikle bu kaliteler bina ölçeğinde yapı ve yakın çevresi üzerinde analiz edilmiştir. Bina ölçeğinde bu kalitelerden hangilerinin güçlü ve zayıf olduğu incelenmiştir. Ardından her ulaşım yapısı için yolcunun indiği noktadan ulaşım yapısından ayrılıncaya kadar yapmış olduğu hareket boyunca 260 fotoğraf çekilmiştir. Bu fotoğraflar bir araya getirilerek her bir ulaşım yapısından 5'er adet olmak üzere toplam 15 silüet elde edilmiştir.

İkinci aşamada ise ulaşım yapılarının imaj değerinin kullanıcılar tarafından değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Bunun için birçok ulusal ve uluslararası ulaşım yapılarını deniz stajları boyunca deneyimlemiş olan Deniz Ulaştırma İşletme Mühendisliği Bölümü'ndeki 130 öğrenciyle anket çalışması yapılmıştır. Bu öğrencilerin 65 tanesi üçüncü, 65 tanesi ise dördüncü sınıfta yer almıştır. Ulaşım yapıları ve yakın çevrelerinin oluşturduğu görüşmeler PowerPoint sunum ile öğrencilere gösterilmiştir. Elde edilen veriler anlamsal derecelendirme ölçeğinde anlamsal farklılaşma cetveli kullanılarak değerlendirilmiştir. 11 sıfat çiftleri olduğu gibi (+) ve (-) yüklere göre faktörlere bağımlı ya da rastlantı tekniği ile karışık sıralanmıştır [35]. Her bir örneğe ait kriterler her deneye ayrı ayrı uygulanarak 7'li Likert ölçeğinde belirlenen derecelendirmelere göre değerlendirme yapılmıştır. Son olarak öğrencilerden Trabzon Terminali, Havaalanı ve Limanı denince akıllarına gelen ilk şeyleri ifade etmeleri istenmiştir. Tüm bu veriler Trabzon ulaşım yapılarının ve yakın çevrelerinin görsel kalitesinin ve imaj değerinin tespiti amacıyla tartışılmıştır.

3. Bulgular

3.1. Ulaşım Yapılarının Kentle Olan Fiziksel ve İşlevsel İlişkisinin Değerlendirilmesi

- Trabzon Terminali kentin doğu-batı yönünde büyümesiyle birlikte kent merkeziyle bütünleşmiştir. Terminal 1. Sahil Yolu üzerinde yer almaktadır. 1. Sahil Yolu kent ulaşım ağında kent merkezi ile sanayi bölgesi, üniversite ve alışveriş merkezi bağlantısı konumdadır. 2. Sahil Yolu'nun yapımı 1. Sahil Yolu'nun yoğunluğunu azaltmasına rağmen 1. Sahil Yolu bazı toplu taşıma araçları için halen Trabzon-Rize ve Trabzon-Erzurum bağlantısını sağlamaktadır. Terminalin bulunduğu bölge gerek kent içi gerekse kent dışı ulaşım aksının kesiştiği ya da kesintiye uğradığı bir alt merkezdir. Terminal binası bu konumu sonucu olarak imaj değeri yüksek olan bölgenin işaret öğelerinden biridir.
- Trabzon Limanı 1. Sahil Yolu ile 2. Sahil Yolu kesişiminde yer almaktadır. Ayrıca liman içerisinde farklı işlevlerde kullanılan tarihi binalar vardır. Bu binalar limanın kimlik değerini arttırmaktadır. Liman ve Çimento fabrikası bölgenin önemli işaret öğeleri olmaktadır. Ayrıca geçmişten günümüze bir liman kenti olarak tanınan Trabzon'da limanın, kentin tarihi fotoğraflarında da olduğu gibi kent kimliğinde de önemli bir yeri bulunmaktadır.
- Trabzon Havaalanı kentin büyümesi, adalet sarayının ve hastanenin kentin doğusuna taşınması ve bu bölgede yeni yerleşim alanlarının oluşması ile kent merkeziyle bütünleşmiştir. Havaalanı Trabzon-Rize bağlantısını sağlayan 2. Sahil Yolu üzerinde yer almaktadır. Gerek şehir içi gerekse şehirlerarası kullanımlarda yol boyunca algılanmaktadır. Ayrıca havaalanının deniz kenarında yer alması kent silüetinde etkili olmasını sağlamıştır. Havaalanı ve üniversite bölgenin tanınmasında önemli işaret öğeleri olmaktadır. Konumu ve kent ulaşım sistemleriyle ilişkisi açısından yapının imaj değeri yüksek olmaktadır (Şekil 3).

3.2. Yapı-Yakın Çevrelerinin Biçimsel Değerlendirilmesi

- İşlevleri gereği ulaşım yapıları biçimsel olarak geniş yer kaplamakta, bu nedenle de çevreye egemen, çevrede farklı ve tek olmaktadır. Havaalanının ve limanın deniz kenarında konumlanması bağlam açısından



Şekil 3. Trabzon ulaşım yapılarının konumları

yapıya özgünlük kazandırmıştır. Ayrıca limanda tarihi binaların olması limana ayırıcı bir nitelik de sağlamıştır.

- Biçimsel olarak bu yapıların hiçbiri diğer kentlerdeki ulaşım yapılarından farklı değildir. Bu yapılar birçok kente sıklıkla aynı malzeme ve teknolojilerin kullanıldığı, benzer mimari eğilimlerle üretilen imaj değeri zayıf yapılardır. Trabzon Terminali şekil-zemin etkisi açısından az kuvvetli bir yapıdır. Çevresindeki binalardan işlevinin gereği büyük olması açısından egemendir. Yapının tek olması ve sınırlarının keskin olması silüette okunabilirliğini sağlamakta, fakat yapı etkili bir imaj oluşumu açısından zayıf kalmaktadır. Trabzon Limanı şekil-zemin etkisi açısından kuvvetli, olmakla birlikte kentsel dokuda işlev ve büyüklük bakımından tek olması açısından egemendir. Ayrıca tarihi binaların bu kompleks içinde yer alması limanın okunabilirlik ve imaj değerini attırmıştır. Trabzon Havaalanı ise denizin kenarında yer alması nedeniyle şekil-zemin etkisi kuvvetli bir yapıdır. Havaalanının işlevi gereği boyut bakımından tek olması egemen olmasını sağlamıştır. Ayrıca yapının sınırlarının keskin olması ve silüetteki tekilliği okunabilirliğini kolaylaştırmıştır.
- Ulaşım yapılarının yakın çevreleri çarpık, nitelsiz ve yüksek yapılarla çevrelenmiştir.

Çevrelerinde etkili bir işaret ögesi bulunmamaktadır.



- Çevre yapılarının üslup açıdan uyumsuzluğu, kat yükseklikleri ve büyüklükleri arasındaki oransızlık silüetlerde karmaşaya neden olmuştur. Özellikle havaalanı çevresindeki duvar oluşumu görsel açıdan negatif bir durum yaratmıştır.

Terminal binası ve havaalanının yakın çevresinde yeşil alan yok denecek kadar az ve kopuktur. Liman silüetlerinde ise diğer yapılara nazaran yeşil, biraz daha fazla ve sürekli olmaktadır fakat yetersizdir. Sonuç olarak tüm ulaşım yapılarının yakın çevrelerinde doğal çevre ile yapı çevre bütünlüğü bulunmamaktadır (Tablo 1.2.3.4.5.6.).

3.3. Hareket Boyunca Elde Edilen Görünümlerin Değerlendirilmesi

Trabzon'daki ulaşım yapılarının girişlerinden çıkışlarına kadar yapılan hareketler boyunca elde edilen görünüm değerlendirdiğinde; Liman dışındaki ulaşım yapılarında farklı ve özgün bir görünüm olmadığı, limanda ise tarihi binalardan ve doğal çevreden kaynaklı görünümün etkileyici olduğu görülmüştür. Fakat limanda yapılan düzenlemelerde tarihi binalar ve yeni binaların bütün olarak ele alınmadığı belirlenmiştir. Dolayısıyla ulaşım yapılarının hareket halinde de sunduğu görünümün imaj değeri açısından zayıf olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4).

Tablo 1. Trabzon Otogarı bina - Yakın çevre bütününde görsel analizi

| TRABZON OTOGARI BİNA-YAKIN ÇEVRE BÜTÜNÜNDE DEĞERLENDİRME | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | | | |
| Okunabilirlik ve Özgünlük | | | |
| Şekil-zemin | Egemenlik | Okunabilirlik | İmaj Değeri |
| <ul style="list-style-type: none"> ○ Kuvvetsiz ● Az kuvvetli ○ Kuvvetli ○ Çok kuvvetli | <ul style="list-style-type: none"> ● Boyutlar ○ Sayısal çokluk ○ Farklı/ ○ İlginç/ ● Tek olma ● Büyüklük ○ Yükseklik ○ Biçimlenme ○ Malzeme/ Teknoloji ○ Konstrüksiyon ○ Tarz/stil ● İşlev ○ zaman | <ul style="list-style-type: none"> ● Belirgin (tek olma) ○ Kolay anlaşılır (biçimlenme) ● Tanımlı (sınırların keskinliği) ○ Özgünlük (farklı olma) | <ul style="list-style-type: none"> ● Etkisiz ○ Az etkili ○ Etkili ○ Çok etkili |
|  | | | |
| <p> ■ Terminal binası ve ek binalar — Arazi sınırı - - - Hareket güzergâhı ▲ Bakış yönleri 1 Fotoğraf numaraları </p> | | | |




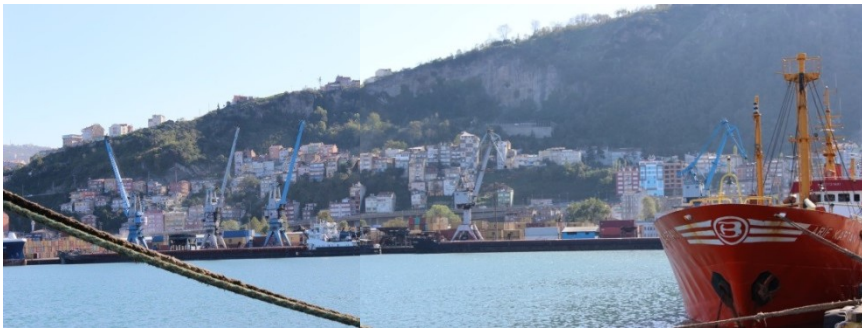

Tablo 2. Trabzon Otogarında hareket boyunca görünüm

| TRABZON OTOGARI | |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Bakış |  |
| 2. Bakış |  |
| 3. Bakış |  |
| 4. Bakış |  |
| 5. Bakış |  |

Tablo 3. Trabzon Limanı - Yakın çevre bütününde görsel analizi

| TRABZON LİMANI BİNA-YAKIN ÇEVRE BÜTÜNÜNDE DEĞERLENDİRME | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | | | |
| Okunabilirlik ve özgünlük | | | |
| Şekil-zemin | Egemenlik | Okunabilirlik | İmaj Değeri |
| <ul style="list-style-type: none"> ○ Kuvvetsiz ○ Az kuvvetli ● Kuvvetli ○ Çok kuvvetli | <ul style="list-style-type: none"> ● Boyutlar ○ Sayısal çokluk ● Farklı/ ○ İlginç/ ● Tek olma ● Büyüklük ○ Yükseklik ○ Biçimlenme ○ Malzeme/Teknoloji ○ Konstrüksiyon ● Tarz/stil ● İşlev ● Zaman | <ul style="list-style-type: none"> ● Belirgin (tek olma) ○ Kolay anlaşılır (biçimlenme) ○ Tanımlı (sınırların keskinliği) ● Özgünlük (farklı olma) | <ul style="list-style-type: none"> ○ Etkisiz ○ Az etkili ● Etkili ○ Çok etkili |
|  | | | |
| <p>1. LİMAN YOLCU SALONU 2. LİMAN İŞLETME MÜDÜRLÜĞÜ 3. ANTREPO 4. LİMAN BAŞKANLIĞI 5. GÜMRÜK BÖLGE MÜDÜRLÜĞÜ 6. MÜLKİ İDARİ AMİRLİĞİ 7. GÜMRÜK 8. TMO SİLOSU</p> | | | |
| <p>  Liman binası ve ek binalar  Bakış yönleri </p> | | | |
| <p>  Arazi sınırı  1 Fotoğraf numaraları </p> | | | |
| <p>  Hareket güzergâhı  K1, K2 giriş kapıları </p> | | | |

Tablo 4. Trabzon Limanında hareket boyunca görünüm









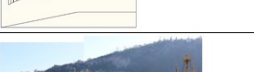









| TRABZON LİMANI | |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| G1 Güzergâhı 1. Bakış |  |
| G1 Güzergâhı 2. Bakış |  |
| G1 Güzergâhı 3-4. Bakış |  |
| G2 Güzergâhı 1. Bakış |  |
| G2 Güzergâhı 2. Bakış |  |

Tablo 5. Trabzon Havaalanı - Yakın çevre bütününde görsel analizi

| TRABZON HAVALANI BİNA-YAKIN ÇEVRE BÜTÜNÜNDE DEĞERLENDİRME | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | | | |
| Okunabilirlik ve özgünlük | | | |
| Şekil-zemin | Egemenlik | Okunabilirlik | İmaj Değeri |
| <ul style="list-style-type: none"> ○ Kuvvetsiz ○ Az kuvvetli ● Kuvvetli ○ Çok kuvvetli | <ul style="list-style-type: none"> ● Boyutlar ○ Sayısal çokluk ○ Farklı/ ○ İlginç/ ● Tek olma ● Büyüklük ○ Yükseklik ○ Biçimlenme ○ Malzeme/Teknoloji ○ Konstrüksiyon ○ Tarz/stil ● İşlev ○ Zaman | <ul style="list-style-type: none"> ● Belirgin (tek olma) ○ Kolay anlaşılır (biçimlenme) ● Tanımlı (sınırların keskinliği) ○ Özgünlük (farklı olma) | <ul style="list-style-type: none"> ○ Etkisiz ● Az etkili ○ Etkili ○ Çok etkili |
|  | | | |
| <p>1. HAAVALANI GİRİŞİ 2. DIŞ HATLAR TERMİNALİ 3. İÇ HATLAR TERMİNALİ</p> | | | |
| <p>■ Havaalanı terminali ve ek binalar — Arazi sınırı - - - Hareket güzergâhı ▲ Bakış yönleri 1 Fotoğraf numaraları</p> | | | |

Tablo 6. Trabzon havaalanında hareket boyunca görünüm

| TRABZON HAVAALANI | |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| G1 Güzergâhı 1. Bakış |  |
| G1 Güzergâhı 2. Bakış |  |
| G2 Güzergâhı 1. Bakış |  |
| G2 Güzergâhı 2. Bakış |  |
| G2 Güzergâhı 3. Bakış |  |

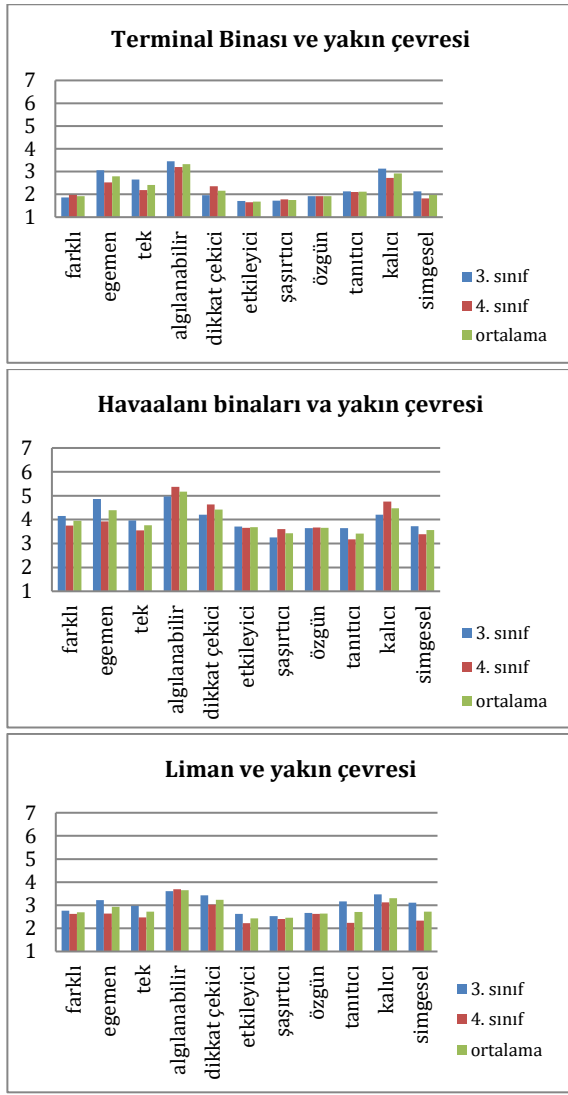
| TRABZON TERMINALI | |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Bakış |  |
| Doğal Çevre- Yapılı Çevre |  |
| 3. Bakış |  |
| Doğal Çevre- Yapılı Çevre |  |
| 5. Bakış |  |
| Doğal Çevre- Yapılı Çevre |  |
| TRABZON LİMANI | |
| G1-4 Bakış |  |
| Doğal Çevre- Yapılı Çevre |  |
| G2-1 Bakış |  |
| Doğal Çevre- Yapılı Çevre |  |
| G2-2 Bakış |  |
| Doğal Çevre- Yapılı Çevre |  |
| TRABZON HAVAALANI | |
| G2-3 Bakış |  |
| Doğal Çevre- Yapılı Çevre |  |
| G2-2 Bakış |  |
| Doğal Çevre- Yapılı Çevre |  |
| G1-2 Bakış |  |
| Doğal Çevre- Yapılı Çevre |  |

Şekil 4. Hareket boyunca elde edilen görünümlerin analizi

3.4. Kullanıcı Tarafından Ulaşım Yapılarının Değerlendirilmesi

Ulaşım yapılarının kentin yoğun kullanılan hareket aksları olan ana yolların üzerinde yer almaları ele alınan nitelikler arasında "algılanabilirliği" öne çıkarmıştır. Özellikle yolla ve doğal bağlarla güçlü

ilişkisi nedeniyle havaalanı algılanabilirliği en yüksek ulaşım yapısı olmuştur. Havaalanı egemen, dikkat çekici ve kalıcı bulunmuştur. Algılanabilirlikten sonra terminal binasında egemenlik ve kalıcılık kaliteleri limanda ise kalıcılık ve dikkat çekicilik kaliteleri ön plana çıkmıştır. Buna rağmen tüm bu kalitelerin etkileri zayıf bulunmuştur (Şekil 5).



Şekil 5. Trabzon Ulaşım yapılarında kullanıcılar tarafından değerlendirilmesi

Bu değerlendirmeyi destekler biçimde kullanıcıların ulaşım yapılarına ilişkin sözlü ifadeleri değerlendirildiğinde;

Trabzon Terminali konumu gereği kolay ulaşılabilir bulunmuştur. Çok iyi algılanmadığı belirtilmiştir. Terminalin yakın çevresi düzensiz ve kullanışsız bulunmuştur. İmaj değeri olarak yerel bir kimlik taşımadığı, biçimlenme olarak ise bakımsız, sıradan olduğu ve yerel kimliği yansıtmadığı tespit edilmiştir.

Trabzon Havaalanı'nın kolay ulaşılabilir olmasının ve deniz kenarında konumlanmasının önemli bir fark oluşturduğu, havaalanının karşısında yer alan üniversitenin havaalanına bir değer kattığı belirtilirken yolun altında kalması nedeniyle binaların çok iyi algılanmadığı ifade edilmiştir. Bölgede önemli bir havaalanı olmasına rağmen biçimsel özellikler açısından da sıradan olarak değerlendirilmiştir.

Trabzon Limanı'nın kolay ulaşılabilir olması olumlu bulunmuştur. Trabzon'un tarihi kimliğinde liman

kenti olma özelliği taşımasına rağmen şu anki limanın bu kimliği desteklemediği belirtilmiştir. Tarihi binalar ve yeni yapılan binaların bütünlük içinde olmadığı, gelen yolcuların yaptığı giriş çıkış hareketleri boyunca limanın sahip olduğu bu özgünlüğü kullanamadıkları, nitelsiz kent görünümüyle karşılaştıkları belirtilmiştir. Ayrıca sanayi, yük limanı ve yolcu limanı işlevlerinin bir arada olmasının olumsuz olduğu, görüntü kirliliği yarattığı belirtilmiştir. Ayrıca limanın kentin önemli seyir alanlarından biri olan Boztepe gibi yerlerden etkili görüldüğü dolayısıyla imaj potansiyelinin yüksek olduğu belirtilmiştir.

Havaalanı: "İndikten 5 dakika sonra evinde olmayı herkes ister"

"Havaalanı şehrin merkezinde yer alması itibariyle ulaşım bakımından oldukça avantajlı deniz kenarına konumlandırılmış olması da ayrıca gürültü olarak ta insanı etkiliyor. Karşısındaki üniversiteden dolayı olan yeşillikler de Trabzon'u yansıtıyor."

"Sıradan bir havaalanı, tek güzel yanı deniz kenarında olması, deniz manzaralı olması"

"Havaalanının tek farkı kampüsten uçakları görebiliyor olmanız onun haricinde sıradan"

"Yolun altında kaldığı için mimari gözüküyor ..."

"Karadeniz bölgesinin sık kullanılan bir havaalanı olmasına rağmen sıradan"

Terminal: "Terminal bulunduğu yol üzerinde trafiği engellemesi yanında şehir içinde olması ve ulaşımın kolay olması iyidir. Aynı zamanda çok karmaşa var."

"Terminal şehrin içinde kaybolmuş bir görünümde..."

"...terminalin çevresi gayet düzensiz ve kullanışsız"

"Trabzon terminali hiçbir şekilde Trabzon mimarisini yansıtmıyor. Çünkü şehrin sanayi bölgesinin kurulduğu bir yerde yabancı bir insan geldiğinde Karadeniz havası almak istiyor...."

Liman: "Şehrin merkezinde olmasına rağmen Trabzon şehrinin en karmaşık yerine çıkıyor."

"... özellikle yolcu gemilerinden çıkan yolcuların yaptığı çıkış kapısının konumlandırıldığı yer otoyola çıkması bakımından oldukça vasat..."

"...içi dağınık ve bakımsız Trabzon liman kentine yakışmıyor"

"Eski tarihi binalar insana güzel gelse de yapısal olarak tümüne bakıldığında kötü bir görüntü Trabzon için"

"...limanın sanayi ile iç içe olması limana inen yolcular için kötü görüntü sergilemektedir."

"... Binaların dizilimi karışık, ...şehirle ilgili ilk izlenim yaratması açısından giriş çıkış bölümleri kişileri olumsuz etkilemekte..."

"Yük limanı ile ortak alan içinde olması yolcular açısından eksi bir puandır."

"...limanın Boztepe'den yukarıdan görüntüsü çok iyi"

4. Tartışma ve Sonuç

Trabzon ulaşım yapıları kent merkeziyle iç içe ve kolay ulaşılabilir durumdadırlar. Bu yapılar kent

ulaşım ağıyla bağlantılı ve yoğun kullanılan kent içi ve kent dışı ulaşım akslarında konumlanmaktadır. Ayrıca bu yapılar kentteki eğitim, alışveriş, hastane, sanayi gibi işlevlerle ilişkili veya bağlantılı konumlarda yer almaktadırlar. Bu durum ulaşım yapılarının algılanabilirliklerini dolayısıyla imaj potansiyelini arttırmaktadır.

Biçimsel açıdan sıradan, yoğun ve çarpık yapılaşma içinde ise kaybolan bu yapıların imaj değerleri zayıf olmaktadır. Trabzon kentinin imaj değerini arttıran geçmişten günümüze bir liman kenti olma durumu ve alandaki mevcut tarihi yapılar imaj açısından potansiyel oluşturmaktadır. Fakat limanın ve çevresinin mevcut durumu yapının bu potansiyelinin kullanılmamasına neden olmuştur. Yapılacak liman düzenlemesinde bu kimlik değeri güçlendirilmelidir.

Trabzon ulaşım yapıları kente dair; biçim açısından bütünlük oluşturmayan, uyumsuz, kimlik açısından ise niteliksiz görünümler sunmaktadır. Silüetlerde ne hacimsel ne de oransal bir denge bulunmaktadır. Silüetlerde doğal çevre ve yapay çevre bütünlüğü bulunmamaktadır. Silüetlerdeki yapı boyutlanmaları arasında bir denge bulunmamakta, bina sınırları hatta biçimleri bile net bir şekilde okunamamaktadır. Bütün içerisinde kenti tanımlayabilmeyi sağlayacak işaret öğesi oluşturacak farklı bir biçimlenmeye de rastlanmamaktadır. Kısacası Trabzon ulaşım yapıları ve çevreleri; günümüzde genellikle her kentte rastlanılabilen özgün olmayan, okunamayan, kalıcılıkları ve ilk izlenim oluşturmaları açısından zayıf alanlar olmaktadır.

Trabzon ölçeğinden yola çıkılarak genellikle çoğu kentlerdeki ulaşım yapıları tasarımdan malzeme seçimine kadar kentlere özgü ayırıcı nitelikler taşımamakta, diğer ulaşım yapılarından ayrılmalarını sağlayacak etkili bir imajları bulunmamaktadır. Ulaşım yapıları, kent imajı açısından kolay anlaşılabilen karmaşık okunaksız çevreler sunmaktadır.

Ulaşım yapıları kente dair ilk izlenimlerin oluşturulduğu yapılar olmaları nedeniyle önemli mekânlardır. Bu nedenle ulaşım yapıları yakın çevreleriyle birlikte bir bütünlük içinde ele alınmalı ve incelenmelidir. Tüm bunların yanında ulaşım yapılarının biçimlenmesinde estetik ve işlevsel kaygıların yanında farklı, tanıtıcı ve kente özgün olma özelliklerinin kazandırılması da önem taşımaktadır. Gerek kent morfolojisinde gerekse kent imajında etkin rol alan, kent kimliğinin güçlendirilmesinde önemli yeri olan bu yapılar, öncelikli müdahale alanları olarak değerlendirilmelidir.

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 ederim.

Kaynakça

- [1] Türk Dil Kurumu. 2021. Giriş. <http://www.tdk.gov.tr/> (Erişim Tarihi: 25.01.2021).
- [2] Lynch K. 1960. The Image Of The City. The MIT Press, England, 187s.
- [3] Karagel H. 2010. Mülki İdare Sınırlarının Belirlenmesi İle İlgili Kuramsal Yaklaşımlar Ve Türkiye'deki Geçerli Uygulamalar. VII. Coğrafya Sempozyumu, 18-19 Ekim, Ankara, 96-106.
- [4] Tekeli, İ. 1990. Bir Kentin Kimliği Üzerine Düşünceler. Kent Planlaması Konuşmaları. TMMOB Mimarlar Odası Yayınları, Ankara, 82-83.
- [5] Çöl, Ş. 1998. Kentlerimizde kimlik sorunu ve günümüz kentlerinin kimlik derecesini ölçmek için bir yöntem denemesi. Mimar Sinan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Yayınlanmamış Doktora Tezi, 334s, İstanbul.
- [6] Bilsel, G. 2002. Kent Kültürü-Kültürel Süreklilik-Kimlik Sorunsalı Ve Yaşanılabilir Kentsel Mekan Kavramı Üzerine. Kentleşme Ve Yerel Yönetimler Sempozyumu Bildirileri, 25-26 Ocak, Adana, 21-25.
- [7] Çizgen, N. 1994. Kent ve Kültür. Say Yayınları, İstanbul, 159s.
- [8] Yargıç, S. 2009. Küreselleşen kentlerde ikonik yapıların kentsel kimlik oluşumuna etkileri üzerine irdeleme. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 140s, İstanbul.
- [9] Norberg Schulz, C. 1980. Genius Loci: Towards A Phenomenology Of Architecture. Rizzoli, New York, 216s.
- [10] Eraslan Yayınoğlu, P. ve Susar, A.F. 2008. Kent, Görsel Kimlik ve İletişim. Umuttepe Yayınları, İzmit, 189s.
- [11] Lang, J. 1987. Creating Architectural Theory, The Role Of The Behavioral Sciences İn Environmental Design. Van Nostrand Reinhold Int. Ltd., New York, 278s.
- [12] Berlyne, D.E. 1960. Conflict, Arousal And Curiosity. Mcgraw-Hill, New York, 368s.
- [13] Jacobs, A.B. 1993. Great Streets. MIT Press, Cambridge, 331s.
- [14] Bentley, I. 1993. Responsive Environments: A Manual For Designers. Butterworth Architecture, Oxford, 151s.
- [15] Nasar, J.L. 1998. The Evaluative Image Of The City. Sage Publications, United States, 182s.
- [16] Carmona, M., Heath, T., Oc, T. ve Tiesdell, S. 2003. Public Places-Urban Spaces: The Dimensions Of Urban Design. Architectural Press, Oxford, 311s.

- [17] İller Bankası. 1968. Trabzon Kentinin Tarihsel Yapısı ve Gelişimi Trabzon Analitik Etüdü 1967-1968. Ankara.
- [18] Bijişkyan, P. M. 1969. Karadeniz Kıyıları Tarih ve Coğrafyası 1817-1819. Edebiyat Fakültesi Basımevi, İstanbul, 132s.
- [19] Aysu, E. 1982. Trabzon Kenti Planlama Çalışmaları. Türkiye Birinci Şehircilik Kongresi, Kongre Tarihi, Ankara.
- [20] Özbilen, A. 1996. Havada Suda ve Görüntüde Kirlenme Trabzon İli Kıyı Yönetimi. Trabzon Vakfı, Ankara, 101-114s.
- [21] Dilâver, S. 1987. Tarihçesi ve Tarihi Yapılarıyla Trabzon. Trabzon Dergisi, (1), 12-20.
- [22] Bryer A. ve Winfield D. 1985. The Byzantine Monuments And Topography Of Pontos. Dumbarton Oaks Pub Service, Washington, 394.
- [23] Usta, V. 1999. Anabasis'ten Atatürk'e Seyahatnamelerde Trabzon. Serander Yayınları, Trabzon, 268s.
- [24] Tuluk, Ö.İ. ve Düzenli, H. İ. 2010. Trabzon Kent Mirası: Yer-Yapı-Hafıza. Klasik Yayınları, Trabzon, 517s.
- [25] Anonim, 1997. Trabzon Yıllığı 1997. Trabzon Belediyesi Yayınları, 21s., Ankara.
- [26] Demirci E., Köse E. ve Değerli B. 2000. Trabzon Limanının Benzetimle İncelenmesi. KTÜ Araştırma Fonu, Trabzon.
- [27] Çiğdem, S. 2007. Eskiçağ 'da Trabzon Limanı: Askeri ve Ekonomik Yönden Gelişimi ve Doğu-Batı İlişkilerindeki Rolü. Atatürk Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, 12, 10.
- [28] Anonim. 2015. Trabzon Limanı Alport. <http://www.Al-Port.Com/> (Erişim Tarihi: 01.12.2019).
- [29] Berber, M. 1992. Trabzon alt bölgesinin sosyo-ekonomik analizi-uygulamalı bir yaklaşım. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yayınlanmamış Doktora Tezi, 282s, Trabzon.
- [30] Anonim. 2021. Trabzon Terminali. <http://www.Trabzonkultur.Gov.Tr> (Erişim Tarihi: 25.02.2021).
- [31] Anonim. 2021. Trabzon Havalimanı. <http://www.Dhmi.Gov.Tr> (Erişim Tarihi: 25.02.2021).
- [32]. Anonim. 2021. Trabzon. <http://www.earth.google.com> (Erişim Tarihi: 25.02.2021).
- [33]. Anonim. 2019. Trabzon Limanı. http://fotografgezirehberi.com/karadeniz_gezi_rehberi/trabzon_liman_img_5989 (Erişim Tarihi: 01.12.2019).
- [34] Aydınli, S. 1992. Mimarlıkta Görsel Analiz. İTÜ Mimarlık Fakültesi Baskı Atölyesi, İstanbul, 66s.
- [35] Öymen Gür, Ş. 1996. Mekan Örgütlenmesi. Gür Yayıncılık, Trabzon, 280s.

Mahalle Mescitlerinin Akustik Konfor Analizi: Konya'dan İki Örnek

Rumeysa TUNA*¹, Fatih SEMERCİ¹, Mehmet Emin BAŞAR², Ali KAYGISIZ¹

¹Necmettin Erbakan Üniversitesi, Güzel Sanatlar ve Mimarlık Fakültesi, Mimarlık Bölümü, 42090, Konya, Türkiye

²Konya Teknik Üniversitesi, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Mimarlık Bölümü, 42250, Konya, Türkiye

(Alınış / Received: 01.03.2021, Kabul / Accepted: 21.05.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Akustik konfor,
Hacim akustiği,
Simülasyon,
Kültürel miras,
Mahalle mescidi

Özet: Kültürel mirasın akustik açıdan belgelenmesi ve konfor analizi son yıllarda önemli bir çalışma konusu haline gelmiştir. Bu konu hakkında yapılan çalışmalar mimari koruma alanına yenilik kazandırmıştır. Kültürel miras olarak tanımlanan Anadolu Selçuklu dönemi mahalle mescitlerinin akustik performanslarının değerlendirilmesi ve özgün akustik konfor koşullarının ortaya konularak, yapılacak restorasyon çalışmalarına ışık tutması, söz konusu mirasın gelecek kuşaklara aktarılması açısından önem taşımaktadır. Çalışma kapsamında hem konuşma hem de dini musiki işlevini taşıyan Konya mahalle mescitlerinin arasından örnek alan olarak seçilen Hoca Hasan Mescidi ve Taş Mescit' in akustik özelliklerinin belgelenmesi ve akustik konfor şartlarının değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Mescitlerin akustik konfor analizi matematiksel veriler üzerinden akustik simülasyon yöntemi ile değerlendirilmiştir. Bu bağlamda mescitlerin üç boyutlu modellemeleri yapılarak, ODEON Akustik Simülasyon Programına aktarılmıştır. Kaynak ve alıcı noktaları, yüzey malzemeleri, optimum değer kabulleri yapılarak akustik simülasyon yapılmıştır. Belirlenen eylemler ve hacim akustiği parametreleri ışığında ayrı ayrı simülasyon sonuçları incelenmiş, sonrasında analiz sonuçları birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Sonuçta mahalle mescitlerinin akustik konfor koşulları ile ilgili çıkarımlar yapılmış ve önerilere yer verilmiştir.

Acoustic Comfort Analysis of Neighborhood Masjids: Two Cases from Konya

Keywords

Acoustic comfort,
Room acoustics,
Simulation,
Cultural heritage,
Neighborhood masjid

Abstract: Acoustic documenting of cultural heritage and comfort analysis have become an important subject of study in recent years. Studies on this subject have brought innovation to the field of architectural conservation. Having defined as a cultural heritage, neighborhood masjids of the Anatolian Seljuk period are of importance to transmit aforementioned heritage to future generations to reveal the acoustic performances and to shed light on how the restoration works ought to be carried out. Within the scope of the study, it is aimed to document the acoustic characteristics and evaluate acoustic comfort conditions of Hoca Hasan Masjid and Taş Masjid, which were selected as examples among Konya neighborhood masjids for having both functions as speech and religious musics. Acoustic comfort analysis of the masjids was evaluated by acoustic simulation method through mathematical data. In this context, three-dimensional modeling of the masjids was rendered and transferred to ODEON. Acoustic simulation was performed by making source-receiver points, materials, optimum value acceptances. In the light of the determined actions and room acoustic parameters, simulation results were examined separately and then the results of the analysis were compared with each other. As a result, implications and suggestions regarding the acoustic conditions of the masjids in the neighborhood are articulated.

1. Giriş

Kültürel miras olarak kabul edilen tarihi yapıların koruma çalışmalarında genellikle yapısal ve mimari

özellikler ön planda tutulmaktadır. Ancak son zamanlarda görsel algılamaya dayalı koruma anlayışına ek olarak, insanın mekân algısını oluşturan hacmin akustik özellikleri ve konfor analizi işitsel

miras kavramı içinde yer almaya başlamıştır. Yapılan akustik belgeleme çalışmaları mimari koruma alanına da yenilik getirmiştir. Bu anlamda yapılan çoğu araştırma akustik konfor analizini inceleme ve akustik açıdan kusurlu olduğu düşünülenlere iyileştirme çalışmaları gerçekleştirmeyi amaçlamaktadır.

İslam coğrafyasında Müslümanların ibadet mekânı olan cami ve mescit yapılarında da akustik algı, görsel algı kadar önemli kabul edilmektedir. Önde gelen İslam sanat tarihçilerinden biri olan Oleg Grabar (1983), İslam kültürünün, kendini temsil aracı olarak, "görsellik" ten çok "işitsellik" i benimsediğini, sekilden ziyade ses ve yaşanmışlığın önemli olduğunu söylemektedir [1].

Hız. Muhammet (sav) döneminden itibaren, yapıları çevrenin en önemli öğelerinden biri olan mescitler hem toplumsallığın (cemaat ile namaz kılmak), hem de birlik ve beraberlik hissinin (Kur'an-ı Kerim'in okunması; mevlit, ilahiler vb.) önem kazandığı yapılarıdır. Farklı zaman ve coğrafyalarda ibadetin yanı sıra eğitim-öğretim, toplanma gibi sosyal işlevlerde üstlenebilen bu yapılar akustik açıdan incelendiğinde hem konuşma hem de dini musiki işlevini taşıyan mekanlardır.

Cemaatle kılınan namazdaki emirler ile Cuma ve bayram günleri verilen hutbe ya da vaaz konuşma işlevini; bazı dini özel günlerde söylenen ilahiler dini musiki işlevini oluşturmaktadır. Bu bağlamda mescitlerin içerisinde gerçekleşecek işleve göre farklı akustik gereksinimleri karşılamaları beklenmektedir ve akustik açıdan değerlendirilmeleri de önem taşımaktadır.

Literatürde tarihi ve yakın dönem modern camilerin akustik performansları ile ilgili yapılan çalışmalar bulunmaktadır. En önemli çalışmalardan biri Zerhan Yüksel Can'ın koordinatörlüğünde gerçekleştirilen CAHRISMA (Sinan Camilerinin Akustik Özelliklerinin Tanımlanması ve Yeniden Canlandırılması Yolu ile Akustik Mirasın Korunması) Araştırma Projesi'nde Bizans Dönemi Kiliseleri ve Mimar Sinan Camileri üzerinde alan ölçümleri, simülasyon ve anket çalışmaları yapılarak akustik performansları değerlendirilmiştir.

Abdou [2], çalışmasında Suudi Arabistan'daki farklı boyut ve mimari özellikteki 21 adet caminin akustik özelliklerini boş ve dolu olduğu senaryolara göre incelemiş, dolu caminin boş camiye oranla akustik koşullarının daha iyi olduğu sonucuna ulaşmıştır. Kayılı [3], araştırmasında Osmanlı cami mimarisinde yapılan akustik çözümlerden ve önerilen optimum parametre değerlerinden; Orfalı [4], kitabında camilerin tarihsel gelişim sürecinden, akustik değerlendirilmesinde kullanılacak kriterler ve optimum kabul değerlerinden bahsetmişlerdir. Gül vd. [5], makalelerinde Süleymaniye Camii'nin mimari

elemanlarının, malzemelerinin ve geçmişten günümüze geçirdiği onarımların hacim akustiğine etkilerini araştırmıştır. Son dönemde yapılan onarımların caminin orta ve yüksek frekanslarda akustik konforu arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Tez çalışmalarından Kaygısız [6], Mimar Sinan Camilerinden Şemsi Ahmet Paşa Camii ve Tip 3 Camii'nin akustik konfor koşullarını ölçüm ve simülasyon yöntemleri ile irdelemiş ve birbiri ile karşılaştırmıştır. Değerlendirme sonucunda camilerin tasarımında akustik koşulları etkileyen hususlar belirtilerek öneriler hazırlamıştır.

Kültürel miras olarak tanımlanan Anadolu Selçuklu dönemi mahalle mescitleri hem başkent Konya'daki plan tipolojileri hem de özgün mimari örnekleri ile buldukları alanların kimliğini değiştiren ve kentsel mekân kalitesini yükselten yapılar olarak göze çarpmaktadır. Aynı zamanda Türk cami mimarisinin gelişimine öncü olarak mimarlık tarihi açısından ayrı bir önem taşımaktadır. Literatür incelendiğinde söz konusu Konya mahalle mescitlerinin yapısal ve mimari özelliklerine ait araştırmaların bulunduğu görülmekte, ancak yapıların akustik performanslarına dair araştırmalara rastlanmamaktadır. Bu tarihi mahalle mescitlerinin akustik konforlarının değerlendirilmesi, akustiğini olumsuz etkileyen müdahalelerin tespiti ve iyileştirme önerileri bu mirasın gelecek kuşaklara aktarılması açısından önem arz etmektedir.

Çalışmada Konya kültürel mirası için önemli olan tarihi mahalle mescitlerinin mimari özelliklerinin koruma çalışmalarına ek olarak, akustik özelliklerinin olumlu ve olumsuz yönlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda şehir merkezinde yer alan mahalle mescitlerinden; mimari özellikleri birbirinden farklı olan Hoca Hasan Mescidi ve Taş Mescit seçilmiştir. Temsil değeri yüksek olan bu iki mescidin simülasyon programı (ODEON 14.05 Auditorium) aracılığıyla akustik konfor analizlerinin yapılması ve birbirleriyle karşılaştırmalı değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Yapılan analizlerden elde edilen bulgular sayesinde çözüm önerilerine gidilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Çalışma kapsamında örneklem olarak Anadolu Selçuklu dönemi Konya mahalle mescitleri arasından Hoca Hasan Mescidi ve Taş Mescit seçilmiştir. Bu mescitlerin seçilmesinde; şehir merkezinde önemli bir konumda bulunmaları (Şekil 1), dönemin mescit mimarisinin genel karakteristik özelliklerini taşımaları, belirli düzeyde arka plan gürültüsüne sahip olmaları, tek kubbeli ve kare formulu harim bölümüne sahip olmaları, karşılaştırma yapabilmek için plan şeması, yapı malzemesi ve kubbeye geçiş elemanı açısından birbirlerinden farklı olmaları gibi nedenler etkili olmuştur.



Şekil 1. Hoca Hasan Mescidi ve Taş Mescit'in konumları [13]

2.1. Alan çalışması olarak seçilen mescitlerin özellikleri

Bu bölümde çalışma alanı olarak seçilen Hoca Hasan Mescidi ve Taş Mescit' in yapısal ve mimari özellikleri hakkında bilgi verilmiştir.

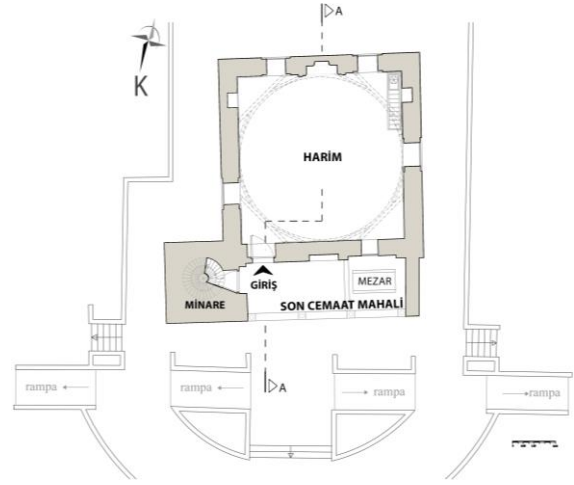
2.1.1. Hoca Hasan Mescidi

Hoca Hasan Mescidi, Konya'nın Meram ilçesinde, şehir merkezine yakın konumda ve kaynaklardan edinilen bilgilere göre, Selçuklu Sultanı II. Kılıçarslan'ın Veziri Hoca Hasan tarafından yaptırılmış olduğu bilinmektedir [7]. İnşa tarihi kesin olarak belli olmayıp, günümüzde de orijinal işlevine devam eden mescidin mimari özelliklerine bakılınca XIII. Yüzyılın ortalarında yapılmış olduğu düşünülmektedir [8].

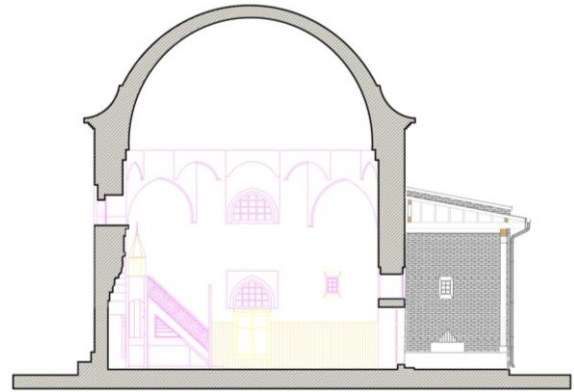
Hoca Hasan Mescidi, Selçuklu devri üç mekânlı mescitler grubunda olup, kare planlı harim, yarı açık mekân olan son cemaat mahalli (medhal) ve minare bölümlerinden oluşmaktadır (Şekil 2). Yapıda malzeme olarak duvarların alt kısmında moloz ve kesme taş, üst kısmında tuğla malzeme kullanılmıştır. Harim bölümünün üzeri kurşun kaplı tek kubbe ile son cemaat mahallinin üzeri ise sonradan eklenmiş kurşun kaplı, tek yöne eğimli çatı ile örtülmüştür [9].

Mescide giriş ve son cemaat mahalli, kuzey cephesinde yer almaktadır. Son cemaat mahalli dikdörtgen planlı, su basman üzerinde yükseltilmiş, üç bölmeli yarı açık bir mekân olup, günümüzde bir kısmı hanımlar bölümü olarak kullanılmaktadır [10].

Ayrıca bu bölümde sırlı ve sırsız tuğladan inşa edilen sivri kemerli bir mihrap ve mescidin bânisinin yattığı söylenen ahşap sandukalı bir mezar da bulunmaktadır (Şekil 3) [11].



Şekil 2. Hoca Hasan Mescidi planı [12]



Şekil 3. Hoca Hasan Mescidi A-A kesiti [12]

Kuzey cephesinde yer alan ahşap kapıdan girilen harim bölümünün üzeri çift cidarlı tuğla kubbe ile örtülmüştür ve hali hazırda sıva ile kaplanmıştır. Kubbeye geçiş üçlü tromp sistemi ile sağlanmış ve malzeme olarak da tuğla kullanıldığı belirlenmiştir. Ayrıca harimi oluşturan tüm duvarların iç yüzeyleri sıvalı olup, kible duvarında kavsarası mukarnaslı, muhdes, alçıdan mihrap ve muhdes ahşap bir minber yer almaktadır (Şekil 4) [7].



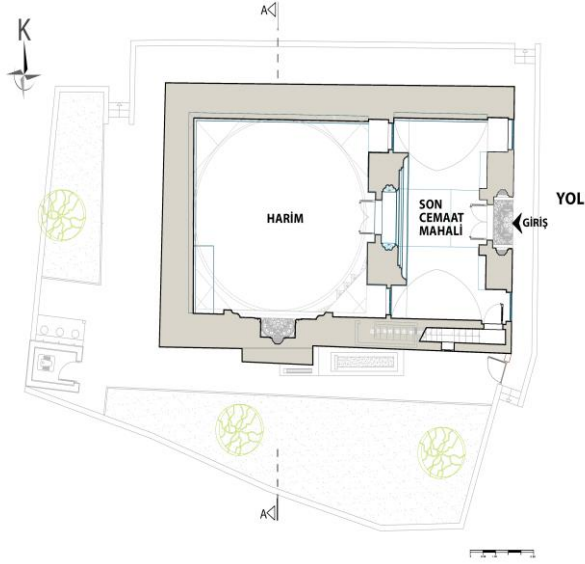
Şekil 4. Hoca Hasan Mescidi giriş cephesi ve iç mekanı [13]



2.1.2. Taş Mescit

Taş Mescit şehir merkezi yakınına, 612 H/1215 yılında İzzeddin Keykavus döneminde Hacı Ferruh bin Abdullah tarafından Mimar Ramazan Bin Güneş'e yaptırılmıştır [11]. Yapıyı oluşturan iç ve dış tüm duvarların tamamının kesme taş, yüzey ve birleşimlerinin düzgün olması ile Akçe Gizlenmez Mescidi olarak da adlandırılmaktadır [10].

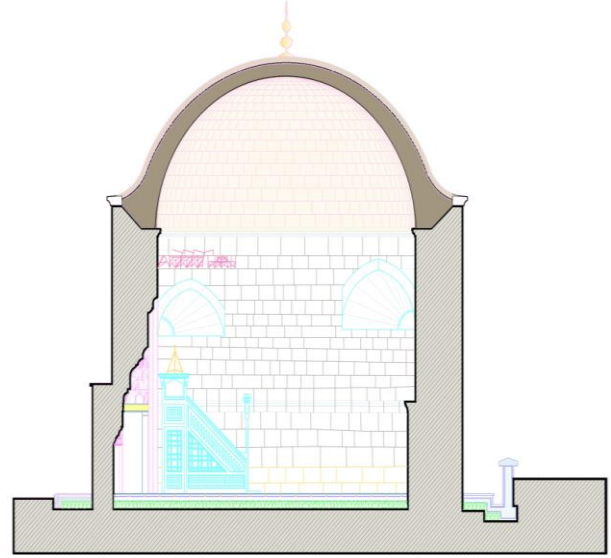
Günümüzde orijinal işlevine devam eden Taş Mescit, Selçuklu devri iki mekanlı mescit tipolojisinde olup, kare harim bölümü ve kapalı medhal bölümünden oluşmaktadır (Şekil 5) [10]. Kare plana sahip olan harim kısmı tek kubbe ile medhal bölümü ise tonozla örtülmüştür. XIII. Yüzyıl Konya mescitleri içinde, kubbe ve kubbeye geçiş elemanları da dahil olmak üzere tamamen kesme taştan inşa edilmiş tek örnek olma özelliği taşımaktadır [9].



Şekil 5. Taş Mescit planı [12]

Mescidin medhal bölümüne giriş, yol kotundan aşağıda ve doğu cephesinde yer alan mukarnaslı taş kapı tarafından sağlanmaktadır. Mescidin batı ve kuzey cepheleri sağır olup; güney cephesinde, medhal duvarı içinde çatıya çıkışı sağlayan taş bir merdiven yer almaktadır [12]. Kare planlı harim bölümüne

giriş, medhal bölümünün batısında yer alan, iç kısımdaki taş kapıdan sağlanmaktadır (Şekil 6). Harim bölümünün üzeri tek kubbe ile medhal bölümünün üzeri ise tonozla örtülmüştür. Kubbeye geçiş, tekli tromp sistemiyle yapılan dört trompla alt yapı sekizgene dönüştürülerek sağlanmıştır [9]. Kible duvarında dış çerçevesi kubbe eteğine kadar yükselen kavsarası mukarnaslı orijinal mihrap nişi, güney ve batı duvarının birleştiği köşede ise sonradan eklenen muhdes ahşap bir minber bulunmaktadır (Şekil 7). Günümüzde medhalin bir bölümünde kadınlar mahfili, mescidin güney duvarı tarafında bir mezar yer almaktadır.



Şekil 6. Taş Mescit A-A kesiti [12]

2.2. Metot

Çalışmanın amacı ve kapsamına uygun seçilen mahalle mescitlerinin akustik konfor analizi matematiksel veri metodu kullanılarak akustik simülasyon yöntemi ile değerlendirilmiştir. Bu yöntem hacim akustiği analiz çalışmalarında geleneksel yöntemlerden ziyade ekonomik olması, tekrarlanabilir ve detaylı incelemelerin yapılması, daha kısa sürede sonuca ulaşılabilmesi ve sonuçların daha rahat görülebilmesi nedenlerinden dolayı günümüzde daha sık kullanılmaya başlanmıştır [15].



Şekil 7. Taş Mescit giriş cephesi ve iç mekanı [13]

Bu bağlamda mescitlerin Sketch Up programıyla üç boyutlu modellemeleri yapılarak, akustik simülasyon programı (ODEON 14.05 Auditorium) ile analizi yapılmıştır. Belirlenen eylemler (Cuma hutbesi ve Cuma namazı) ve hacim akustiği parametreleri (RT, EDT, D50, C50, C80 ve STI) ışığında elde edilen sonuçlar; grafik, şekil ve çizelgeler üzerinden açıklanmıştır. Mescitlerin mevcut durum tespiti yapılmış ve bulgular üzerinde korelasyon (karşılaştırma, değerlendirme, yorumlama) yöntemleri kullanılmıştır. Böylece elde edilen veriler doğrultusunda mescitlerde yer alan eylemler, alıcı-kaynak noktalarının konumları ve farklı yapı malzemeleri gibi özelliklerin akustik performansları üzerindeki etkileri ile ilgili bulgular tespit edilmiştir. Genel olarak mahalle mescitlerinin akustik konfor koşulları için çözüm önerileri oluşturulmuştur.

2.2.1. Simülasyon çalışmasının kabulleri

Hoca Hasan Mescidi ve Taş Mescit' in akustik performansının hesaplanabilmesi için, simülasyon ayarları, yüzey malzemeleri, ses kaynağı-alıcı noktası özellikleri ve parametrelerin optimum değer aralıkları ile ilgili kabuller yapılmıştır.

Mescitlere ait hazırlanan modeller ODEON 14.05 Auditorium akustik simülasyon programına aktarılmış, modellerde üst üste çakışan yüzey olmadığı, analiz için gerekli ışınların model dışına kaçmadığı görülmüştür. Modellerin uygunluğu kontrol edildikten sonra hesap parametreleri belirlenmiştir. Bir ışının maksimum yansıma süresi (impulse response length) 7000 msn, geç ışın sayısı (number of late rays) 20000, bir ışının maksimum yansıma sayısı (maximum reflection order) 10000, sanal kaynakların yansıma derecesi (transition order) 2, erken ışın sayısı (number of early rays) 10000, arka plan gürültü seviyesi NC 25, ortam sıcaklığı 20 °C ve nem %50 olarak tanımlanmıştır. Model yüzeylerine malzeme seçimleri için ODEON malzeme kütüphanesinden ya da literatürden yararlanılmış, malzemenin formuna ve detaylarına uygun saçıcılık değerleri belirlenmiştir.

Çalışmada cemaatin tamamen dolu olduğu kabul edilerek, Cuma namazı ve Cuma hutbesi eylemleri ele alınmış, eylemlere göre değişen ses kaynağı (S1-S2)

ve 6'şar alıcı noktası (R1-R6) belirlenmiştir. Mescitlerde yer alan eylemlerde imamlar erkek olduğu için, simülasyonda erkek konuşmacı ve yüksek sesli konuşma seviyesi sağlayan "Tlkraise_NATURAL.S08" ses kaynağı tanımlanmıştır. Alıcı noktaları için mescitlerde 0,60x1,20 m' lik birimler ayrılarak saf düzeni oluşturulmuş ve en yakın yansıtıcı yüzey ile arasının 1 m olmasına dikkat edilmiştir. Aynı zamanda iki mescidi karşılaştırma yapabilmek için alıcı noktaları, harim içerisinde kubbe merkezine göre aynı konuma yerleştirilmiş, yerden yükseklikleri ise değişiklik göstermiştir. Şekil 8'de Hoca Hasan Mescidi ve Taş Mescit' in kaynak ve alıcı nokta konumları plan düzleminde verilmiştir.

Cuma hutbesi eyleminde ses kaynağı olan imam minber üzerinde, yönü cemaate dönük ve zeminden 2,85 m yüksekliğinde; alıcı noktaları da zeminden 0,80 m yükseklikte olarak tanımlanmıştır. Cuma namazı eyleminde ise ses kaynağı mihrap önünde, yönü kibleye dönük ve zeminden yüksekliği 1,60 m; alıcı noktaları da kible yönünde ve yerden yükseklikleri ayakta duran insan seviyesi olan 1,60 m tanımlanmıştır.

Çalışma kapsamında mescitlerde sırasıyla hacim akustiği parametrelerinden RT, T30, EDT, D50, C50, C80 ve STI parametreleri hesaplanmıştır. Parametrelerin değerlendirilmesinde literatürden elde edilen optimum kabul değerleri kullanılmıştır. Bahsedilen parametreler için kabul edilen optimum değer aralıkları Tablo 1'de verilmiştir.

Konuşma amaçlı eylemlerden olan Cuma hutbesi eyleminde alçak ve yüksek frekanslarda optimum çınlama sürelerinin orta frekanslarla eşit olduğu; dini musiki amaçlı eylemlerden olan Cuma namazı eyleminde ise orta ve yüksek frekanslarda eşit, alçak frekanslarda %20 artış olduğu kabul edilmiştir. Her iki eylemde de RT parametresinin optimum değer aralığı için alt ve üst sınır $\pm\%10$ olarak verilmiştir. Tüm parametrelerde alıcı noktaları arasında değerlendirme ve karşılaştırma yapabilmek için konuşmada anlaşılabilirliğinin en etkili olduğu orta frekans (1000 Hz) değerleri kullanılmıştır. Sadece çınlama süresi parametresinde genel değerlendirme için RT değerleri incelenmiştir.



Şekil 8. Mescitlerin plan düzleminde kaynak-alıcı nokta konumları Solda Hoca Hasan Mescidi/ Sağda Taş Mescit [13]

Tablo 1. Mescitler için hacim akustiği parametrelerinin optimum değer kabulleri

| HACİM AKUSTİĞİ PARAMETRELERİ | MESCİTLER İÇİN OPTİMUM DEĞER KABULLERİ | KAYNAK |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Çınlama Süresi (RT) | $RT = 0,822 \times V^{0,1080}$ Hoca Hasan Mescidi V=550 m ³ RT= 1.61 sn Taş Mescit V=375 m ³ RT= 1.55 sn | [6,16] |
| Erken Düşme Süresi (EDT) | $EDT/RT=1.1, RT - (\%10 \times RT) \leq EDT \leq RT + (\%10 \times RT)$ | [17] |
| Ayırt Edilebilirlik (D50) | Konuşmanın anlaşılabilirliği için D50>0.50 | [18] |
| Netlik (C80-C50) | C80 (Müzik) | -4dB<C80<+4dB |
| | C50 (Konuşma) | C50> 0dB |
| Konuşma İletim İndeksi (STI) | 0- 0,30 kötü/ 0,30-0,45 zayıf/ 0,45-0,60 tatmin edici/ 0,60-0,75 iyi/ 0,75-1,00 mükemmel | [19, 20] |

3. Bulgular

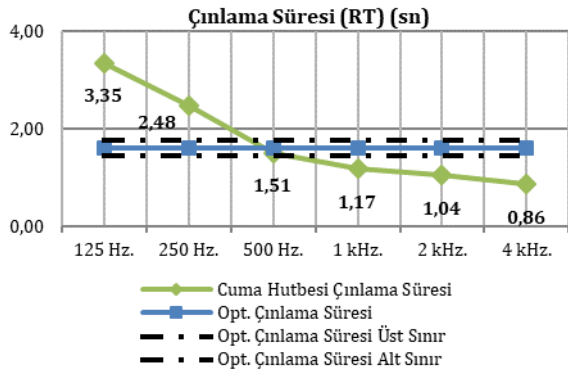
Bu bölümde Hoca Hasan Mescidi ve Taş Mescit' in akustik simülasyon sonuçlarına ve birbirleriyle karşılaştırmalı değerlendirilmesine yer verilmiştir.

3.1. Hoca Hasan Mescidi' nin akustik konfor analizi

3.1.1. Cuma hutbesi eylemi

Çınlama süresi (RT) ve erken düşme süresi (EDT) bir hacmin akustik özelliklerini belirlemek için kullanılan en önemli parametrelerdendir. Akustik açıdan RT değeri uzun olan hacimler canlı, RT değeri kısa olan hacimler ise ölü-kuru olarak tanımlanmaktadır. Kısa EDT değerleri sesin açıklığını artırırken, uzun EDT değerleri ise sesin maskelenmesine neden olarak konuşma anlaşılabilirliğini azaltmaktadır [6].

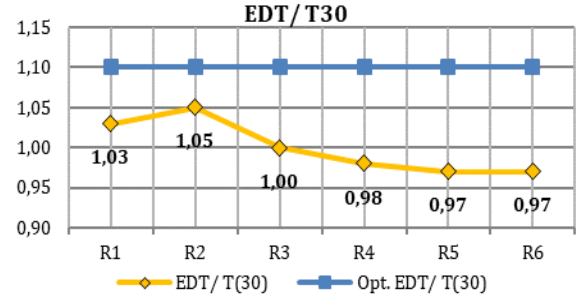
550 m³ hacme sahip Hoca Hasan Mescidi' nin orta frekanslar için optimum çınlama süresi 1,61 sn' dir. Cuma hutbesi eyleminde optimum çınlama sürelerinin tüm frekanslarda eşit olduğu ve değer aralığı için alt ile üst sınır 1,44-1,77 sn kabul edilmiştir. Şekil 9' da Cuma hutbesi eylemi için simülasyon sonucunda 125-4000 Hz. arasında elde edilen çınlama süreleri ve optimum kabul değerleri verilmiştir.



Şekil 9. Hoca Hasan Mescidi- Cuma namazı eylemi için elde edilen RT değerleri

Grafik incelendiğinde, alçak frekanslarda kabul edilebilir değer aralığının üzerinde değerler elde edilirken, orta ve yüksek frekanslarda (500 Hz. hariç)

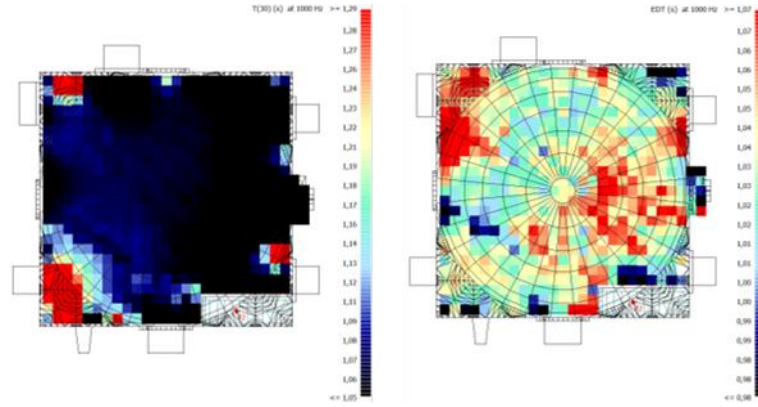
düşük değerler elde edilmiştir. Hoca Hasan Mescidi 75 kişi kapasitesi olan küçük ölçekli bir mescit olup, Cuma hutbesi eyleminde mescidin tamamen dolu olması, yüksek frekanslara gidildikçe özellikle cemaatin ve havanın yutuculuk değerlerinin oldukça artması sebebiyle çınlama sürelerinde azalma gözlemlenmiştir. Şekil 10' da Cuma hutbesi eylemi için bütün alıcı noktalarının 1000 Hz. frekans değerlerinden belirlenen EDT/T30 oranları verilmiştir.



Şekil 10. Hoca Hasan Mescidi- Cuma hutbesi eylemi için EDT/T30 değerleri (1000 Hz.)

Elde edilen değerler incelendiğinde tüm alıcı noktalarında EDT/T30 oranının optimum değer olan 1,1' den düşük değerler elde edildiği görülmektedir. T30 değerleri birbirine yakın değerler aldığı için alıcı noktaları arasındaki EDT/T30 oranı farkını EDT parametresi belirlemektedir. En yüksek değer duvar ve kubbe yüzeylerinden gecikmiş yansımalar ulaşan R2 alıcı noktasında; en düşük değer ise yüksek enerjili erken yansımalar alan R6 alıcı noktasında görülmüştür. Simülasyonda T30 ve EDT parametrelerinin 1000 Hz. frekansı grid hesabı Şekil 11' de verilmiştir.

T30 parametresi incelendiğinde, mescitte genel olarak düşük değerler elde edilirken, mescidin sağ-arka köşesine ulaşan çok sayıda ve yüksek enerjili geç süreli erken yansımalar nedeniyle yüksek değerler görülmektedir. EDT grid hesabı incelendiğinde, mescidin sol-arka kısmına ve mihrap aksı ile minber arasındaki kısımlara ulaşan erken yansımaların az sayıda ve düşük enerjili olması nedeniyle yüksek değerler elde edilmiştir. Minberin yan kısımlarında ve mescidin arka-orta kısımlarında erken ses enerjisi hızlı bir şekilde sönmüldüğü için düşük değerler görülmektedir.



Şekil 11. Cuma hutbesi eylemi için T30 ve EDT grid hesabı (1000 Hz.)

D50 konuşma anlaşılabilirliği parametresidir. Mescitlerde konuşma anlaşılabilirliğinin yüksek olması için bu parametrenin optimum değeri 0,50 ve üzeri kabul edilmektedir. Tablo 2'de alıcı noktalarında elde edilen D50 değerleri verilmiştir.

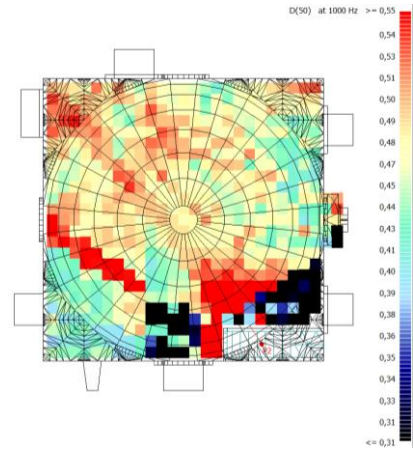
Tablo 2. Hoca Hasan Mescidi- Cuma hutbesi eylemi için bütün frekanslarda elde edilen D50 değerleri

| D50 | 125 Hz. | 250 Hz. | 500 Hz. | 1000 Hz. | 2000 Hz. | 4000 Hz. |
|-----|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| R1 | 0,17 | 0,28 | 0,47 | 0,48 | 0,64 | 0,72 |
| R2 | 0,20 | 0,33 | 0,49 | 0,50 | 0,65 | 0,73 |
| R3 | 0,18 | 0,27 | 0,43 | 0,47 | 0,58 | 0,67 |
| R4 | 0,18 | 0,27 | 0,41 | 0,47 | 0,58 | 0,66 |
| R5 | 0,19 | 0,30 | 0,51 | 0,56 | 0,65 | 0,75 |
| R6 | 0,17 | 0,25 | 0,40 | 0,49 | 0,55 | 0,61 |

Tablo incelendiğinde genel olarak alçak frekanslardan yüksek frekanslara gidildikçe D50 değerlerinin arttığı görülmektedir. Alçak frekanslarda tüm alıcı noktalarında optimum değer sınırı olan 0,50 değerinin altında, orta frekanslarda optimum değere yakın, yüksek frekanslarda ise optimum değer üzerinde elde edilmiştir. 1000 Hz.' de alıcı noktalarında elde edilen değerler incelendiğinde, genel olarak kaynak noktasına yakın ve yüksek enerjili erken yansımalar ulaşan alıcı noktalarında daha yüksek değerler elde edilmiştir. En yüksek değerler R5 alıcı noktasında, en düşük değerler sırasıyla R3 ve R4 alıcı noktalarında görülmektedir. Simülasyonda Cuma hutbesi eylemi için D50 parametresinin 1000 Hz. frekansında grid hesabı Şekil 12' de gösterilmiştir.

Grid hesabı incelendiğinde, konuşma yönü doğrultusunda, minbere yakın bölümler ile mescidin sağ-arka bölümlerinde D50 değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Minbere yakın bölümlerde direkt ses enerjisinin yüksek olması, diğer bölümlerde ise mescidin küçük hacimli olması nedeniyle hem arka ve yan duvarlardan hem de tromp yüzeyinden gelen yüksek enerjili ve çok sayıda erken yansımalar alması etkili olmuştur. Minberin akustik gölge oluşturduğu ve mescidin sağ-arka köşesi ile sol ön bölümlerinde düşük değerler elde edilmiştir. Gölgede kalan bölümlere direkt ses ulaşmadığı, diğer bölümlere ise tüm yüzeylerden çok sayıda ve yüksek enerjili gecikmiş yansımalar

ulaşmaktadır. Sonuç olarak D50 değerlerinin yüksek olduğu kısımlarda konuşma anlaşılabilirliği yüksek, düşük olan kısımlarda ise düşük olması beklenmektedir.



Şekil 12. Cuma hutbesi eylemi için D50 parametresi grid hesabı (1000 Hz.)

Konuşma için netlik parametresi olan C50, erken ses enerjisinin geç ses enerjisine oranı olarak ifade edilmektedir. Bu değer yükseldikçe mescitler akustik açıdan kuru hale gelerek konuşma anlaşılabilirliği artmaktadır. Değerin düşük olması ise mekânın canlı hale gelmesine ve çınlanmanın artmasına neden olarak anlaşılabilirlik azalmaktadır. Mescitlerde Cuma hutbesi eylemi için C50 parametresi değerlerinin 0 dB'den büyük olması beklenmektedir. Tablo 3' de alıcı noktalarında bütün frekanslarda elde edilen C50 değerleri verilmiştir.

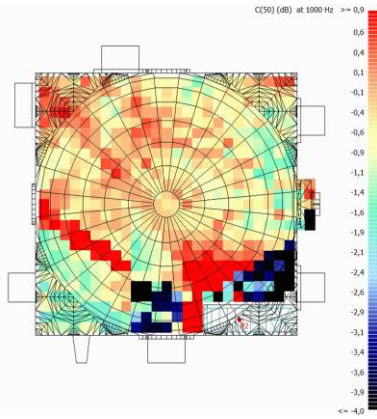
Tablo 3. Hoca Hasan Mescidi- Cuma hutbesi eylemi için bütün frekanslarda elde edilen C50 değerleri

| C50 (dB) | 125 Hz. | 250 Hz. | 500 Hz. | 1000 Hz. | 2000 Hz. | 4000 Hz. |
|----------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| R1 | -6,8 | -4,2 | -5,0 | -0,4 | 2,4 | 4,2 |
| R2 | -5,9 | -3,1 | -0,2 | 0,1 | 2,7 | 4,4 |
| R3 | -6,5 | -4,2 | -1,3 | -0,4 | 1,4 | 3,1 |
| R4 | -6,6 | -4,3 | -1,6 | -0,5 | 1,3 | 2,8 |
| R5 | -6,3 | -3,7 | 0,1 | 1,1 | 2,8 | 4,7 |
| R6 | -6,8 | -4,7 | -1,7 | -0,2 | 0,9 | 2,0 |

Alıcı noktalarında elde edilen C50 değerleri incelendiğinde, genel olarak bütün alıcı noktalarında alçak frekanslardan yüksek frekanslara doğru

gidildikçe C50 değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Bunun nedeni mescitlerde alçak frekanslarda oluşan çınlama sürelerinin, orta ve yüksek frekanslardaki çınlama sürelerine göre daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Hem yüksek frekanslarda cemaatin ve havanın daha fazla yutucu olması hem de yüzeylerin alçak frekanslarda yansıtıcı olması nedeniyle çınlama süresi farklılık göstermektedir. Sonuç olarak çınlama süresi düştükçe netlik artmaktadır. Cuma hutbesi eylemi için tüm alıcı noktalarında yüksek frekanslarda optimum değer üzerinde, pozitif değerler; alçak ve orta frekanslarda (R5 hariç) optimum değer altında, negatif değerler elde edilmiştir.

1000 Hz. frekansında alıcı noktalarında elde edilen C50 değerleri incelendiğinde, direkt ses enerjisi yüksek olan R5 alıcı noktasında en yüksek; çok sayıda ve yüksek enerjili geç süreli erken yansımalar ulaşan R4 alıcısında da en düşük değerler görülmektedir.



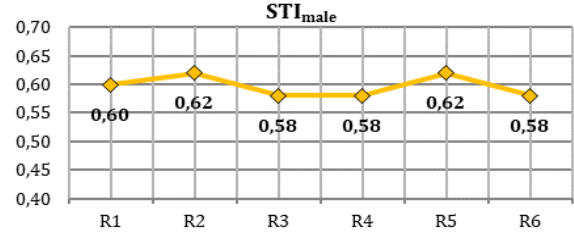
Şekil 13. Cuma hutbesi eylemi için C50 parametresi grid hesabı (1000 Hz.)

C50 parametresinin Şekil 13' de verilen grid hesabı incelendiğinde, kaynak yöneliminin ve alıcı-kaynak arasındaki uzaklığın C50 değerlerinde etkili olduğu görülmüştür. Mescitte kaynağın konuşma yönü doğrultusu ve minbere yakın bölümler ile mescidin sağ-arka bölümlerinde C50 değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Minberin akustik gölge oluşturduğu, duvarlardan ve tromp yüzeyinden yüksek enerjili gecikmiş yansımalar ulaşan bölümlerde düşük C50 değerleri elde edilmiştir.

Diğer bir konuşma anlaşılabilirliği parametresi olan STI parametresinde, mescitlerde ses kaynağı olan imamın erkek olması nedeniyle STI_{male} değerleri incelenmiştir. Bu parametrede 0,45-0,60 arası tatmin edici, 0,60-0,75 arası iyi, 0,75' den büyük değerler ise mükemmel olarak nitelendirilmektedir. Değer yükseldikçe konuşma anlaşılabilirliği de artmaktadır. Şekil 14' de bütün alıcı noktalarında elde edilen STI_{male} değerleri verilmiştir.

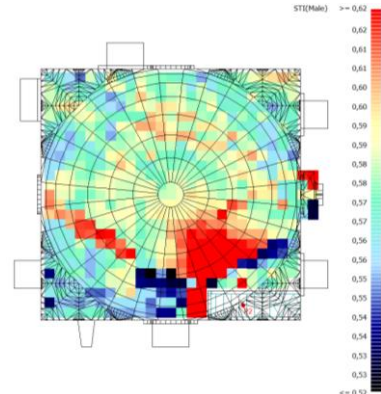
Grafik incelendiğinde, alıcı noktalarında 0,58-0,62 aralığında birbirine yakın değerler ve konuşma anlaşılabilirlik seviyesinin tatmin edici olduğu

görülmektedir. En yüksek değerler ses kaynağına yakın ve güçlü erken yansımaların ulaştığı R2 ve R5 alıcı noktalarında iyi seviyede elde edilmiştir.



Şekil 14. Hoca Hasan Mescidi- Cuma hutbesi eylemi için elde edilen STI_{male} değerleri

STI_{male} parametresinin Şekil 15' de verilen grid hesabı incelendiğinde, minberin etkisiyle akustik gölgede kalan ve kubbeden gecikmiş yansımalar ulaşan bölgelerde düşük STI_{male} değerleri elde edilmiş, aynı zamanda konuşma anlaşılabilirliğinin düşük olmasına neden olmuştur. İmamın konuşma yönü doğrultusundaki minbere yakın bölgelerde yüksek enerjili direkt sesin ulaşması; sağ- arka bölgelerde ise yakın yan ve arka duvar üzerinden erken yansımaların (0-15 msn) ulaşması nedeniyle yüksek STI_{male} değerleri görülmüştür. Cuma hutbesi eylemi için alıcı noktalarında yüksek STI_{male} değerlerinde konuşma anlaşılabilirliği iyi; düşük STI_{male} değerlerinde ise tatmin edici seviye elde edilmiştir.



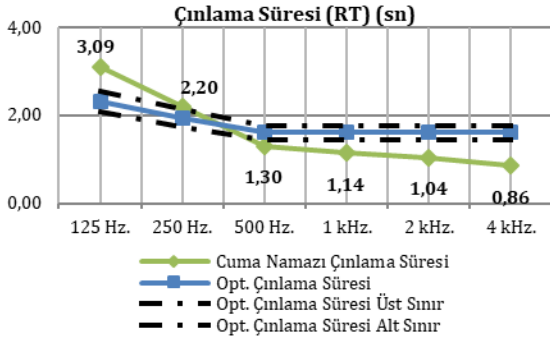
Şekil 15. Hoca Hasan Mescidi- Cuma hutbesi eylemi için STI_{male} parametresi grid hesabı

3.1.2. Cuma namazı eylemi

Hoca Hasan Mescidi için orta frekanslarda optimum çınlama süresi 1,61 sn olarak hesaplanmıştır. Dini musiki amaçlı eylemlerden olan Cuma namazı eyleminde optimum çınlama süresi değerinin orta ve yüksek frekanslarda eşit, alçak frekanslarda %20 artış olduğu kabul edilmiştir. Şekil 16' da Cuma namazı eylemi için simülasyon sonucunda elde edilen çınlama süreleri ve optimum kabul değerleri verilmiştir.

Grafik incelendiğinde, sadece 250 Hz. ve 500 Hz. frekanslarındaki değerler optimum değer aralığına yaklaşmıştır. Mescitte alçak frekanslarda optimum değer aralığının üzerinde çınlama süresi elde

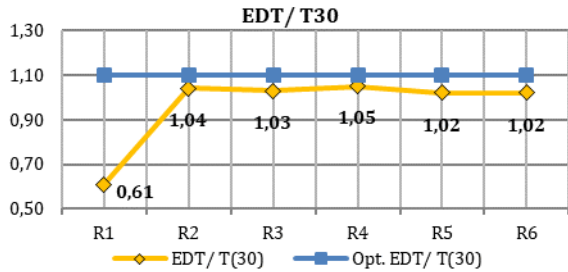
edilirken, orta ve yüksek frekanslarda ise optimum aralığın altında değerler elde edilmiştir. Bunun nedeni alçak frekanslarda yansıtıcı malzemelerin fazla olması ile orta ve yüksek frekanslarda toplam yutuculuğun artmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 16. Hoca Hasan Mescidi- Cuma namazı eylemi için elde edilen RT değerleri

Şekil 17'de Cuma hutbesi eylemi için alıcı noktalarının 1000 Hz. frekans değerlerinden belirlenen EDT/T30 oranları verilmiştir. Elde edilen değerler incelendiğinde alıcı noktalarının genelinde EDT/T30 oranının optimum değer olan 1,1'den düşük değerler elde edildiği görülmektedir.

En yüksek değer cemaat ve hacim yüzeylerinden yüksek enerjili, geç süreli erken yansımalar ulaşan R4 alıcı noktasında; en düşük değer ise konumundan dolayı direkt ses enerjisi yüksek olan R1 alıcısında görülmüştür.



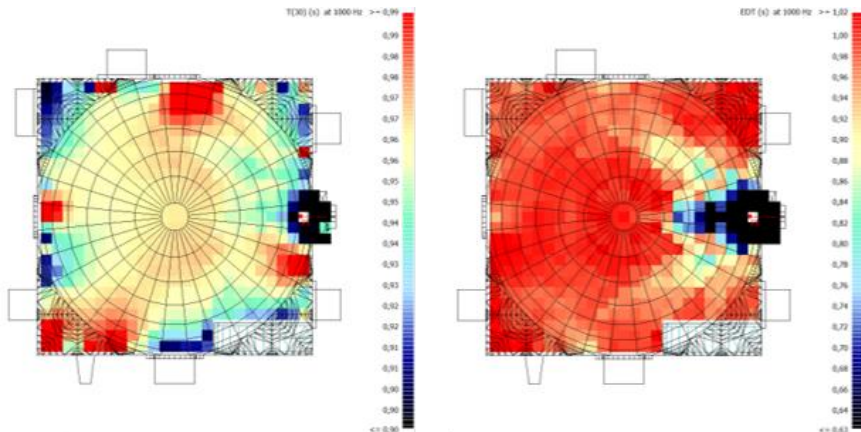
Şekil 17. Hoca Hasan Mescidi- Cuma namazı eylemi için EDT/T30 değerleri (1000 Hz.)

Cuma namazı eylemi için T30 ve EDT parametrelerinin 1000 Hz. frekansı grid hesabı Şekil 18' de verilmiştir. T30 parametresi grid hesabı incelendiğinde, mescitte T30 değerlerinin birbirine yakın, ortalama değerler aldığı, nispeten mihrap aksına göre sol yan, sağ arka köşe ve mihrabın sağ yan bölümlerinde biraz yüksek değerler elde edildiği görülmektedir. Bu durum direkt ses enerjisinden daha yüksek enerjili erken yansımalar ve kubbe yüzeyinden gelen gecikmiş yansılardan kaynaklanmaktadır. Düşük T30 değerleri de kaynağa yakın konumda bulunan mihrap bölgesinde, yansımaların kısa sürede gelmesiyle ortaya çıkmaktadır. EDT parametresi grid hesabı incelendiğinde ise kaynağın bulunduğu mihrap bölgesinde en düşük, mihrap aksının kaynağa yakın sağ ve sol bölgelerinde düşük değerler elde edilmiştir. Mescidin arkasına doğru, kaynağın uzaklaştıkça EDT değerlerinde artış görülmektedir. Minberin önündeki bölge dışında mihrap aksı sağ ve solunda simetrik renk dokusu elde edilmiştir. Bu bölgenin oluşma nedeni yan duvarlardan gelebilecek erken yansımaların minber tarafından engellemesinden kaynaklanmaktadır.

Cuma namazı eyleminde D50 parametresi için tüm alıcı noktalarında elde edilen değerler incelendiğinde, alçak frekanslarda çınlama süreleri yüksek olduğu için D50 değerlerinin düşük olduğu ve çınlama sürelerinin azalmasına bağlı olarak yüksek frekanslara gidildikçe D50 değerlerinin yükseldiği görülmektedir. Tablo 4' de alıcı noktalarında elde edilen D50 değerleri verilmiştir.

Tablo 4. Hoca Hasan Mescidi- Cuma namazı eylemi için bütün frekanslarda elde edilen D50 değerleri

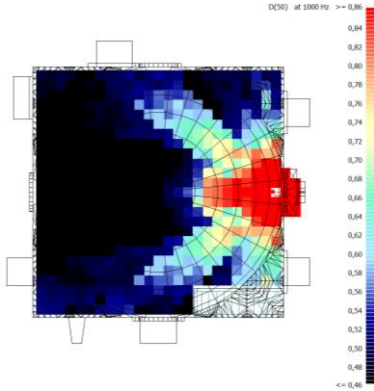
| D50 | 125 Hz. | 250 Hz. | 500 Hz. | 1000 Hz. | 2000 Hz. | 4000 Hz. |
|-----|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| R1 | 0,41 | 0,54 | 0,76 | 0,83 | 0,84 | 0,86 |
| R2 | 0,21 | 0,31 | 0,48 | 0,48 | 0,58 | 0,62 |
| R3 | 0,23 | 0,34 | 0,53 | 0,53 | 0,61 | 0,65 |
| R4 | 0,19 | 0,28 | 0,48 | 0,62 | 0,64 | 0,67 |
| R5 | 0,19 | 0,28 | 0,46 | 0,47 | 0,55 | 0,59 |
| R6 | 0,18 | 0,27 | 0,45 | 0,46 | 0,54 | 0,58 |



Şekil 18. Cuma namazı eylemi için T30 ve EDT grid hesabı (1000 Hz.)

Alıcı noktalarının 1000 Hz.' de elde edilen D50 değerleri incelendiğinde, en yüksek değer cınlama süreleri düşük, kaynağa yakın konumda bulunan ve mihrap ile minber yüzeyinden güçlü erken yansımalar ulaşan R1 alıcı noktasında görülmektedir. En düşük değer ise birden fazla yüzeyden geç yansımalar ulaşan R4 alıcısında elde edilmiştir.

D50 parametresinin Şekil 19' da verilen grid hesabı incelendiğinde, kaynağa yakın konumu ve direkt ses enerjisinin yüksek olması nedeniyle mihrap çevresindeki bölümlerde en yüksek değerler elde edilmiştir. Ses kaynağından uzaklaştıkça arka kısımlara doğru D50 değerlerinde azalma görülmüştür. Genel olarak D50 parametre değerlerinde optimum değer alt sınırına yakın değerler elde edilmiştir.



Şekil 19. Cuma namazı eylemi için D50 parametresi grid hesabı (1000 Hz.)

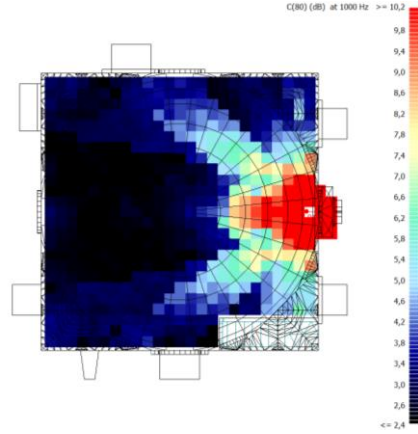
Dini musiki için netlik parametresi olan C80, alıcı noktasına gelen ilk 80 ms içindeki erken ses enerjisinin, bu süreden sonra gelen geç ses enerjisine oranı olarak tanımlanmaktadır. C80 parametresi T30 değerleri ile ters orantılıdır ve optimum değer aralığı -4 dB ile +4 dB aralığıdır. Bu değer aralığından fazla olması seslerin ahenginin bozulmasına, düşük olması ise seslerin maskelenmesine neden olmaktadır. Tablo 5' de alıcı noktalarında elde edilen C80 değerleri verilmiştir.

Cuma namazı eylemi için alçak frekanslardan yüksek frekanslara doğru gidildikçe C80 değerlerinde artış görülmektedir. Tüm alıcı noktalarında yüksek frekanslarda optimum değer aralığının üzerinde, pozitif değerler; alçak ve orta frekanslarda optimum değer aralığı içinde değerler elde edilmiştir.

Tablo 5. Hoca Hasan Mescidi- Cuma namazı eylemi için bütün frekanslarda elde edilen C80 değerleri

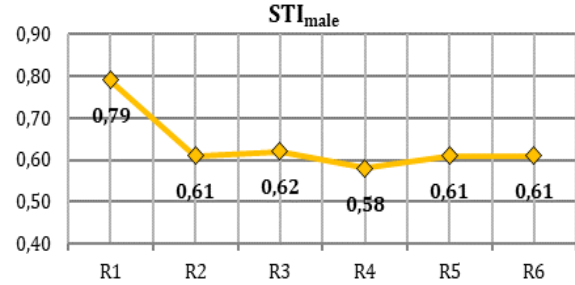
| C80 (dB) | 125 Hz. | 250 Hz. | 500 Hz. | 1000 Hz. | 2000 Hz. | 4000 Hz. |
|----------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| R1 | -0,5 | 2,0 | 6,9 | 8,9 | 9,4 | 10,4 |
| R2 | -3,9 | -1,4 | 2,2 | 2,8 | 4,2 | 5,0 |
| R3 | -3,4 | -0,9 | 3,1 | 3,6 | 4,9 | 5,6 |
| R4 | -4,3 | -1,9 | 2,2 | 4,6 | 5,1 | 5,8 |
| R5 | -4,3 | -2,0 | 1,8 | 2,5 | 3,7 | 4,4 |
| R6 | -4,5 | -2,0 | 1,8 | 2,5 | 3,7 | 4,5 |

C80 parametresinin Şekil 20'de verilen grid hesabı incelendiğinde, kaynağa yakın mihrap çevresindeki bölümlerde direkt ses enerjisinin yüksek olmasından dolayı yüksek değerler; ses kaynağından uzaklaştıkça arka kısımlara doğru C80 değerlerinde azalma görülmüştür. Genel olarak C80 parametre değerleri optimum değer aralığında elde edilmiştir. Bu durum mescidin namaz eylemi için uygun olduğunu ve açıktan Kur'an-ı Kerim okunurken seslerin birbirini maskeleymeden, ahenk içerisinde işitileceğini göstermektedir.



Şekil 20. Cuma namazı eylemi için C80 parametresi grid hesabı (1000 Hz.)

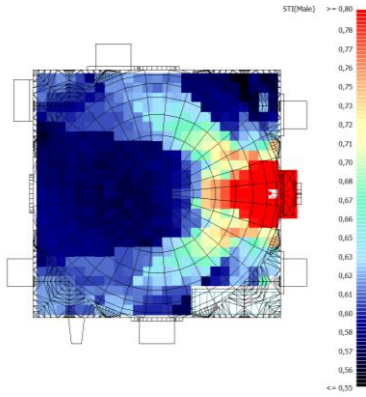
Hoca Hasan Mescidi Cuma namazı eylemi için elde edilen STI_{male} değerleri Şekil 21' de verilmiştir.



Şekil 21. Hoca Hasan Mescidi- Cuma namazı eylemi için elde edilen STI_{male} değerleri

Grafik incelendiğinde, 0,58-0,79 aralığında değerler elde edildiği ve genel olarak konuşma anlaşılabilirlik seviyesinin iyi olduğu görülmüştür. En yüksek değer kaynak noktasına yakın olması ve mihrap ile minberden yüksek enerjili erken yansımalar alması nedeniyle R1 alıcı noktasında mükemmel seviyede elde edilmiştir. En düşük değer kubbe merkezine yakın, gecikmiş yansımalar alan R4 alıcı noktasında tatmin edici seviyede görülmektedir.

STI_{male} parametresinin Şekil 22' de verilen grid hesabı incelendiğinde, D50 parametresi gibi kaynak noktasına yakın bölgelerde yüksek değerler, kaynaktan uzaklaştıkça düşük değerler elde edilmiştir.

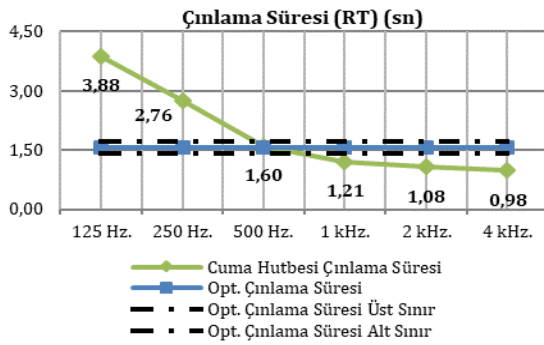


Şekil 22. Cuma namazı eylemi için STI_{male} parametresi grid hesabı

3.2. Taş Mescit' in akustik konfor analizi

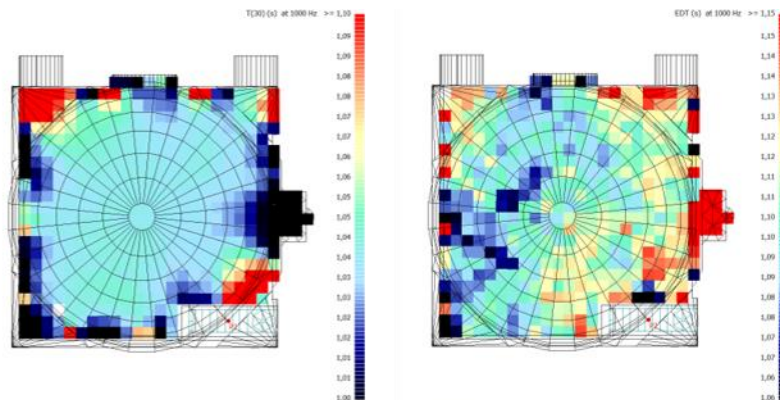
3.2.1. Cuma hutbesi eylemi

Cuma hutbesinde 375 m³ hacimli Taş Mescit için orta frekanslarda optimum çınlama süresi 1,55 sn' dir. Şekil 23' de Cuma hutbesi eylemi için simülasyon sonucunda elde edilen çınlama süreleri ve optimum kabul değerleri verilmiştir.



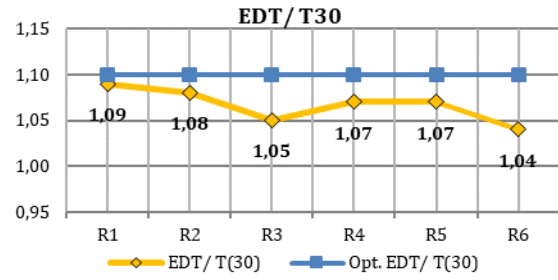
Şekil 23. Taş Mescit- Cuma namazı eylemi için elde edilen RT değerleri

Grafik incelediğinde, alçak frekanslarda kabul edilebilir değer aralığının üzerinde, orta ve yüksek frekanslarda (500 Hz. hariç) ise optimum değer altında çınlama süresi değerleri elde edilmiştir. Alçak frekanslarda cemaatin ve havanın yutuculuğunun azalması ile yansıtıcı yüzeylerin etkisi çınlama sürelerinde artış meydana gelmiştir. Şekil 24' de Cuma hutbesi eylemi için bütün alıcı noktalarının



Şekil 25. Cuma hutbesi eylemi için T30 ve EDT grid hesabı (1000 Hz.)

1000 Hz. frekans değerlerinden belirlenen EDT/T30 oranları verilmiştir.



Şekil 24. Taş Mescit- Cuma hutbesi eylemi için EDT/T30 değerleri (1000 Hz.)

Elde edilen değerler incelendiğinde, tüm alıcı noktalarında EDT/T30 oranının birbirine yakın olduğu ve optimum değer olan 1,1'den düşük değerler elde edildiği görülmektedir. Bu duruma yapı malzemesinin oldukça yansıtıcı bir yüzey olan kesme taş olması ve mescidin küçük hacimli olması neden olmaktadır. En yüksek değer R1 alıcı noktasında elde edilirken, en düşük değer ise R6 alıcı noktasında elde edilmiştir. Simülasyonda T30 ve EDT parametrelerinin 1000 Hz. frekansı grid hesabı Şekil 25' de verilmiştir.

T30 parametresi incelendiğinde, mescitte genel olarak benzer değerler görülmektedir. Mihrap çevresi, minberin ön ve yan kısımları ile arka duvara yakın kısımlarda düşük T30 değerleri elde edilmiştir. Bu duruma ses kaynağına yakın konumda olması ve yüksek enerjili erken yansımalar ulaşması neden olmuştur. Mescidin sol-arka köşesinde ve minber-mihrap arasındaki bölümde direkt ses enerjisinin düşük olması nedeniyle yüksek T30 değerleri elde edilmiştir.

EDT grid hesabı incelendiğinde ise mescidin orta ve sağ arka kısımlarında, direkt sesin gelmediği minber yanında düşük değerler, mihrap bölgesinde yüksek EDT değerleri görülmüştür.

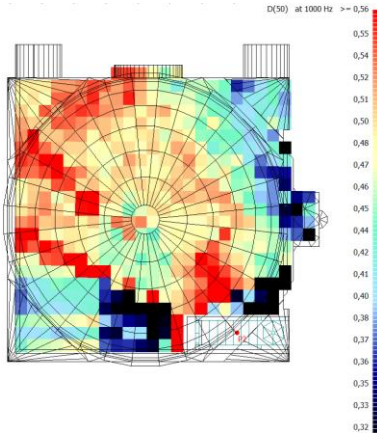
Cuma hutbesi eyleminde D50 parametresi için tüm alıcı noktalarında elde edilen değerler incelendiğinde, alçak frekanslardan yüksek frekanslara doğru gidildikçe artan yutuculuk miktarı ile çınlama

azalarak D50 parametre değerleri artmaktadır. Alçak frekanslarda tüm alıcı noktaları optimum değer sınırı olan 0,50 değerinin altında, orta ve yüksek frekanslarda ise optimum değerinin altında ve üstünde değerler elde edilmiştir. Tablo 6' da alıcı noktalarında elde edilen D50 değerleri verilmiştir.

Tablo 6. Taş Mescit- Cuma hutbesi eylemi için bütün frekanslarda elde edilen D50 değerleri

| D50 | 125 Hz. | 250 Hz. | 500 Hz. | 1000 Hz. | 2000 Hz. | 4000 Hz. |
|-----|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| R1 | 0,15 | 0,24 | 0,41 | 0,47 | 0,59 | 0,63 |
| R2 | 0,16 | 0,28 | 0,47 | 0,51 | 0,66 | 0,70 |
| R3 | 0,17 | 0,26 | 0,44 | 0,52 | 0,62 | 0,66 |
| R4 | 0,13 | 0,21 | 0,35 | 0,44 | 0,56 | 0,61 |
| R5 | 0,13 | 0,20 | 0,35 | 0,42 | 0,56 | 0,59 |
| R6 | 0,16 | 0,24 | 0,40 | 0,51 | 0,58 | 0,61 |

Alıcı noktalarının 1000 Hz.' de elde edilen D50 değerleri incelendiğinde, kaynak noktasına yakın ve kısa sürede erken yansımalar alan alıcı noktalarında daha yüksek değerler elde edilmiştir. En yüksek değerler sırasıyla R3 ve R4 alıcı noktalarında, en düşük değer R5 alıcı noktasında görülmektedir.



Şekil 26. Cuma hutbesi eylemi için D50 parametresi grid hesabı (1000 Hz.)

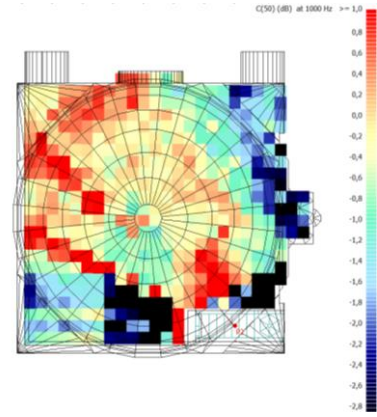
D50 parametresinin Şekil 26' da verilen grid hesabı incelendiğinde, konuşma yönü doğrultusu ve minbere yakın bölümler ile mihrap aksına göre mescidin sol-arka bölümlerinde yüksek değerler; minberin akustik gölge oluşturduğu bölümlerde ve mescidin sağ-arka köşesi ile sol ön bölümlerinde düşük değerler elde edilmiştir. Sonuç olarak D50 değerlerinin yüksek olduğu kısımlarda konuşma anlaşılabilirliği yüksek, düşük olan kısımlarda ise düşük olması beklenmektedir.

C50 parametresinin alıcı noktalarında elde edilen değerleri Tablo 7'de verilmiştir. Değerler incelendiğinde, tüm alıcı noktalarında alçak frekanslarda optimum değer alt sınırı olan 0 dB' den daha düşük değerler, yüksek frekanslara doğru gidildikçe, azalan çınlama sürelerine paralel olarak yüksek C50 değerleri elde edilmiştir. Alıcı noktalarının 1000 Hz.' de elde edilen C50 değerleri incelendiğinde ise, R2 ve R3 alıcı noktalarında en

yüksek, R5 alıcısında en düşük değerler görülmektedir.

Tablo 7. Taş Mescit- Cuma hutbesi eylemi için bütün frekanslarda elde edilen C50 değerleri

| C50 (dB) | 125 Hz. | 250 Hz. | 500 Hz. | 1000 Hz. | 2000 Hz. | 4000 Hz. |
|----------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| R1 | -7,6 | -5,0 | -1,5 | -0,6 | 1,6 | 2,4 |
| R2 | -7,1 | -4,2 | -0,5 | 0,2 | 2,8 | 3,7 |
| R3 | -6,8 | -4,5 | -1,1 | 0,4 | 2,1 | 2,9 |
| R4 | -8,4 | -5,8 | -2,6 | -1,1 | 1,0 | 1,9 |
| R5 | -8,4 | -6,0 | -2,6 | -1,4 | 1,0 | 1,5 |
| R6 | -7,3 | -5,0 | -1,8 | 0,2 | 1,5 | 1,9 |

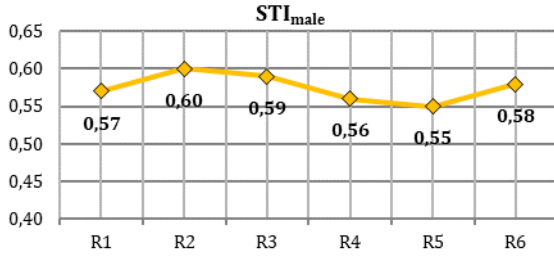


Şekil 27. Cuma hutbesi eylemi için C50 parametresi grid hesabı (1000 Hz.)

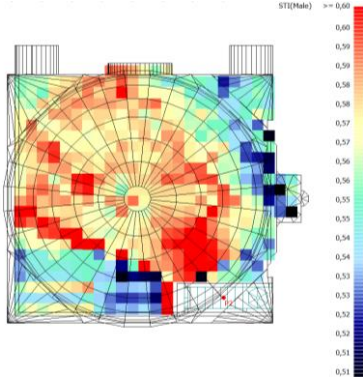
C50 parametresinin Şekil 27'de verilen grid hesabı incelendiğinde, D50 parametresinde olduğu gibi kaynak yönü doğrultusunun ve alıcı-kaynak arasındaki uzaklığın bu değerlerde etkili olduğu görülmüştür. Mescitte minber çevresinde akustik gölge oluşan bölümler ile gecikmiş yansımalar alan bölümlerde düşük C50 değeri elde edilmiştir. Kaynağın konuşma yönü doğrultusu ve minbere yakın bölümler ile mihrap aksına göre mescidin sağ-arka bölümlerinde yüksek C50 değerleri olduğu görülmektedir. Mescidin küçük ebatlı olması yan ve arka duvarlardan gelen yansımaların kısa süre içerisinde alıcı noktalarına ulaşmasını sağlayarak C50 değerlerinin yüksek elde edilmesine neden olmuştur.

Taş Mescit' in Cuma hutbesi eylemi için elde edilen STI_{male} değerleri Şekil 28' de verilmiştir. Grafik incelendiğinde 0,55-0,60 aralığında değerler elde edildiği ve genel olarak konuşma anlaşılabilirlik seviyesinin tatmin edici olduğu görülmüştür. En yüksek değer ses kaynağına yakın konumda bulunan R2 alıcı noktasında; en düşük değer ise kubbe ve duvarlardan gecikmiş yansımalar alan R5 alıcı noktasında tatmin edici seviyede elde edilmiştir.

STI_{male} parametresinin Şekil 29'da verilen grid hesabı incelendiğinde, kaynağa yakın ve konuşma yönü doğrultusundaki minbere yakın bölgeler ile mescidin sağ-arka bölgelerinde yüksek STI_{male} değerleri; minberin akustik gölge oluşturduğu ve kubbeden gecikmiş yansımalar alan bölgelerde düşük STI_{male} değerleri görülmüştür.



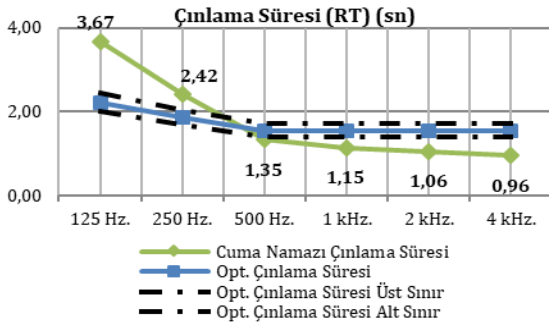
Şekil 28. Taş Mescit- Cuma hutbesi eylemi için elde edilen STI_{male} değerleri



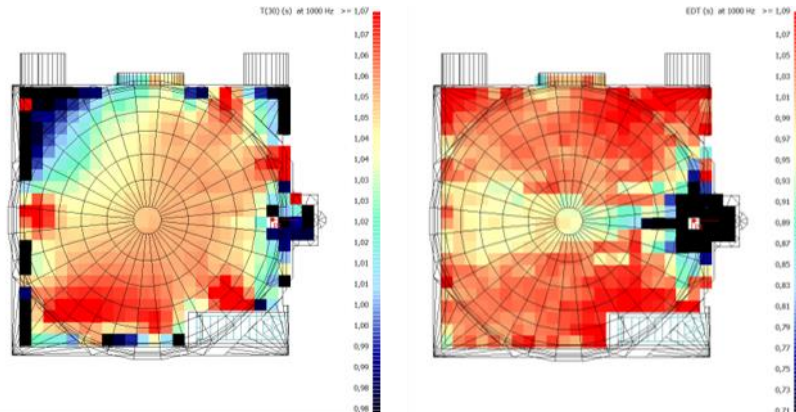
Şekil 29. Cuma hutbesi eylemi için STI_{male} parametresi grid hesabı (1000 Hz.)

3.2.2. Cuma namazı eylemi

Taş Mescit için orta frekanslarda optimum çınlama süresi 1,55 olarak hesaplanmıştır. Şekil 30' da dini musiki amaçlı eylemlerden olan Cuma namazı eylemi için simülasyon sonucunda elde edilen çınlama süreleri ve optimum kabul değerleri verilmiştir.

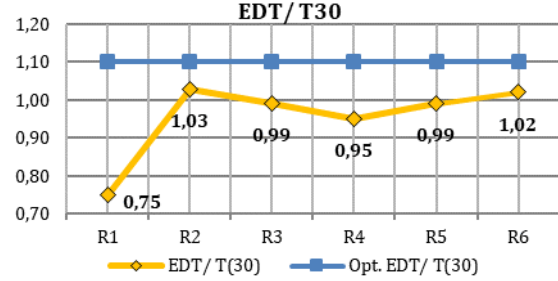


Şekil 30. Taş Mescit- Cuma namazı eylemi için elde edilen RT değerleri



Şekil 32. Cuma namazı eylemi için T30 ve EDT grid hesabı (1000 Hz.)

Elde edilen değerler incelendiğinde, alçak frekanslarda optimum değer aralığının üzerinde çınlama süresi elde edilirken, orta ve yüksek frekanslarda (500 Hz. hariç) ise yutuculuğun artmasıyla beraber optimum değer aralığın altında değerler elde edilmiştir. Şekil 31' de Cuma namazı eylemi için bütün alıcı noktalarında 1000 Hz. frekans değerlerinden belirlenen EDT/T30 oranları verilmiştir.



Şekil 31. Taş Mescit- Cuma namazı eylemi için EDT/T30 değerleri (1000 Hz.)

Elde edilen değerler incelendiğinde, alıcı noktalarının genelinde EDT/T30 oranının optimum değer olan 1,1'den düşük değerler elde edildiği görülmektedir. En yüksek değer R2 alıcı noktasında, en düşük değerler ise sırasıyla R1 ve R4 alıcı noktalarında elde edilmiştir. Cuma namazı eylemi için T30 ve EDT parametrelerinin 1000 Hz. frekansı grid hesabı Şekil 32'de verilmiştir.

T30 grid hesabı incelendiğinde, mescidin sağ ve sol yan bölümlerinde yüksek T30 değerleri, mihrap bölümünde ve sol arka köşede düşük T30 değerleri görülmektedir. Yüksek T30 değerleri o bölgelere ulaşan erken yansımaların direkt ses enerjisinden fazla olmasından; düşük T30 değerleri erken yansımaların kısa süre içerisinde ulaşmasından kaynaklanmaktadır. EDT grid hesabı incelendiğinde, kaynağa yakın konumlarda ve mihrap aksında düşük değerler, kaynaktan uzaklaştıkça mihrap aksının sağ ve sol bölümlerinde yüksek değerler elde edilmiştir.

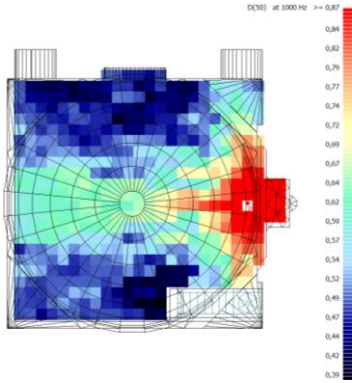
Tablo 8'de tüm alıcı noktalarında elde edilen D50 değerleri verilmiştir. 1000 Hz.' de elde edilen D50 değerleri incelendiğinde, en yüksek değerler mihrap

aksında bulunan alıcı noktalarında elde edilmiştir. Mihrap sayesinde gelen kısa süreli, yüksek enerjili erken yansımalar D50 değerlerinin yükselmesine neden olmuştur. Alıcı noktaları arasında en yüksek değer R1 alıcısında, en düşük değer ise R6 noktasında elde edilmiştir.

Tablo 8. Taş Mescit- Cuma namazı eylemi için bütün frekanslarda elde edilen D50 değerleri

| D50 | 125 Hz. | 250 Hz. | 500 Hz. | 1000 Hz. | 2000 Hz. | 4000 Hz. |
|-----|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| R1 | 0,41 | 0,54 | 0,76 | 0,83 | 0,84 | 0,86 |
| R2 | 0,21 | 0,31 | 0,48 | 0,48 | 0,58 | 0,62 |
| R3 | 0,23 | 0,34 | 0,53 | 0,53 | 0,61 | 0,65 |
| R4 | 0,19 | 0,28 | 0,48 | 0,62 | 0,64 | 0,67 |
| R5 | 0,19 | 0,28 | 0,46 | 0,47 | 0,55 | 0,59 |
| R6 | 0,18 | 0,27 | 0,45 | 0,46 | 0,54 | 0,58 |

D50 parametresinin Şekil 33' de verilen grid hesabı incelendiğinde, mescit genelinde homojen bir dağılım görülmediği, kaynağa yakın, mihrap çevresi ve aksında yüksek değerler; ses kaynağından uzaklaştıkça, mihrap aksının sağ ve sol kısımlarında düşük değerler görülmektedir.

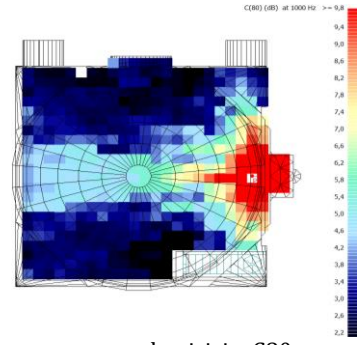


Şekil 33. Cuma namazı eylemi için D50 parametresi grid hesabı (1000 Hz.)

C80 parametresinin alıcı noktalarında elde edilen değerleri Tablo 9'da verilmiştir. Değerler incelendiğinde, alçak frekanslardan yüksek frekanslara doğru gidildikçe çınlama süresine ters orantılı olarak C80 değerlerinde artış görülmektedir. Alıcı noktalarının 1000 Hz.' de elde edilen C80 değerleri incelendiğinde ise, kaynağa yakın konumda bulunan R1 alıcısında en yüksek, R5 ve R6 alıcı noktalarında da en düşük değerler görülmektedir. Tüm alıcı noktalarında C80 değeri optimum değer aralığında ve konuşma anlaşılabilirliği iyi elde edilmiştir.

Tablo 9. Taş Mescit- Cuma hutbesi eylemi için bütün frekanslarda elde edilen C80 değerleri

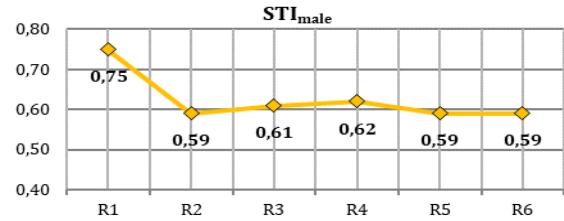
| C80 (dB) | 125 Hz. | 250 Hz. | 500 Hz. | 1000 Hz. | 2000 Hz. | 4000 Hz. |
|----------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| R1 | -7,6 | -5,0 | -1,5 | -0,6 | 1,6 | 2,4 |
| R2 | -7,1 | -4,2 | -0,5 | 0,2 | 2,8 | 3,7 |
| R3 | -6,8 | -4,5 | -1,1 | 0,4 | 2,1 | 2,9 |
| R4 | -8,4 | -5,8 | -2,6 | -1,1 | 1,0 | 1,9 |
| R5 | -8,4 | -6,0 | -2,6 | -1,4 | 1,0 | 1,5 |
| R6 | -7,3 | -5,0 | -1,8 | 0,2 | 1,5 | 1,9 |



Şekil 34. Cuma namazı eylemi için C80 parametresi grid hesabı (1000 Hz.)

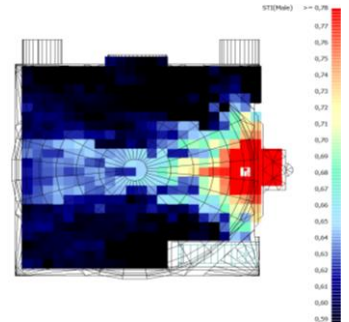
C80 parametresinin Şekil 34' de verilen grid hesabı incelendiğinde, kaynağa yakın, mihrap çevresi ve aksında yüksek değerler; ses kaynağından uzaklaştıkça, mihrap aksının sağ ve sol kısımlarında düşük değerler elde edilmiştir. Mescitte genel olarak mihrap aksı dışındaki bölgelerde optimum değer aralığında C80 sonuçları görülmüştür. Bu durum mescidin bu eylemler için uygun olduğunu ve açıktan Kur'an-ı Kerim okunurken seslerin birbirini maskeleyen, ahenk içerisinde iştileceğini göstermektedir.

Taş Mescit' in Cuma namazı eylemi için elde edilen STI_{male} değerleri Şekil 35' de verilmiştir.



Şekil 35. Taş Mescit- Cuma namazı eylemi için elde edilen STI_{male} değerleri

Grafik incelendiğinde, 0,59-0,75 aralığında değerler elde edildiği ve genel olarak konuşma anlaşılabilirlik seviyesinin iyi olduğu görülmüştür. En yüksek değer kaynak noktasına yakın olması ve mihrap ile minberden yüksek enerjili erken yansımalar alması nedeniyle R1 alıcı noktasında mükemmel seviyede elde edilmiştir. STI_{male} parametresinin Şekil 36' da verilen grid hesabı incelendiğinde, D50 parametresi gibi kaynak noktasına yakın bölgelerde yüksek değerler, kaynaktan uzaklaştıkça düşük değerler elde edilmiştir.



Şekil 36. Cuma namazı eylemi için STI_{male} parametresi grid hesabı (1000 Hz.)

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışma kapsamında Konya mahalle mescitlerinden; plan şeması, hacim, yapı malzemesi ve kubbeye geçiş elemanları bağlamında birbirinden farklı olan hem konuşma hem de dini musiki işlevini taşıyan Hoca Hasan Mescidi ve Taş Mescit' in akustik konfor analizi yapılmıştır. Örneklem mescitlerin akustik performansları, Sketch Up programıyla 3 boyutlu modellemesi yapılarak Odeon Akustik Simülasyon Programı aracılığıyla hacim akustiği parametreleri (RT, EDT, D50, C50, C80 ve STI) hesaplanmıştır. Parametrelerin değerlendirilmesinde literatürden elde edilen optimum değerler kullanılmıştır.

Simülasyon sonucunda Hoca Hasan Mescidi ve Taş Mescit için elde edilen değerlerdeki farklılıkların temel nedeni yapı malzemelerinin birbirinden farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Kubbe, kaynak noktası ve alıcı noktaları arasındaki ilişki de farklı sonuçlarda etkili olmaktadır. Ayrıca seçilen mahalle mescitlerinde özel olarak yer alan kubbeye geçiş elemanlarından tromplar, içbükey yüzeyinden dolayı geç süreli erken yansımaların gelmesinde rol oynamıştır.

Bütün eylemlerde Hoca Hasan Mescidi' nin çınlama süreleri Taş Mescit' e göre daha düşük değerler almıştır. Hoca Hasan Mescidi daha büyük hacimli olmasına rağmen, bu durum Taş Mescit' in yutuculuk özelliği az, yansıtıcı yüzey olan kesme taştan, Hoca Hasan Mescidi' nin ise daha yutucu özelliğe sahip tuğla üzeri sıva malzemeden yapılmasından kaynaklanmaktadır. Mescitlerde genel olarak kişi başına düşen hacmin yüksek olması nedeniyle alçak frekanslarda yüksek çınlama süreleri elde edilmiştir. Bu yüzden orta ve yüksek frekanstaki sesler, alçak frekanstaki sesler tarafından daha fazla maskelenecektir.

Hoca Hasan Mescidi' nin Cuma namazı eyleminde mihrap ile minber arasındaki bölgenin minberden gelen erken yansımalar sayesinde, Taş Mescit' in Cuma namazı eyleminde ise merkezdeki aksın, mihraptan gelen erken yansımalar nedeniyle yüksek değerler elde edilmesi; kaynağa yakın konumda bulunan yansıtıcı yüzeyin konuşma anlaşılabilirliği üzerindeki önemli etkisini göstermektedir.

Mihrabın etkisi özellikle Cuma namazı eyleminde görülmektedir. Taş Mescit' in Cuma namazı eylemindeki çınlama süreleri Hoca Hasan Mescidi' ne göre daha yüksektir. Bu durum kaynağın konuşma yönünün mihraba dönük olmasından ve Taş Mescit' in mihrabının kesme taş, Hoca Hasan Mescidi' nin alçı olmasından kaynaklanmaktadır. Mescitlerde minber yan duvara bitişik olduğu için parametre değerlerinde daha homojen bir dağılım gerçekleşmiş ve iki mescit için de minber çevresindeki alanda benzer sonuçlar görülmüştür.

Konuşma anlaşılabilirliği ve netlik parametreleri açısından Hoca Hasan Mescidi'nde Taş Mescit' e göre daha yüksek değerler elde edilmiştir. Değerlendirilen iki eylem için kaynağa yakın konumda bulunan ve kısa süre içinde güçlü erken yansımalar alan bölgelerde yüksek değerler; kaynaktan daha düşük enerjili direkt ses ve gecikmiş yansımalar alan bölgelerde düşük değerler görülmektedir. Anlaşılabilirlik düzeyi ise Hoca Hasan Mescidi'nde daha yüksek olmakla beraber iki mescitte de iyi seviye elde edilmiştir.

Hoca Hasan Mescidi ve Taş Mescit' in küçük ebatlı olması, arka duvardan ve kubbeden gelen rahatsız edici ekoların oluşmasını engellemiştir. Mescitlerde incelenen eylemlerde rahatsızlık verici ekoların ve odaklanma sorunlarının olmadığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak, her iki mescit için elde edilen parametre değerleri incelendiğinde Hoca Hasan Mescidi' nin Taş Mescit' e göre daha iyi akustik konfor şartlarına sahip olduğu görülmektedir.

Bu çalışma tarihi mahalle mescitlerinin işitsel kültürel miras olarak akustik koşullarının belgelenmesini desteklemek ve devamlılığını sağlamak amacıyla yapılmıştır. Mescitlerde restorasyon çalışması yapılırken, görsel olduğu kadar akustik koşulları olumsuz etkileyecek müdahalelerin engellenmesi, özgün durumuna benzer malzemelerle yenileme çalışmaları yapılması sağlanmalıdır.

Tarihi mahalle mescitlerinde genel olarak kişi başına düşen hacim miktarının fazla olması ve yansıtıcı yüzeylerden oluşması nedeniyle alçak frekans çınlama süreleri yüksek çıkmaktadır. Bunun sonucunda sesler birbirini maskeleyerek anlaşılabilirlik azalmaktadır. Bu nedenle mescitlerin içerisinde yansıtıcı-yutucu yüzey dengesi sağlanmalıdır. Mescitlerde farklı doluluk oranlarında benzer akustik koşullar sağlamak için, zemin kaplamasının yutuculuk değerlerinin, cemaatin yutuculuk değerine yakın olmasına dikkat edilmelidir. Mihrap-minber formu ve buldukları konum akustik performans üzerinde etkili olmaktadır. Namaz eyleminde, mescidin mihrap yüzeylerinin saçıcı olması daha homojen bir dağılım ortaya çıkaracaktır. Minber ise kaynağa yakın konumda bulunmasından dolayı yansıtıcı yüzeylerden oluşmalı, formunda akustik gölge oluşturacak tasarımlardan kaçınılmalıdır. Mahalle mescitlerinin küçük hacimli olması ve ses sistemi kullanılmadan konuşma anlaşılabilirliğinin iyi seviyede olması nedeniyle akustik konforu olumsuz etkilememek için ses sistemi kullanılmaktan kaçınılmalıdır. Yeni mescit tasarımlarında kubbe ve içbükey yüzeyler tercih edilecekse; içbükey yüzeyin merkez noktası, kaynak ve alıcı noktası arasındaki ilişki incelenmeli, odaklama sorununun oluşması engellenmelidir.

Teşekkür

Bu çalışma “Anadolu Selçuklu Dönemi Mahalle Mescitlerinin Akustik Konfor Analizi: Konya Örneği” başlıklı yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

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] Grabar, O. 1983. Symbols and Signs in Islamic Architecture, Architecture and Community: Building in the Islamic World Today, (ed. Renata Holod), Millerton, NY, 25-32.
- [2] Abdou, A. A. 2003. Measurement of acoustical characteristics of mosque in Saudi Arabia. The Journal of the Acoustical Society of America, 113(3), 1505-1517.
- [3] Kayılı, M. 2005. Acoustic Solutions in Classic Ottoman Architecture, FSTC Limited, Manchester.
- [4] Orfali, W. 2007. Room Acoustic and Modern Electro-Acoustic Sound System Design During Constructing and Reconstructing Mosques, Technischen Universität Berlin, Ph.D. Thesis, Berlin.
- [5] Sü Gül, Z., Çalışkan, M., Tavukçuoğlu, A. 2014. Geçmişten Günümüze Süleymaniye Camii Akustiği, Megaron. Yıldız Teknik Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi E-Dergi, 9(3), 201-216.
- [6] Kaygısız, A., 2019. Mimar Sinan Camilerinden Şemsi Ahmet Paşa Camii (Üsküdar) ile T.C. Diyanet İşleri Başkanlığı Tip 3 Camii'nin Akustik Açından Karşılaştırılması. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 133-136, İstanbul.
- [7] Selçuklu Belediyesi, 2017. Hoca Hasan Mescidi. <http://www.selcuklumirasi.com/architecture-detail/hoca-hasan-mescidi> (Erişim Tarihi: 18.05.2020).
- [8] Cantay, T. 1982. XII.-XIII. Yüzyıllarda Anadolu'da Cephe Mimarisinin Gelişmesi. İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yayınlanmamış Doktora Tezi, İstanbul.
- [9] Turan, Ş. 2018. Türk Mimarisinde Kullanılan Kubbeye Geçiş Elemanları; 13.YY. Anadolu Selçuklu Dönemi Konya Mahalle Mescitleri Örneği. Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 65-82, Konya.
- [10] Baş, T. 2008. Anadolu Selçuklu Dönemi Konya Mahalle Mescitlerinin Restorasyon Sorunları. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 8-50, Konya.
- [11] Konyalı, İ. H. 2007. Abideleri ve Kitabeleriyle Konya Tarihi, 129,144s, Konya.
- [12] Vakıflar Genel Müdürlüğü, Hoca Hasan Mescidi-Taş Mescit/Rölöve, Restitüsyon ve Restorasyon Projeleri.
- [13] Tuna, R. 2020. Rumeysa Tuna Fotoğraf Arşivi.
- [14] Selçuklu Belediyesi, 2017. Hacı Ferruh Mescidi. <http://www.selcuklumirasi.com/architecture-detail/haci-ferruh-mescidi>, (Erişim Tarihi: 18.05.2020).
- [15] Ateş, E. G. 2007. Kültürel Mirasımız Olan Yerebatan Sarnıcının Akustik Sorunlarının İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 49s. İstanbul.
- [16] Elkhateeb, A., Adas, A., Attia, M., Balila, Y. 2015. The Acoustics Of Masjids, Why They Differ From The Classical Speech Rooms, The 22nd International Congress on Sound and Vibration, 12-16 Temmuz 2015, Florence, İtalya, 5s.
- [17] Mehta, M., Johnson, J., Rocafort, J. 1999. Architectural Acoustic: Principles and Design, Prentice-Hall, New Jersey, USA.
- [18] Barron, M. 2009. Auditorium Acoustics and Architectural Design, Second Edition, Spon Press, London and New York.
- [19] Long, M. 2006. Architectural Acoustics, Elsevier Academic Press, California, USA, 598-673s.
- [20] ODEON A/S., 2016. ODEON Room Acoustics Software Version 14 Manual.

NiCr Bağ Kaplamaya Sahip Termal Bariyer Kaplama (TBC) Sisteminin Mekanik Alaşım Yöntemi Kullanılarak Üretilen CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) Tozları ile Korozyon Davranışlarının İncelenmesi

Aslıhan ATAR*¹, Yasin ÖZGÜRLÜK¹

¹Bartın Üniversitesi, Mühendislik, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 74100, Bartın, Türkiye

(Alınış / Received: 01.03.2021, Kabul / Accepted: 20.10.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Mekanik Alaşım, CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS), Termal Bariyer Kaplamalar (TBCs), Atmosferik Plazma Sprey (APS) Kaplama, NiCr

Özet: Malzemelerin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi ve çevresel şartlara daha iyi uyum sağlayabilmesi amacıyla geçmişten günümüze birçok alanda tercih edilen Termal bariyer kaplamalar (TBCs) uzay ve havacılık sanayisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. TBC'ler çalışma koşulları esnasında erozyon, sıcak korozyon, oksidasyon ve CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) gibi hasar mekanizmalarına maruz kalmaktadır. Tüm bu hasar mekanizmalarından dolayı TBC sistemlerinde dökülmeler ve bozulmalar meydana gelmektedir. Bu çalışmada, Inconel 718 süper alaşım altlık malzeme üzerine NiCr içeriğine sahip metal tozları bağ kaplama olarak, YSZ (ZrO₂-8wt.%Y₂O₃) içeriğine sahip seramik tozlar ise, üst kaplama olarak altlık üzerine kaplanmıştır. Atmosferik Plazma Sprey (APS) yöntemi kullanılarak üretilen TBC sistemleri üretimlerinin ardından, mekanik alaşım yöntemiyle üretilen CMAS camı yapısı eşliğinde korozyon testlerine tabi tutulmuşlardır. Gerçekleştirilen CMAS testleri öncesi ve sonrasında TBC sistemlerinin mikroyapısal ve mekaniksel özellikleri ileri karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Investigation of Corrosion Behavior of Thermal Barrier Coating (TBC) System with NiCr Bond Coating with CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) Powders Produced Using the Mechanical Alloying Method

Keywords

Mechanical Alloying, CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS), Thermal Barrier Coatings (TBCs), Atmospheric Plasma Spray (APS) Coating, NiCr

Abstract: Thermal barrier coatings (TBCs), which are preferred in many areas from past to present, are widely used in the space and aviation industry in order to improve the surface properties of materials and to better adapt to environmental conditions. TBCs are exposed to erosion, hot corrosion, oxidation and damage mechanisms such as CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) during working conditions. Due to all these damage mechanisms, spills and deteriorations occur in TBC systems. In this study, metal powders with NiCr content were coated on the Inconel 718 superalloy substrate as a bond coating, and ceramic powders with YSZ (ZrO₂-8wt.% Y₂O₃) were coated on the substrate as a top coating. TBC systems produced using the Atmospheric Plasma Spray (APS) method were subjected to corrosion tests after their production, accompanied by the glassy structure of CMAS produced by the mechanical alloying method. Before and after the CMAS tests, the microstructural and mechanical properties of TBC systems were examined using advanced characterization techniques.

1. Giriş

TBC'ler oldukça yüksek sıcaklıkta çalışan motorların gaz türbinlerinde yüksek sıcaklığa maruz kalan bileşenlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [1-4]. TBC'lerin esas amacı gaz türbin motor parçalarının termal izolasyonunu sağlanmanın yanında bu parçaları oksidasyon, sıcak korozyon, aşınma ve

uçuşan küllerin zararlı etkilerinden korumaktır [5-8]. Tipik bir TBC sistemi genel itibariyle termal izolasyonu sağlaması açısından nadir toprak elementleri ile stabil hale getirilmiş seramik bir üst kaplamadan, termal genleşme uyumsuzluğunu en aza indirmek ve seramik üst kaplamanın adezyonunu arttırmak amacıyla kullanılan metalik bir bağ kaplamadan, ve yüksek sıcaklığa dayanıklı Nikel esaslı

*İlgili yazar: ozgurlukyasin@gmail.com

bir süper alaşım altlık malzemeden oluşur. Nikel esaslı altlık malzemelerden en yaygın olarak kullanılanı ise oksidasyon ve korozyona karşı direnci oldukça iyi olan Inconel 718 süper alaşım altlık malzemesidir [9–12]. Metalik bağ kaplama malzemesi olarak da MCrAlY-tip kaplamalar genellikle kara ve havacılık gaz türbinlerinin sıcak bölümlerindeki süper alaşım altlık malzemeleri oksidasyondan ve sıcak korozyondan korumak için kullanılır. Kaplama içeriğindeki M ile genelleştirilmiş olan element ise genellikle nikel veya kobalttır. Krom ve Alüminyum ise, oksidasyon ve sıcak korozyon direncini arttırmak için kaplama içeriğine eklenmiştir. Düşük miktarlarda eklenen Yttrium (Y) elementi de kaplama içerisindeki oksit tabakasının altlık yüzeyine yapışma mukavemetini arttırması için konulmaktadır [13–15]. MCrAlY-tip kaplamalar genel itibariyle Atmosferik Plazma Sprey (APS), Süper Sonik Plazma Sprey (SSPS), Detonation gun (D-gun), Yüksek hızlı oksit yakıt (HVOF) ve Soğuk Gaz Dinamik Sprey (CGDS) gibi termal sprej kaplama yöntemleri kullanılarak üretilmektedir. Seramik üst kaplama malzemelerinin üretilmesinde ise atmosferik plazma sprej yöntemi (APS) ve elektron ışınıyla fiziksel buhar biriktirme yöntemi (EB-PVD) olmak üzere iki tip kaplama yöntemi kullanılmaktadır. APS yöntemi ucuz ve geleneksel bir yöntemdir [16–18]. TBC'lerin üretimlerinde ekonomik açıdan tercih edilmesinden dolayı oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. APS yönteminde kaplama işlemi atmosfere açık olarak ve oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden oluşan kaplama mikro yapısı düşük yoğunluklu, poroziteli ve oldukça gözenekli oluşur. Ayrıca bu yöntemde kaplanacak olan malzeme yüzeye laminer bir şekilde biriktirilir [19].

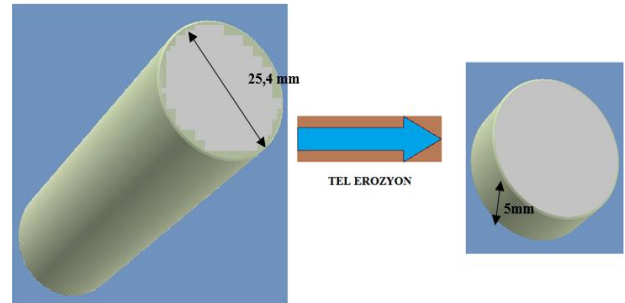
Son yıllarda termal bariyer kaplamalar gaz türbin motorlarında önemli parçalar olmaya başladılar. Çalışma koşullarında TBC'ler bütün sistemlerin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkileyecek hasara uğraticı birçok hasar mekanizmasına maruz kalmaktadır. Dahası, CMAS ismiyle bilinen ve kalsiyum-magnezyum-Alümina Silikatın ergimesi sonucuyla yeni bir hasar tipi olan korozyon türünün üzerine dikkat çekilmeye başlandı [20,21]. CMAS; toz, kaya vb. içerikli partiküllerin bir çevresel birikme formu olup, bu tür partiküller türbinlerin sıcak bölge parçaları gibi uygulamalarda, servis esnasında sıklıkla TBC'ler de hasara sebebiyet vermektedir [22,23]. TBC'ler de yüksek sıcaklıklarda Ca, Mg, Al, Si gibi kanyonların yüzeyde ergiyerek birikmesi sonucunda CMAS etkisi gerçekleşmektedir. CMAS partiküllerinin ve seramik üst kaplamaların etkileşimiyle camsı soda-silikat fazı oluşur ve açık boşluklardan TBC sisteminin içine sızar. TBC'ler de ki CMAS etkisi biriktirme yöntemleriyle yakından alakalıdır. EB-PVD kaplamalar kolonsal mikro yapılarından dolayı CMAS atağına karşı daha savunmasızdır [24,25]. Termal çevrimler sırasında bu faz ile seramik üst kaplama arasında ısıl genleşme farkı sonucu ve uzama toleransının azalmasıyla çatlaklar oluşarak hasar gerçekleşir [25–27]. CMAS ergir ve TBC malzemesi

üzünün ıslatarak açık boşlukların tamamının içine kapiler etki ile sızar. Soğuma sonrası, CMAS katılaştığında penetre olduğu tabaka yüksek modüle erişir. CMAS'ın penetre olduğu bu bölgelerdeki boşluklar dolduğundan uzama toleransını düşürken, termal iletkenlik artmaktadır [28–30].

Bu çalışmanın amacı ise, CMAS camsı yapısına karşı daha dayanıklı yeni nesil TBC sistemlerinin geliştirilmesi olduğu için bu kapsamda, CMAS korozyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu korozyon testleri için ilk olarak CaO, MgO, Al₂O₃ ve SiO₂ tozları ticari olarak elde edilerek, mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Mekanik aktivasyon ile yüzey enerjileri arttırılan CMAS tozları 100 mg'lık peletler haline getirilerek sinterlenmiştir. TBC numunelerinin üzerine hazırlanan peletlenmiş CMAS tozları yerleştirilerek korozyon gerçekleştirilmiştir. Korozyon testleri öncesi ve sonrasında deneylerde kullanılan TBC numunelerinin analiz ve karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilerek, elde edilen sonuçlar, literatür çalışmaları dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada, süper alaşım altlık malzeme (Inconel 718) üzerine NiCr içeriğine sahip metalik tozlar bağ kaplama olarak biriktirilmiştir. APS üretim yöntemi kullanılarak üretilen bağ kaplama katmanının boyutu yaklaşık olarak 100 µm'dir. Üst kaplama olarak ise, %7-8 oranında Y₂O₃ ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) tercih edilmiştir. Bağ kaplama üzerine yine APS yöntemiyle biriktirilen üst kaplamanın da kalınlığı yaklaşık olarak 200 µm'dir.



Şekil 1. Silindirik formdaki altlık malzemenin tel erozyon yöntemiyle disk formuna getirilmesi

2.1. Altlık malzemenin kimyasal bileşimi ve özellikleri

Nikel esaslı süper alaşım Inconel 718 altlık oksidasyona, korozyona, aşınmaya ve erozyona karşı dirençli bir malzemedir. Aynı zamanda bu alaşım çatlaklara karşı da oldukça dayanıklıdır. Bu malzemenin içeriğinde önemli miktarlarda niyobyum, molibden ve az miktarlarda alüminyum bulunmaktadır. Ayrıca bu malzeme, yüksek sürünme mukavemetine sahip olduğu için roket motorları, nükleer reaktörler, gaz türbinleri ve uzay araçlarında kullanımı tercih edilmektedir. Şekil 1'de gösterildiği

gibi uzun silindirik çubuklar şeklinde üretilmektedirler. Uzun çubuklar olarak satın alınan Inconel 718 malzemeler tel erozyon yardımıyla 5'er mm' lik kalınlıklarda kesilerek deney düzeneği için hazır hale getirilmektedir.

2.2. Bağ Kaplamanın Üretilmesi

APS yöntemiyle bağ kaplama üretim işlemine başlanmadan önce, tel erozyonla kesilen altlık malzemeler yüzeylerinin pürüzlendirilmesi ve temizlenmesi için kumlama işlemine tabi tutulmuştur. Kumlama işlemi yaklaşık olarak 10 cm' lik bir mesafede ve 60-80°'lik açı yapılarak 1,5-3 bar basınç aralığında 50-65 mesh boyut aralığında Al₂O₃ tozları vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu işlemin ardından tüm altlık malzemeler ultrasonik temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra ise, -53 +20 µm boyut aralığında NiCr tozu vasıtasıyla bağ kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bağ kaplama işlemi özellikleri Tablo 1'te ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 1. Kaplama proseslerinde kullanılan kaplama sistem ve toz malzeme özellikleri

| Kaplama türü | Sprey tabancası | | Toz Malzeme Özellikleri | |
|--------------|-----------------|-------|-------------------------|-----------------|
| | Yöntem | Firma | Toz cinsi | Parçacık boyutu |
| Bağ kaplama | APS | GTV | NiCr | -53 +20 µm |
| Üst kaplama | APS | GTV | YSZ | -45+20 µm |

Tablo 2'te APS yöntemiyle bağ kaplama parametreleri ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 2. APS yöntemiyle bağ kaplama işlemindeki parametreler

| Kaplama | Ark akımı | H ₂ akış oranı | Ar akış oranı | Toz besleme oranı | Sprey uzaklığı |
|---------|-----------|---------------------------|---------------|-------------------|----------------|
| NiCr | 500 A | 15 slpm | 80 slpm | 25 g/min | 80 mm |

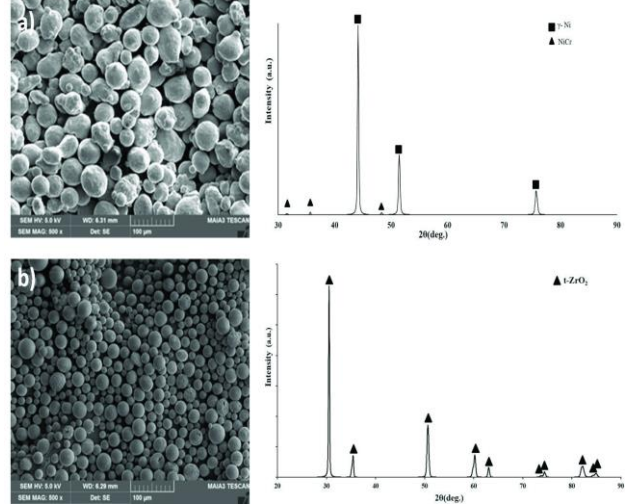
2.3. Termal Bariyer Kaplamalara Üst Kaplamanın Uygulanması

Bu deneysel çalışmada seramik üst kaplama yöntemi olarak APS yöntemi tercih edilerek yaklaşık olarak 200 µm kalınlığında yitria ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) içerikli seramik üst kaplama biriktirilmesi yapılmıştır. Kaplama üretiminde kullanılan kaplama parametreleri aşağıdaki Tablo 3'de verilmektedir.

Tablo 3. Üst Kaplamaların üretiminde kullanılan kaplama parametreleri

| Kaplama | Ark akımı | H ₂ akış oranı | Ar akış oranı | Toz besleme oranı | Sprey uzaklığı |
|---------|-----------|---------------------------|---------------|-------------------|----------------|
| YSZ | 630 A | 20 slpm | 90 slpm | 25 g/min | 90 mm |

Bağ kaplama ve üst kaplama üretiminde kullanılan tozların SEM görüntüleri ve faz analizleri ise Şekil 2' de verilmiştir. NiCr tozları küresel bir şekle sahiptir ve γ-Ni ve NiCr fazlarından oluşur. Benzer şekilde, YSZ tozları küresel biçime sahiptir, ancak sadece t-ZrO₂'dan oluşurlar.



Şekil 2. a) NiCr tozları ve XRD analizi, b) YSZ tozları ve XRD analizi

2.4. CMAS korozyon tozunun hazırlanışı

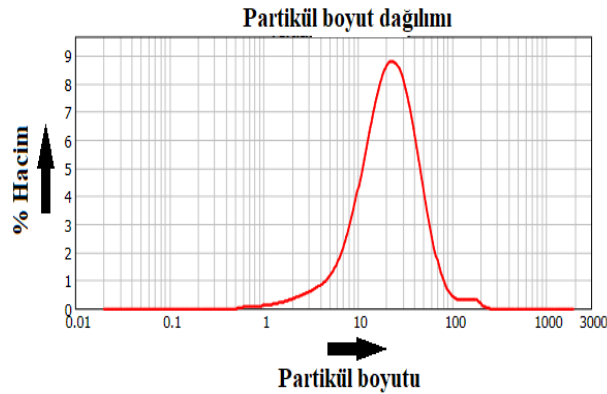
CMAS etkisine sebep olan bileşimlerin kabul gören net bir ergime noktası olmadığı için bu etkiyi yok etme de net bir çözüm yoktur. Bu çalışmanın amacı ise, CMAS camı yapısına karşı daha dayanıklı yeni nesil TBC sistemlerinin geliştirilmesidir. Bu araştırmanın amacına ulaşmak için CMAS cam kimyasının ve temas hasarını direncinin anlaşılması gerekmektedir. Artan servis sıcaklığına bağlı olarak, çoğu durumda termal olarak aktifleşen bir işlem olan malzemelerin çevresel bozulmasının şiddetinin artması beklenmektedir. Bu kapsamda CMAS korozyon tozlarının hazırlanması için %99 saflıkta ticari olarak elde edilen %30 CaO, %5 MgO, %16 Al₂O₃ ve %49 SiO₂ tozları tartılarak karıştırılmıştır. El yardımıyla kabaca karıştırılan tozların tamamen homojen olmasını sağlamak için metalurji ve malzeme mühendisliği bölümündeki manyetik karıştırıcı içerisine saf su ile birlikte konularak yaklaşık 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcıda karıştırılan tozlar daha sonra saf suyun buharlaşması için 120°C'lik etüv fırın içerisine konulmuştur. Yaklaşık olarak 72 saat suyun tamamen buharlaşması için etüv içerisinde bekletilmiştir. Kuru hale gelen homojen toz karışımlarının boyutlarının küçültülmesi ve mekanik olarak aralarında alaşım yapması için toplamda 2 saat 30'ar dakikalık 4 çevrim boyunca 500 rpm dönüş hızında FRITSCH markalı bilyalı değirmende öğütülmüştür. 30'ar dakikalık toplamda 2 saatlik mekanik alaşım işlemine tabii tutulan CMAS toz karışımlarının mekanik aktivasyon öncesinde ve sonrasında SEM (Tescan MIAI3 XMU), XRD (Rigaku SmartLabTM), EDS (Oxford, Xmax 50), partikül boyut

dağılımı (Malvern Mastersizer 3000) ve TGA/DTA (Hitachi STA 7300) analizleri gerçekleştirilmiştir.

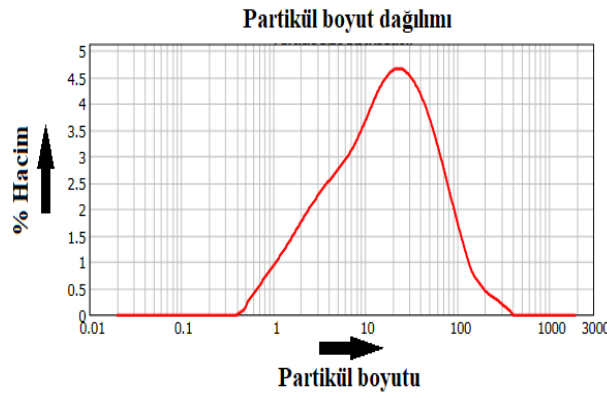
3. Bulgular

3.1. CMAS korozyon tozlarının partikül boyut dağılımı analizi

Mekanik aktivasyon işleminden önce ve sonra partiküllerin boyut dağılımı analizi gerçekleştirilmiştir. Analizlerin sonucuna göre mekanik aktivasyon işleminden önce karışım içerisindeki en küçük partikülün boyutu 7,60 µm, en büyük partikülün boyutu 49,961 µm ve ortalama boyut dağılımı ise yaklaşık olarak 21,535 µm olarak ölçülmüştür. Mekanik aktivasyon işleminden sonra ise en küçük partikülün boyutu 2,239 µm, en büyük partikülün boyutu 73,073 µm ve ortalama boyut dağılımı ise 16,505 µm olarak analiz edilmiştir. Şekil 3'de ve Şekil 4'te ise, yapılan analiz sonuçları gösterilmiştir. Mekanik aktivasyon işlemi sonrasında ortalama boyut dağılımında ve en küçük partikül boyutunda düşüş görülürken en büyük partikül boyutunda ise bazı tanelerin birbirine bağlanmasından dolayı artış görülmüştür. Bu işlemin gerçekleştirilme amacı CMAS camısı yapısının oluşmasına katışı sağlamaktır.



Şekil 3. CMAS toz karışımının mekanik aktivasyondan önceki partikül boyut dağılımı analizi



Şekil 4. 2 saat süreyle mekanik aktivasyon uygulanan CMAS toz karışımının partikül boyut dağılımı analizi

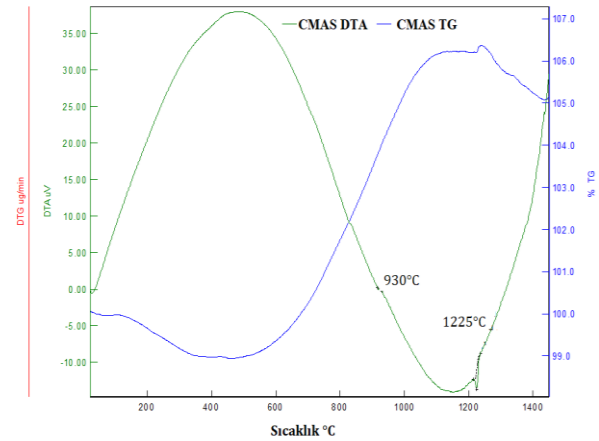
3.2. CMAS korozyon tozlarının TGA/DTA analizleri

CMAS korozyon tozları hassas terazi ile tartılarak yaklaşık 100 mg'lık peletler oluşturmak için 150 Mpa basınç altında preslenmişlerdir. Preslenen tozlar 1200°C sıcaklık altında atmosfere açık koşullarda 2 saat boyunca sinterleme işlemine tabii tutulmuşlardır. Pelet haline getirilen ve sinterlenen CMAS tozlarının makro görüntüleri Şekil 5' de verilmiştir.



Şekil 5. Pelet haline getirilen CMAS tozlarının görüntüsü a) Sinterleme öncesi b) Sinterleme sonrası üst, c) Sinterleme sonrası alt elde edilen görüntü

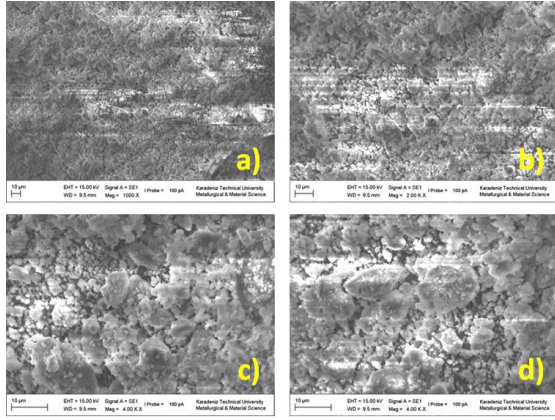
Sinterleme işleminin ardından ise, CMAS peletlerinin ergime ve camısı geçiş sıcaklığının belirlenmesi için TGA/DTA analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, CMAS korozyon peletlerinin camısı geçiş sıcaklığının yaklaşık 930°C iken ergime sıcaklığının ise yaklaşık 1225°C olduğu tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen analiz sonuçları Şekil 6' da gösterilmektedir.



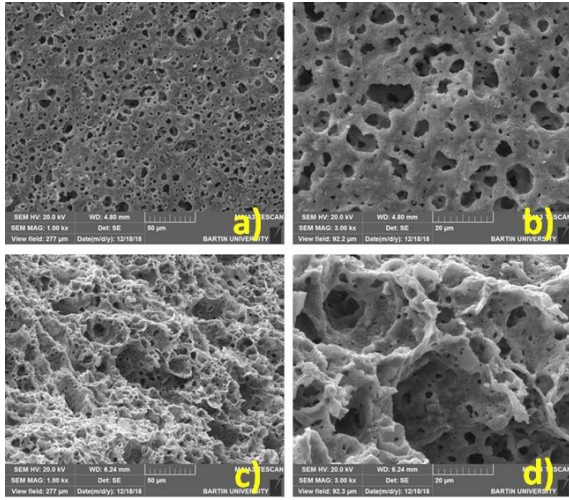
Şekil 6. CMAS korozyon tozlarının TGA/DTA analiz sonuçları

3.3. CMAS korozyon tozlarının SEM görüntüleri

Mekanik aktivasyon işlemine tabii tutulan CMAS tozlarının sinterleme işlemine tabii tutulmadan önce ve sonra SEM görüntüleri alınmıştır. Farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri Şekil 7'de ve Şekil 8'de verilmiştir. Sinterleme yapılmadan önce tamamen birbirinden ayrı ve bağımsız olarak görünen CMAS tozları, sinterleme sonrasında birbirine bağlandığı görülmektedir. Tozların aralarındaki boşlukların kapandığı ve toz tanelerinin boyun vererek birbirine tutunduğu şekillerden açık bir şekilde görülmektedir. Sinterleme işleminin ardından korozyon tozlarının yoğunluğunun arttığı da düşünülmektedir.



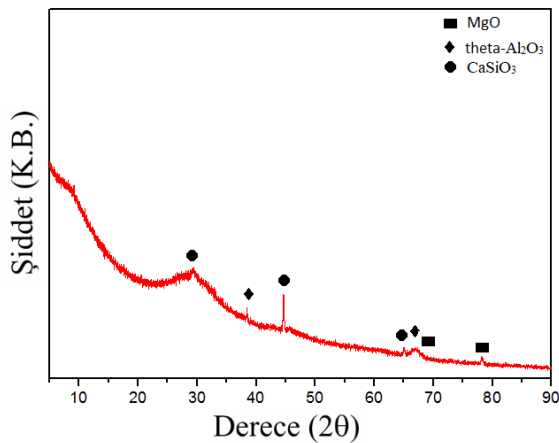
Şekil 7. Mekanik aktivasyon işlemine tabii tutulan CMAS tozlarının SEM görüntüsü



Şekil 8. Mekanik aktivasyon sonrası peletlenerek 1200 °C de sinterlenen CMAS tozlarının SEM görüntüsü

3.4. Mekanik aktivasyon işlemine tabii tutulan CMAS korozyon tozlarının XRD analizi

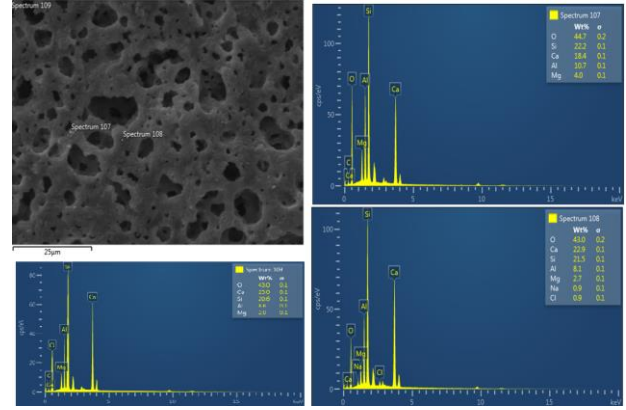
Bu işlem sürecinin ardından elde edilen toz numuneden alınan XRD sonucu Şekil 9’ da verilmiştir. Alınan sonuca göre yapı içerisinde bulunan tozlardan CaO ve SiO₂ CaSiO₃’e dönüşürken theta-Al₂O₃ ve MgO fazlarına rastlanmıştır. Ayrıca camsı yapının XRD analizinden açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 9. Mekanik alaşımlama işleminin ardından CMAS tozlarından elde edilen XRD sonuçları

3.5. CMAS korozyon tozlarının EDS analizi

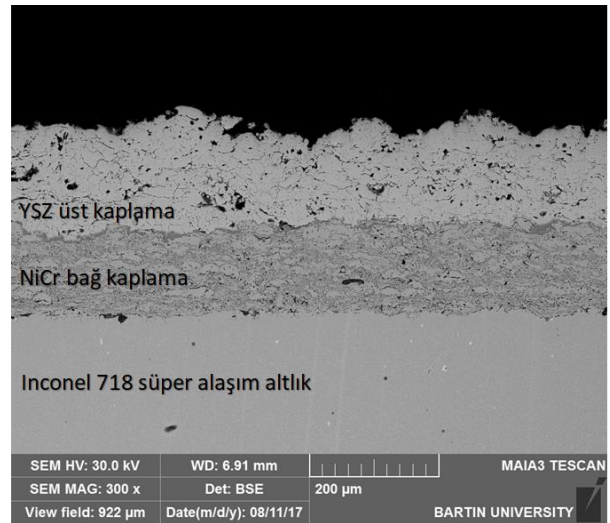
CMAS korozyon tozlarından elde edilen veriler Şekil 10’da verilmiştir. Yapılan nokta analizi ve alan analizlerinden tozların yapılarında değişiklik olduğu görülmüştür. Dahası EDS analizleri XRD analizleriyle desteklendiğinde faz yapılarının değiştiği görülmüştür.



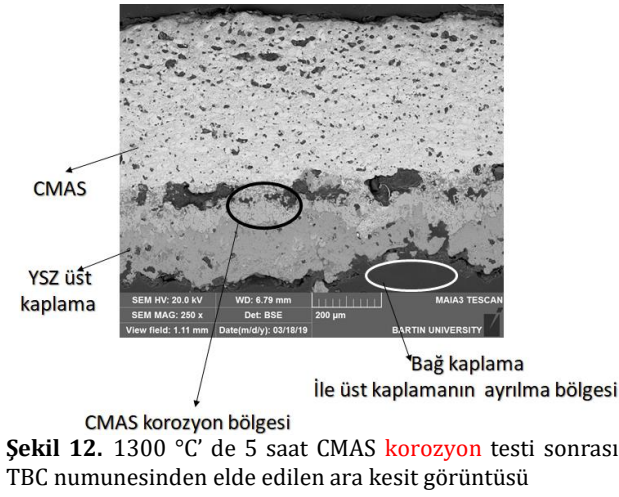
Şekil 10. Sinterleme sonrası CMAS tozlarından elde edilen EDS analizi sonuçları

3.6. CMAS korozyon testleri öncesinde ve sonrasında TBC numunelerinden alınan SEM ve elementel haritalama analizleri

CMAS korozyon tozları TBC numunelerinin üst yüzeyine koyularak yaklaşık olarak 1300°C’de 5 saatlik süre ile fırına verilmiştir. CMAS korozyon testinden önce elde edilen SEM ara yüzey görüntüsü Şekil 11’de verilmiştir. CMAS korozyon testinden sonra elde edilen SEM ara yüzey görüntüsü ise, Şekil 12’ de verilmiştir. Korozyon testinden sonra kaplama ara yüzeyinden belirgin bir şekilde ayrılma başlangıçlarının olduğu görülmektedir. Elementel dağılımı belirlemek için gerçekleştirilen korozyon testi öncesi gerçekleştirilen haritalama analizi Şekil 13’te, korozyon testi sonrası gerçekleştirilen haritalama analizi ise Şekil 14’te verilmiştir.

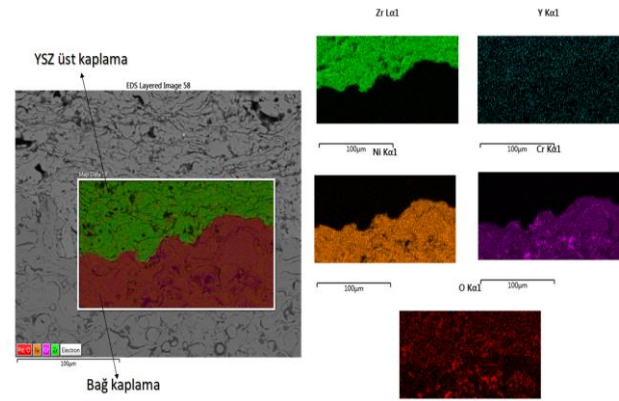


Şekil 11. TBC numunesine ait CMAS korozyon testi öncesi kesit görüntüsü

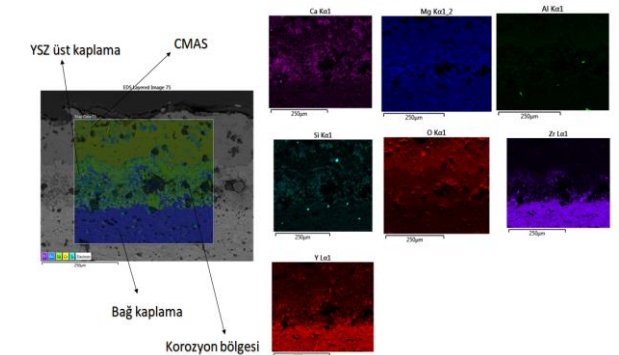


Şekil 12. 1300 °C' de 5 saat CMAS korozyon testi sonrası TBC numunesinden elde edilen ara kesit görüntüsü

Bu sonuçlara bakıldığında CMAS korozyonu için hazırlanmış olan toz karışımları ergiyerek TBC numunesinin üst yüzeyinde bulunan YSZ içerikli seramik üst kaplama ile reaksiyon oluşturmuş ve alt kısımlara doğru kaplama yüzeyindeki boşluklardan içeri sızmıştır.



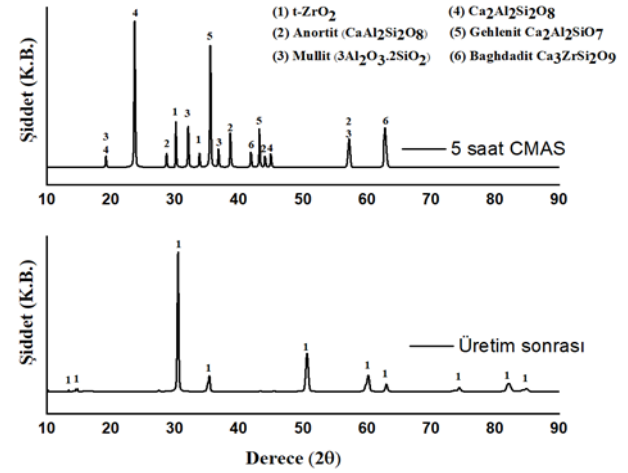
Şekil 13. TBC numunesine ait CMAS korozyon testi öncesi elementel haritalama analizi görüntüsü



Şekil 14. 1300 °C' de 5 saat CMAS testi sonrası TBC numunesinden elde edilen ara elementel haritalama analizi görüntüsü

CMAS korozyon testleri öncesinde ve sonrasında gerçekleştirilmiş olan XRD analizlerinin sonuçları Şekil 15' te verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, CMAS korozyon testi öncesinde tamamen tetragonal fazda stabil olan TBC sisteminde, CMAS korozyon testi

sonrasında anortit, mullit, Ca₂Al₂Si₂O₈, gehlenit ve bagdadit fazları görülmüştür [31,32].



Şekil 15. CMAS testi öncesi ve sonrasında TBC numunesinden elde edilen XRD analizi

4. Tartışma ve Sonuç

Uçak motorlarının verimliliğini arttırmak ve yakıt tüketimini azaltmak için türbinlerin çalışma sıcaklığını arttırmaya yönelik birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Schulz ve Braue [33] laboratuvar ortamında %33,2 CaO, %6,5 MgO, %11,8 Al₂O₃ ve %48,5 SiO₂ içeren yapay CMAS korozyon tozu ve İzlanda volkanik külü etkisi altında 1260 °C'de, farklı nadir toprak elementlerini içeren TBC numuneleri üzerinde meydana gelen hasar mekanizmasını incelemişlerdir. 2 saat boyunca devam eden testlerde incelenen tüm zirkonyum esaslı kaplamaların kolonsal boşlukları ergimiş tortular tarafından doldurulurken zirkonatlarla tam olarak tıkanmayı önleyen kristalli reaksiyon ürünleri oluşturmuştur. Benzer etkiler bizim çalışmamızda da görülmüştür. Mercer ve diğerleri [34] CMAS'ın nüfuz ettiği tabakaların özelliklerini incelemiş ve TBC'lerin bozulmalarının yüzeye bağlantılı olan dikey çatlaklar tarafından başladığını, ergimiş CMAS'ın sistem içerisine tamamen sızdığını ve TBC'ler de ki dökülmelerin ani soğumalardan meydana geldiğini anlamışlardır. Sistem soğuduktan sonra, CMAS katılarak düzlem içinde sert bir tabaka meydana getirmiştir. Bu nedenle yüzeye yakın bu bölgelerde büyük çekme gerilmeleri meydana gelmiştir. Çekme gerilmeleri ise yüzeye paralel uzanan dökülmelerde açığa çıkmıştır. Dökülmelerin oluşturduğu çatlaklar ise, CMAS'ın ergime sıcaklığının üzerindeki koşullarda tekrar CMAS eriyiği tarafından doldurulmuştur. Bu çalışmada, Inconel 718 süper alaşım altlık malzeme üzerine APS yöntemi kullanılarak NiCr bağ ve YSZ üst kaplamaların üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen TBC numunelerinin CMAS testlerinin gerçekleştirilebilmesi için laboratuvar ortamında içeriği CaO, MgO, Al₂O₃ ve SiO₂ olan tozlar farklı oranlarda karıştırılarak mekanik alaşım işlemine tabi tutulmuştur. CMAS camı yapısı oluşturularak

TBC numunelerine tatbik edilmiştir. Elde edilen sonuçlar maddeler halinde aşağıda sıralanmıştır.

- Geleneksel TBC üretim yöntemlerinden olan APS yöntemi TBC numunelerinin üretiminde başarılı bir şekilde uygulanarak YSZ üst kaplamaya ve NiCr bağ kaplamaya sahip numuneler üretilmiştir.
- Korozyon testi öncesinde TBC numunelerinde APS yönteminin karakteristik özelliği olan laminer yapı görülmektedir.
- 5 saatlik 1300 °C' de gerçekleştirilen CMAS deneyi neticesinde TBC numunesi tamamen termo-mekanik bir hasara uğramış bağ kaplama ve üst kaplama birbirinden ayrılmıştır.
- CMAS korozyon tozları TBC numunesinin üst kaplaması olan YSZ ile reaksiyona girerek üst yüzeyde sinterlenmiş ve gerilmeye sebep olmuştur. Gerçekleştirilen elementel haritalama analizleri CMAS korozyon tozlarının üst kaplama ile etkileşimde olduğu göstermektedir.
- CMAS korozyon testi için kullanılan 1 mg'lık peletler reaksiyonun oluşması için oldukça yeterli bir miktardır.
- CMAS korozyon tozları, APS yöntemindeki laminer ve boşluklu yapıdaki boşlukların arasına sızarak sistemin faz yapısında değişikliğe neden olmuş, tetragonal fazda stabil olan üst kaplamada anortit, mullit, Ca₂Al₂Si₂O₈, gehlenit ve bagdadit fazları TBC'lerin yalıtım özelliklerini ve genim toleransını azaltarak oldukça ciddi hasara sebep olmuştur.

Teşekkür

Bu araştırma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından (TÜBİTAK) 1919B011803507 başvuru numaralı, 2209-A proje kodu ile mali olarak 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] Wu, J., bo Guo, H., zhi Gao, Y., kai Gong, S. 2011. Microstructure and thermo-physical properties of yttria stabilized zirconia coatings with CMAS deposits. Journal of the European Ceramic Society, 31, 1881-1888.
- [2] Gok, M. G., Goller, G. 2017. Microstructural characterization of GZ/CYSZ thermal barrier

coatings after thermal shock and CMAS+hot corrosion test. Journal of the European Ceramic Society, 37, 2501-2508.

- [3] Peng, H., Wang, L., Guo, L., Miao, W., Guo, H. Gong, S. 2012. Degradation of EB-PVD thermal barrier coatings caused by CMAS deposits. Progress in Natural Science: Materials International, 22, 461-467.
- [4] Karaoglanli, A. C., Altuncu, E., Ozdemir, I., Turk, A. Ustel, F. 2011. Structure and durability evaluation of YSZ+Al₂O₃ composite TBCs with APS and HVOF bond coats under thermal cycling conditions. Surface and Coatings Technology, 205, 369-373.
- [5] Daroonparvar, M. Yajid, M. A. M., Yusof, N. M., Bakhsheshi-Rad, H. R., Hamzah, E., Nazoktabar, M. 2014. Investigation of three steps of hot corrosion process in Y₂O₃ stabilized ZrO₂ coatings including nano zones. Journal of Rare Earths, 32, 989-1002.
- [6] Yugeswaran, S., Kobayashi, A., Ananthapadmanabhan, P. V. 2012. Initial phase hot corrosion mechanism of gas tunnel type plasma sprayed thermal barrier coatings. Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 177, 536-542.
- [7] Li, S., Liu, Z. G., Ouyang, J. H. 2013. Growth of YbVO₄ crystals evolved from hot corrosion reactions of Yb₂Zr₂O₇ against V₂O₅ and Na₂SO₄ + V₂O₅. Applied Surface Science, 276, 653-659.
- [8] Karaoglanlı, A. C. 2012. Termal bariyer kaplamalarda bağ tabakasının farklı yöntemlerle üretilmesi ve özelliklere etkisi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- [9] Mobarra, R., Jafari, A. H., Karaminezhad, M. 2006. Hot corrosion behavior of MCrAlY coatings on IN738LC. Surface and Coatings Technology, 201, 2202-2207.
- [10] Young, D. 2015. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals.
- [11] Mifune, N., Harada, Y., Doi, T., Yamasaki, R. 2004. Hot-corrosion behavior of graded thermal barrier coatings formed by plasma-spraying process. Journal of Thermal Spray Technology, 13, 561-569.
- [12] Ozgurluk, Y., Doleker, K. M., Ahlatci, H., Ozkan, D. Karaoglanli, A. C. 2018. The microstructural investigation of vermiculite-infiltrated electron beam physical vapor deposition thermal barrier coatings. Open Chemistry, 16, 1106-1110.
- [13] Huang, X. 2008. Functions of Thermal Barrier Coatings.
- [14] Padmavathi, C., Upadhyaya, A., Agrawal, D. 2007.

- Corrosion behavior of microwave-sintered austenitic stainless steel composites. *Scripta Materialia*, 57, 651–654.
- [15] Zhou, X., Zou, B., He, L., Xu, Z., Xu, J., Mu, R., Cao, X. 2015. Hot corrosion behaviour of La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇ thermal barrier coating ceramics exposed to molten calcium magnesium aluminosilicate at different temperatures. *Corrosion Science*, 100, 566–578.
- [16] Levi, C. G., Hutchinson, J. W., Vidal-Sétif, M. H., Johnson, C. A. 2012. Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits. *MRS Bulletin*, 37, 932–941.
- [17] Wang, X., Guo, L., Peng, H., Zheng, L., Guo, H. Gong, S. 2015. Hot-corrosion behavior of a La₂Ce₂O₇/YSZ thermal barrier coating exposed to Na₂SO₄+V₂O₅ or V₂O₅ salt at 900 °C. *Ceramics International*, 41, 6604–6609.
- [18] Xie, D., Xiong, X., Wang, F. 2003. Effect of an Enamel Coating on the Oxidation and Hot Corrosion Behavior of an HVOF-Sprayed Co–Ni–Cr–Al–Y Coating. *Oxidation of Metals*, 59, 503–516.
- [19] Jiang, S. M., Li, H. Q., Ma, J., Xu, C. Z., Gong, J., Sun, C. 2010. High temperature corrosion behaviour of a gradient NiCoCrAlYSi coating II: Oxidation and hot corrosion. *Corrosion Science*, 52, 2316–2322.
- [20] Pulci, G., Tirillò, J., Marra, F., Sarasini, F. Bellucci, A., Valente, T., Bartuli, C. 2015. High temperature oxidation of MCrAlY coatings modified by Al₂O₃ PVD overlay. *Surface and Coatings Technology*, 268, 198–204.
- [21] Ahlborg, N. L., Zhu, D. 2013. Calcium-magnesium aluminosilicate (CMAS) reactions and degradation mechanisms of advanced environmental barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 237, 79–87.
- [22] Gavendová, P., Čížek, J., Čupera, J., Hasegawa, M., Dlouhý, I. 2016. Microstructure Modification of CGDS and HVOF Sprayed CoNiCrAlY Bond Coat Remelted by Electron Beam. *Procedia Materials Science*, 12, 89–94.
- [23] Bonadei, A., Marrocco, T. 2014. Cold sprayed MCrAlY+X coating for gas turbine blades and vanes. *Surface and Coatings Technology*, 242, 200–206.
- [24] Saruhan, B., Schulz, U., Bartsch, M. 2007. Developments in processing of ceramic top coats of EB-PVD thermal barrier coatings. *Key Engineering Materials*, 137–146.
- [25] Smialek, J. L. 1991. The Chemistry of Saudi Arabian Sand: A Deposition Problem on Helicopter Turbine Airfoils.
- [26] Krämer, S., Yang, J., Levi, C.G. 2008. Infiltration-inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts. *Journal of the American Ceramic Society*, 91, 576–583.
- [27] Krämer, S., Faulhaber, S., Chambers, M., Clarke, D. R., Levi, C. G., Hutchinson, J. W., Evans, A. G. 2008. Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration. *Materials Science and Engineering A*, 490, 26–35.
- [28] Li, L., Hitchman, N., Knapp, J. 2010. Failure of thermal barrier coatings subjected to CMAS attack. *Journal of Thermal Spray Technology*, Springer, 148–155.
- [29] Guo, L., Yan, Z., Yu, Y. Yang, J., Li, M. 2019. CMAS resistance characteristics of LaPO₄/YSZ thermal barrier coatings at 1250°C–1350°C. *Corrosion Science*, 154, 111–122.
- [30] Stott, F. H., De Wet, D. J., Taylor, R. 1994. Degradation of Thermal-Barrier Coatings at Very High Temperatures. *MRS Bulletin*, 19, 46–49.
- [31] Ozgurluk, Y., Karaoglanli, A. C., Ahlatci, H. (2021). Comparison of calcium–magnesium–alumina–silicate (CMAS) resistance behavior of produced with electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) method YSZ and Gd₂Zr₂O₇/YSZ thermal barrier coatings systems. *Vacuum*, 110576.
- [32] Ozgurluk, Y., Doleker, K. M., Ahlatci, H., Karaoglanli, A. C. (2021). Investigation of calcium–magnesium–alumino–silicate (CMAS) resistance and hot corrosion behavior of YSZ and La₂Zr₂O₇/YSZ thermal barrier coatings (TBCs) produced with CGDS method. *Surface and Coatings Technology*, 411, 126969.
- [33] Schulz, U., Braue, W. 2013. Degradation of La₂Zr₂O₇ and other novel EB-PVD thermal barrier coatings by CMAS (CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂) and volcanic ash deposits. *Surface and Coatings Technology*, 235, 165–173.
- [34] Mercer, C. Faulhaber S., Evans, A. G. Darolia, R. A. 2005. delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) infiltration. *Acta Materialia*, 53, 1029–1039.

İMobileNet CNN Yaklaşımları ve Özellik Seçme Yöntemleri Kullanarak Araç Türlerini Sınıflandırma

Gürkan DOĞAN¹, Burhan ERGEN²

¹Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, 62000, Tunceli, Türkiye

²Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, 23000, Elazığ, Türkiye

(Alınış / Received: 02.03.2021, Kabul / Accepted: 30.09.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Derin öğrenme,
Özellik çıkarma,
Özellik seçme,
Sınıflandırma,
Araç Türleri

Özet: Günümüzde, trafik hayatında seyreden araç yoğunluğu ciddi boyutlara ulaşmıştır. Bu nedenle, mevcut ulaşım ağlarının kullanım kapasitesi maksimum seviyelere çıkmakta ve trafik sıkışıklığına yol açmaktadır. Akıllı Ulaşım Sistemlerinin bir çözümü olan Görsel Trafik Gözetleme Sistemleri trafik sıkışıklığını azaltmak için kullanılan alternatif yöntemlerden biridir. Görsel Trafik Gözetleme Sisteminin temel görevlerinden biri; video veya görüntülerden algılanan araç türlerini doğru bir şekilde sınıflandırmaktır. Bu çalışma, Görsel Trafik Gözetleme Sisteminin araç türlerini sınıflandırma doğruluğunu arttıracak yeni yöntemler sunmayı amaçlamaktadır. Çoğu görüntü sınıflandırma doğruluğunu arttıran çalışmalarda geleneksel yöntemler kullanılırken bu çalışmada günümüzde trend olan mobil evrişimli sinir ağları (MCNN) iki farklı yaklaşımla ele alınmaktadır. İlk olarak, MobileNetv1 ve MobileNetv2 modelleri optimize edilerek İMobileNetv1 ve İMobileNetv2 yaklaşımları önerildi. İkinci olarak, bu önerilen MCNN yaklaşımları sadece özellik çıkarıcı olarak kullanıldığı ve elde edilen özelliklerin birleştirilmesi, seçilmesi ve sınıflandırılması gibi yöntemlerin birlikte kullanıldığı bir yaklaşım önerildi. Önerilen yaklaşımlarla yapılan sınıflandırma sonucunda, %85,05 oranında çok yüksek bir sınıflandırma başarısı elde edilmiştir.

Classification of Vehicle Types Using İMobileNet CNN Approaches and Feature Selection Methods

Keywords

Deep learning,
Feature extraction,
Feature selection,
Classification,
Vehicle Types

Abstract: Nowadays, the density of vehicles in traffic life has reached serious levels. Therefore, the utilization capacity of existing transportation networks increases to maximum levels and leads to traffic congestion. Visual Traffic Surveillance Systems, a solution of Intelligent Transportation Systems, is one of the alternative method used to reduce traffic congestion. One of the main tasks of the Visual Traffic Surveillance System is to correctly classify the types of vehicles detected from video or images. This study aims to present new methods that will improve the accuracy of the visual Traffic Surveillance System in classifying vehicle types. While traditional methods are used in most studies that increase image classification accuracy, today's trend mobile convolutional neural networks (MCNN) are considered with two different approaches in this study. Firstly, the MobileNetv1 and MobileNetv2 models were optimized and the İMobileNetv1 and İMobileNetv2 approaches were proposed. Second, the proposed MCNN approaches were used only as feature extractors. An approach that uses methods such as combining, selecting, and classifying the features obtained from these approaches was proposed. As a result of the classification made with the proposed approaches, a very high classification success rate of 85.05% has been achieved.

1. Giriş

Son yıllarda, toplumların sosyal ve ekonomik refahlarının artması ve otomotiv endüstrisinin devasa

boyutlara ulaşması ile birlikte ulaşım sistemleri ciddi manada etkilenmiştir. Otomotiv endüstrisindeki bu ivmelenme ile birlikte Uluslararası Motorlu Araç Üreticileri Örgütü 'nün yeni araç tescili veya satışı

*İlgili yazar : gurkandogan@munzur.edu.tr

raporlarına göre 2005 ve 2019 arasında trafiğe yeni kayıt yapılan motorlu araç sayısı yaklaşık olarak 1.2 milyar adettir [1]. Araç sayısının bu boyutlara ulaşması; mevcut ulaşım ağlarının kullanım kapasitesini maksimum seviyeye çıkarmakta ve birçok ülkede trafik sıkışıklığına neden olmaktadır [2]. Bununla birlikte, yeni karayolları veya şeritler inşa etmek, sınırlı alan ve yüksek maliyet nedeniyle çoğu zaman uygun bir seçenek değildir. Örneğin, Los Angeles şehrinde yüksek kapasiteli araç şeridi inşa etmenin maliyeti şerit ve mil başına 750 bin \$ 'a kadar çıkmaktadır [3].

Görsel Trafik Gözetleme Sistemlerini kullanmak trafik sıkışıklıklarını azaltmak için etkili bir alternatif yöntemdir. Bu sistemler araç sayısı, türleri ve araç hızı gibi trafik verilerini toplamak için kullanılan Akıllı Ulaşım Sistemlerinin (ITS) ayrılmaz bir bileşenidir. Trafik gözetleme sistemleri ile toplanan verilere dayanarak, karayolu sistemlerini daha verimli kullanmak, gelecekteki ulaşım ihtiyaçlarını tahmin etmek ve ulaşım güvenliğini iyileştirmek için trafik analizi gerçekleştirilebilir [4]. Birçok ülkedeki ulaştırmadan sorumlu yetkililer tarafından trafik gözetleme sistemlerini geliştirmek, yerleştirmek ve sürdürmek için büyük miktarda para harcamaktadır [5].

Bir trafik gözetleme sisteminin temel görevlerinden biri araç sınıflandırmaktır. Farklı araç türlerinin doğru sınıflandırılması, etkili trafik operasyonu ve ulaşım planlaması için çok önemlidir. Örneğin, karayolu üzerindeki büyük kamyonların sayısı ile ilgili bilgiler, karayolunun kapasitesini tahmin etmek ve karayolu bakım çalışmalarını planlamak için kullanılabilir. Karayolu şeritlerinin geometrik tasarımı da ilgili şeridi sıklıkla kullanan araç türlerine göre yapılmaktadır [6].

Araç türlerinin sınıflandırılması bahsedildiği gibi büyük bir önem arz ettiği için bu çalışmanın ilham kaynağını oluşturmaktadır. Bu çalışmada, trafik gözetleme sisteminin temel özelliklerinden biri olan araç türlerini sınıflandırma işlevi ele alınmış olup mevcut sınıflandırma yöntemlerinin başarısından daha yüksek bir sınıflandırma başarısı elde edilmesine odaklanmıştır.

Bu doğrultuda, araç türlerini sınıflandırmak için geleneksel makine öğrenmesi teknikleriyle, derin öğrenmeye dayalı teknikler kıyaslandığında derin öğrenmeye dayalı teknikler büyük ilerlemeler sağlamıştır. Özellikle araç takibini tanımlama, öznitelik çıkarma ve tespit etme görevlerinde çok iyi bir performansa sahiptir [7]-[9].

Diğer taraftan, mobil cihazların günlük yaşamda artan kullanımını ve çeşitli alanlardaki derin öğrenme tekniklerinin başarıyla uygulanması ve düşük kaynak tüketimi gerektirmesi araştırmacıları, mobil cihazlarda derin öğrenme yöntemlerini kullanmaya

teşvik etmektedir [10]. MobileNet[11] (diğer adıyla MobileNetv1) ve MobileNetv2[12] temel olarak akıllı telefon veya düşük kaynak tüketimi gerektiren cihazlarda kullanılmaktadır [13].

Bunun yanı sıra, bir evrişimsel ağı sıfırdan eğitmek için kapsamlı hesaplama gücüne, bellek miktarına ve büyük veri kümelerine ihtiyaç vardır. Küçük bir veri kümesine sahip bir ağı eğitilmesi genellikle aşırı öğrenme problemlerine yol açar. Transfer öğrenme, bu problem için en iyi çözümlerden birisidir.

Araç türlerini sınıflandırma problemi birçok araştırmacının ilgi odağında yer almıştır. Bu problemi ele alan çalışmaların büyük bir kısmında geleneksel yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemlerde, farklı algoritmalar kullanılarak araç görüntüsünden arka plan ve diğer özelliklerin çıkarılmasıyla sadece belirli görevler için çözümler önerilmiştir. Lee ve ark. [14], HOG ve SVM teknikleriyle, Manzoor ve Morgan [15], Ölçekle Değişmeyen Öznitelik Dönüşümü (SIFT) tekniğini öznitelik çıkarmak için kullanmıştır ve SVM tabanlı bir sınıflandırma modeli önermiştir. Bu sınıflandırma tekniği, [16], [17] 'de kenar öznitelikleri ile, [18] 'da ise, Haar ve Gabor öznitelikleri kullanılarak araçların tespiti yapılmıştır. Zhang [19], PHOG ve Gabor Transform öznitelik tanımlama yöntemlerini birleştirmiştir ve araç tipini tanımak için kademeli (cascade) sınıflandırıcı şemasını önermiştir. Psyllos [20], araç üreticisi ve modeli tanımak (VMRR) için bir model önerilmiştir. Öznitelik çıkarmak için SIFT kullanılırken sınıflandırma için Olasılıksal Sinir Ağı (PNN) kullanılmıştır.

Manuel öznitelik çıkarmayı kullanan geleneksel yöntemlerin aksine, Evrişimli Sinir Ağı (CNN), sadece belirli bir görevin çözümü için değil, birden çok görevler için genelleştirilen çözümler sunar ve öznitelik çıkarmayı otomatik olarak yapar [21]. Araçları türlerine göre sınıflandıran çalışmalardan [22]'de CNN temelli derin sinir ağı, SIFT ve SVM teknikleri birlikte kullanılmıştır. Kafai [23], araçların arka görüntülerinden öznitelikler çıkararak Bayes ağları ile sınıflandırma yaparken Zhang ve ark. [24], vektör nicemeleme temsiline yeniden yapılandırma hatasının araç türü sınıflandırması için kullanıldığı bir çerçeve önermektedir. Liu [25], araç türünü doğru bir şekilde sınıflandırmak için topluluk derin öğrenmeye dayalı bir görüntü sınıflandırma yöntemi önerilmiştir.

Öte taraftan, düşük güçlü cihazlarda çalışan MobileNetv1 ve MobileNetv2 CNN modellerini kullanarak yapılan araç türü sınıflandırma çalışması bilinmemekle birlikte bu CNN modelleri farklı çalışmalarda kullanılmıştır. Rabano ve ark. [26], atıkların sınıflandırılması için MobileNetv1 yöntemi kullanmıştır. Bi ve ark. [27], elma yaprağı hastalıklarını tanımlamak için MobileNetv1 tabanlı bir yöntem önermiştir. Taufiqurrahman ve ark. [28], diyabetik retinopatiyi sınıflandırmak için

MobileNetv2 ve SVM tabanlı hibrit bir model önerilmiştir. [29] ve [30]'de, Covid-19 hastalığını sınıflandırmak için Mobilnetv2 ve diğer derin öğrenme yöntemleri kullanılmıştır. Baydilli [31] 'de polen taşıyan arıların sınıflandırma başarısını arttırmak için ince ayar (fine-tuning) ve transfer öğrenme teknikleriyle birlikte MobileNetv2 'yi kullanmıştır.

Mobil evrişimli sinir ağı modellerini öznetelik çıkarma için kullanan ve bu öznetelikler ile araç türlerini sınıflandırmayı gerçekleştiren yöntem benzer olarak literatürde bilinen bir çalışma yoktur. Bu çalışmadaki amaç, farklı mobil evrişimli sinir ağı modellerinde bazı iyileştirmeler yaparak belirli katmanlarda elde edilen öznetelikleri birleştirip (concatenate) seçmek ve bu özneteliklerden doğruluk oranı daha yüksek araç türü sınıflandırması yapmaktır. Bu çalışmanın literatüre katkıları şunlardır;

- Düşük kaynak tüketimi gerektiren ve mobil evrişimli sinir ağı modeli olan MobileNetv1 ve MobileNetv2 en iyileştirilerek ve iteratif olarak belirlenen hiper parametrelerle (Bölüm 3.1 'e bkz.) araç türlerini sınıflandırma başarısı yüksek olan bir yaklaşım sunar,
- En iyileştirilen ve hiper parametreleri belirlenen MobileNetv1 ve MobileNetv2 modelleri yalnızca bir öznetelik çıkarıcı olarak kullanıldığı ve elde edilen özneteliklerin birleştirildiği, seçildiği ve sınıflandırıldığı başka bir yaklaşım sunarak araç türlerini sınıflandırma başarısını daha da yükseltir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Araç Veri Seti



Şekil 1. Araç veri setinden bir örnek

Araç veri seti [32], farklı zamanlarda ve farklı açılarda gerçek ortamdan elde edilen yaklaşık 28 bin araç görüntüsünden ve 17 farklı kategoriden oluşmaktadır. Bu veri setinin boyutu, kategorisi ve çerçeve boyutu azaltılarak 3884 adet araç görüntüsü, 6 farklı kategori ve 224x224 çerçeve boyutu ile asıl veri seti elde edildi. Veri setinin boyutu ve kategorisinin azaltılmasının nedeni kısıtlı donanım kaynaklarına sahip bilgisayar (13.6 GB RAM) üzerinde koşturulmasıdır. Ayrıca, araç görüntülerinin seçimi rastgele olarak yapılmıştır. Şekil 1'de birkaç görüntüsü verilen araç veri seti, 646 bisiklet, 682 otobüs, 690 otomobil, 527 taksi, 624 kamyon, 715 minibüs görüntüsünü içermektedir. Daha sonra, veri setinin %80'i eğitim, %10'u

doğrulama ve %10 'u test için kullanılmak üzere ayrıldı.

2.2. Mobil CNN Modelleri

MobileNetv1, derinlemesine ayrılabilir evrişim katmanlarından oluşan verimli bir sinir ağıdır. Daha küçük modellerin ezberleme probleminin daha az olduğu teorisine dayanarak, MobileNetv1, çoğunlukla daha küçük karmaşıklığa sahip olduğu için derinlemesine kullanır [11], [12]. Öte yandan, MobileNetv1'in bir üst sürümü olan MobileNetV2, adımlara göre farklılık gösteren iki tür Darboğaz Katmanı (Bottleneck Layer) olan yeni katman bloğu uygulamaktadır. MobileNetv2'de sadece evrişimli katmandan oluşan Darboğaz Katmanı yerine, bu parametreyi daha da düşürmeyi amaçladıkları, derinlemesine bir evrişim katmanı kullanılmaktadır [12].



Şekil 2. Önerilen yaklaşımın şematik ifadesi. a) iMobileNetv1, b) iMobileNetv2

Bu çalışmada, mobile CNN modelleri kompakt yapısı, kaynak tüketimi, yüksek doğruluk ve hızlı olması açısından tercih edildi. Ek olarak, farklı yapıya sahip ağ mimarileri, bir görüntünün farklı öznetelikleri ayırt edici yönünün güçlü olduğu düşünüldüğünden bu modeller tercih edildi [33]–[35].

Bizim önerdiğimiz ilk yaklaşımda, orijinal MobileNetv1 [11] ve MobileNetv2 [12] modellerinin mimarisini temel alan bazı iyileştirmeler yapıldı. İyileştirilen MobileNetv1 ve MobileNetv2 sırasıyla

iMobileNetv1 ve iMobileNetv2 olarak adlandırıldı. Şekil 2 önerilen yaklaşımların şematik temsilini ifade etmektedir. İki model de, ilk adımda girdi olarak araç veri setini alırken ikinci adımda önceden eğitilmiş ImageNet veri setini transfer öğrenme yöntemi ile kullanır. Üçüncü adımda, İMobileNetv1 ve İMobileNetv2 yaklaşımlarında sırasıyla orijinal MobileNetv1 ve MobileNetv2 mimarilerinde yer alan tüm evrişim katmanları kullanılmaktadır. Dördüncü adımda, İMobileNetv1 ve İMobileNetv2 yaklaşımlarında sırasıyla orijinal MobileNetv1 ve MobileNetv2 mimarilerinde önceden eğitilmiş olan tüm katmanların ağırlıkları dondurulur. Eğer bu noktada tüm katmanlar eğitilirse, gradyanın büyüklüğündeki güncellemeler, sınıflandırıcıdan gelen rastgele ağırlıklar nedeniyle çok büyük olacaktır ve önceden eğitilen model öğrendiklerini unutacaktır. Bu nedenle, eğitim esnasında önceden eğitilen modelin ağırlıklarının güncellenmesi önlenir [36]. Beşinci adımda, her iki yaklaşım için Küresel Ortalama Havuzlama (Global Average Pooling)(KOH) katmanı, yedinci adımda Parça Normalizasyon (Batch Normalization) katmanı, sekizinci adımda Relu Aktivasyon Katmanı eklenirken dokuzuncu adımda, İMobileNetv1 ve İMobileNetv2 yaklaşımlarına Unutma Katmanı (Dropout Layer) eklendi. Son katmanda ise İMobileNetv1 ve İMobileNetv2 yaklaşımları için Tam Bağlantı (Full Connected)(TB) katmanı eklendi. Tüm bu eklenen katmanlar, modelin eğitim esnasında daha stabil olmasını sağlamak ve ezberlemeyi önlemek için yapılmıştır.

Son olarak, önerilen iki CNN yaklaşımı için 224x224x3 görüntü boyutları girdi olarak verilmiştir. Araç veri seti, küçük boyutlu olduğundan yeterli öğrenmeyi sağlayabilmek için ImageNet ile birlikte transfer öğrenme kullanılmıştır. Ek olarak, önerilen her iki modelde, orijinal modellerin sadece evrişim katmanları kullanılarak öznetelik çıkarma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, öğrenmeyi en iyileştirmek için dondurma, KOH, normalizasyon, aktivasyon, unutma katmanı ve/veya işlemleri eklenirken son katmanın çıkışında da aktivasyon fonksiyonu olarak softmax kullanılmıştır. İMobileNetv1 modelinin toplamda 91 katmanı bulunurken İMobileNetv2 modelinin toplamda 159 katmanı bulunmaktadır.

2.3. SVM Sınıflandırıcı

Destek Vektör Makineleri (SVM) temel olarak iki sınıfa ait verileri birbirinden en uygun şekilde ayırmak için kullanılan denetimli öğrenme algoritmasıdır. Genellikle sınıflandırma problemleri için tercih edilmesine rağmen bazen regresyon problemleri için de tercih edilmektedir. SVM, veri türleri arasında bir ayırım yapabilmek için bir doğru (hiper düzlem /çizgi) çizer. Bu doğrunun farklı veri türleri için de maksimum uzaklıkta olması amaçlanır. Öte yandan, iki veya daha fazla sınıflı verileri ayırmak için temel SVM yöntemi genelleştirilmiştir [38]. Bu sayede, SVM doğrusal olmayan sınıflandırma, regresyon ve çok

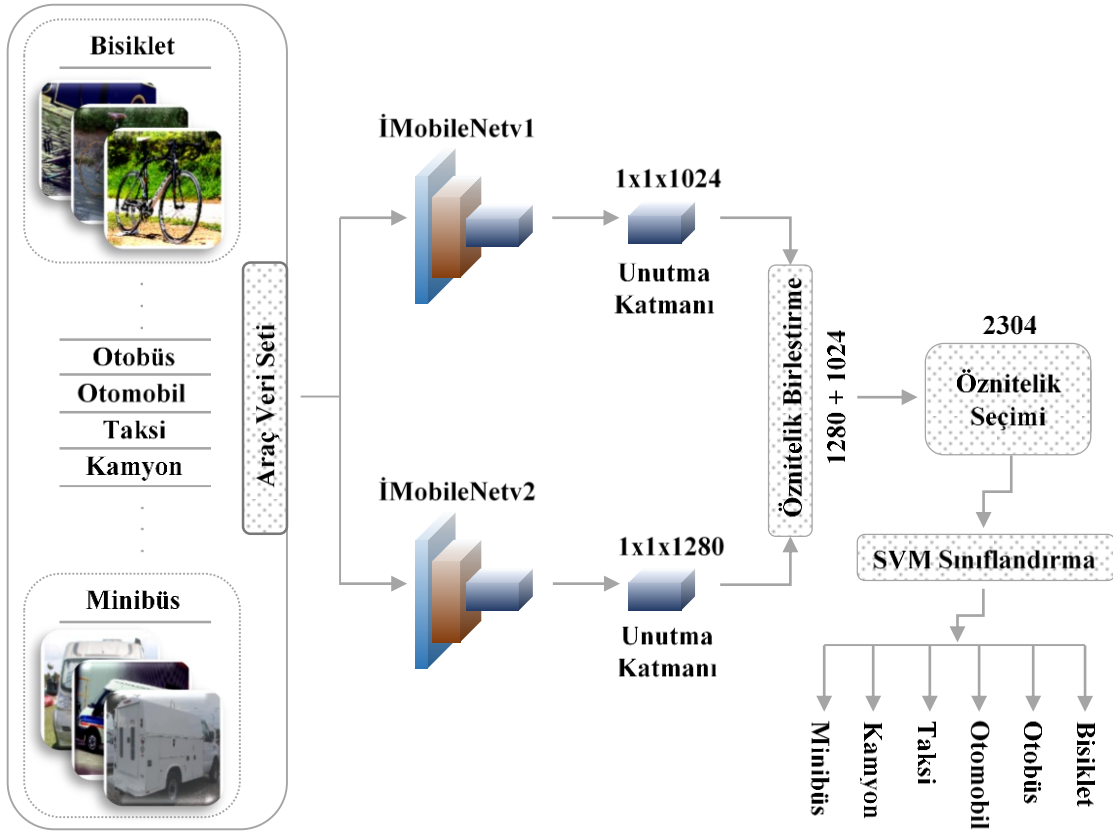
değişkenli fonksiyon tahmini için güçlü bir araç haline gelmiştir. Ek olarak, SVM, bahsedildiği gibi veri türlerini doğrusal olarak sınıflandırmaya çalışır ancak bazı durumlarda bu mümkün olmaz. Bu tür durumlarda, çekirdek hilesi (kernel trick) ile çözüm aranır. Bu çalışmada, araç türlerini sınıflandırma işlemi için SVM Sınıflandırıcısı ve Yarıçapsal Tabanlı Fonksiyon (Radial Basis Function) (RBF) çekirdek hilesi kombinasyonu kullanılmaktadır.

2.4. Öznetelik Seçme Yöntemleri

Öznetelik seçme, veri setinde var olan özneteliklerden yeni bir alt öznetelik kümesi çıkarma işlemidir. Bu işlem ile gereksiz ve birbiriyle ilgisiz olan öznetelikler kaldırılır. Bu sayede, hem verinin boyutu azaltılır hem de performans artışı gerçekleştirilir [42]. Öznetelik seçme işlemi ise öznetelik seçme yöntemleri kullanılarak başarılıdır. Öznetelik seçme yöntemleri, bir veri setindeki nesnelere tanımlayan en iyi özneteliklerin seçilerek sınıflandırma başarısını arttırmayı hedeflemektedir. Bu çalışmada, Karşılıklı Bilgi (Mutual Information) (KB) [43], Stokastik Gradyan İnişi Sınıflandırıcısı (Stochastic Gradient Descent Classifier) (SGIS) [44] ve Doğrusal Destek Vektör Sınıflandırıcısı (Linear Support Vector Classifier) (DDVS) [45] gibi gömülü öznetelik seçme yöntemleri kullanılarak öznetelik seçimi yapıldı. Bu yöntemlerle doğrudan öznetelik seçimi yapılamamaktadır. Ancak, modelden öznetelik seçimi tekniği kullanılarak öznetelikler seçilebilmektedir. Bu teknik, her özneteliğin önemini belirlemek için eğitimden sonra bir tahmin ediciyle birlikte kullanılabilen bir meta-dönüştürücüdür [46]. Öznetelik değerlerine karşılık gelen önem, sağlanan eşik parametresinin altındaysa, öznetelikler önemsiz kabul edilir ve kaldırılır. Eşiği sayısal olarak belirtmenin yanı sıra, bir dizi parametre kullanarak bir eşik bulmanın sezgisel yöntemleri de bulunmaktadır. Mevcut sezgisel yöntemler; ortalama, ortanca (medyan) ve ortalamanın ondalıklı sabit sayılarla çarpımından elde edilen katları vb. gibidir.

2.5. Önerilen Yaklaşım

Bu çalışmada, gerçek ortamdan elde edilen araç görüntüleri için kapsamlı bir çalışma yapılarak iki farklı yöntem önerildi. İlk olarak, MobileNetv1, MobileNetv2 modelleri optimize edilerek İMobileNetv1 ve İMobileNetv2 yaklaşımları (Şekil 2'ye bkz.) önerildi. İkinci olarak, bu önerilen CNN yaklaşımları sadece bir öznetelik çıkarıcı olarak kullanıldığı ve elde edilen özneteliklerin birleştirilmesi, seçilmesi ve sınıflandırılması gibi yöntemlerin birlikte kullanıldığı bir yaklaşım önerildi. İkinci önerilen yaklaşım, temelde dört farklı adım üzerine inşa edilmiştir. Bu temel adımlar, Şekil 3'te önerilen yaklaşımın diyagramında sunulmaktadır. İlk adımda, araç veri seti, İMobileNetv1 ve İMobileNetv2 yöntemleri kullanılarak eğitim gerçekleştirilir ve ardından unutma katmanından öznetelikler çıkarılır. İkinci adımda, bu öznetelikler birleştirilerek toplamda



Şekil 3. Önerilen yaklaşımın diyagramı

2304 özellikten oluşan bir öznetelik kümesi oluşturulur. Üçüncü adımda, bu öznetelik kümesinden Karşılıklı Bilgi (KB), Stokastik Gradyan İnişi Sınıflandırıcısı (SGİS) ve Doğrusal Destek Vektör Sınıflandırıcısı (DDVS) gibi öznetelik seçme yöntemleri kullanılarak üç yeni alt öznetelik kümesi oluşturulur. Son adımda ise bu üç öznetelik kümesi ayrı ayrı SVM sınıflandırıcı ile sınıflandırma işlemine tabi tutulur. Bu çalışma ile gerçek görüntülerden oluşan araç veri setinin sınıflandırma başarısının artırılması hedeflenmiştir.

3. Bulgular

3.1. Deneysel Strateji

Bu çalışmada, İMobileNetv1 ve İMobileNetv2 yöntemleri için eğitimdeki etkisi göz önünde bulundurularak parça boyutu (batch size) sırasıyla 16 ve 8 olarak ayarlandı. İMobileNetv1 ve İMobileNetv2 yöntemleri için unutma (dropout) oranı sırasıyla 0.07 ve 0.4 olarak ayarlanmıştır. Her iki modelde en iyi sonuçları veren Adam [47] optimizasyon algoritması kullanıldı. Her iki model için farklı öğrenme oranları iteratif olarak denendi ve en uygun öğrenme oranı 1×10^{-5} olarak belirlendi. Bu modellerin çıkış katmanının aktivasyon fonksiyonu olarak softmax fonksiyonu kullanılırken bu modellerde kayıp (loss) fonksiyonu olarak kategorik çapraz entropi kullanıldı. Öte yandan, öznetelik seçiminde kullanılan yöntemlerden Karşılıklı Bilgi (KB) için en yüksek skora sahip öznetelik sayısı parametresi (k), Stokastik

Gradyan İnişi ve Doğrusal Destek Vektör Sınıflandırıcısından elde edilen öznetelik sayısının aritmetik ortalaması olarak ayarlandı. Böylece KB ile SGİS ve DDVS yöntemlerinin seçtiği öznetelikler yaklaşık olarak eşit sayıda olması sağlanmıştır ve bu yöntemlerin kendi aralarında değerlendirilmesine imkan verilmiştir. Diğer yöntemlerden Stokastik Gradyan İnişi Sınıflandırıcısı (SGİS) için durdurma kriteri parametresi 1×10^{-4} ve Doğrusal Destek Vektör Sınıflandırıcısı (DDVS) için düzenleme (regularization) parametresi 1×10^{-2} , cezalandırmada kullanılan norm parametresi $l1$ (Lasso), veri setindeki örnek sayısı öznetelik sayısından büyük olduğu için dual parametresi *false* ve durdurma kriteri parametresi 1×10^{-5} olarak seçildi. Son olarak, elde edilen özelliklerden sınıflandırma yapmak için SVM kullanılır ve bu sınıflandırıcının çekirdek (kernel) türü *RBF* olarak seçilir.

3.2. Deneysel Sonuçlar

Bu çalışmada, ilk olarak önerilen İMobileNetv1 ve İMobileNetv2 gibi CNN yaklaşımlarıyla iki ayrı sınıflandırma yapılır. Daha sonra, bu modellerin ilgili katmanlarından elde edilen öznetelikler birleştirilir ve birleştirilen öznetelikler belirtilen öznetelik seçme yöntemleri ile üç farklı alt öznetelik kümesi seçilir. Son olarak, bu alt öznetelik kümeleri ayrı ayrı SVM ile sınıflandırılır. Sonuçların değerlendirilmesi için karmaşıklık matrisinden elde edilen ölçütler incelenir; duyarlılık (Duy.), anımsama (Anı.), f-skor (FSk.) ve doğruluk (Doğ.). Bu metriklerin değerleri aşağıdaki

denklemler ile bulunur. Bu denklemlerde geçen DP, doğru-pozitif, DN, doğru-negatif, YP, yanlış-pozitif, YN, yanlış-negatif 'i ifade etmektedir [48], [49].

$$\text{Duyarlılık} = DP / (DP + YP) \quad (1)$$

$$\text{Anımsama} = DP / (DP + YN) \quad (2)$$

$$F\text{-Skor} = 2DP / (2DP + YP + YN) \quad (3)$$

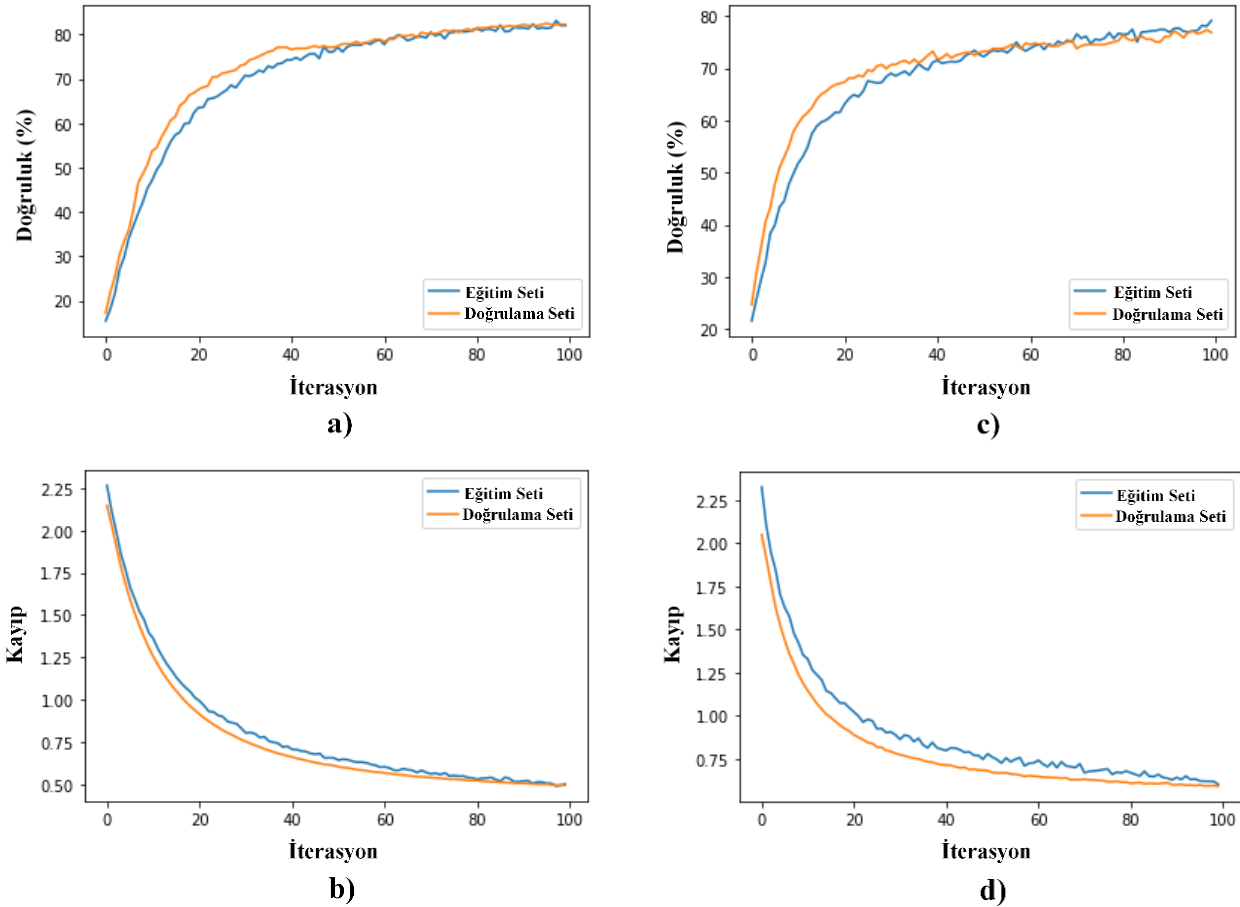
$$\text{Doğruluk} = \frac{(DP + DN)}{(DP + DN + YN + YP)} \quad (4)$$

Deneysel çalışma, genel olarak iki farklı aşamada gerçekleştirilir. İlk aşamada, önerilen iki farklı CNN modeli ile transfer öğrenme gerçekleştirilerek ayrı ayrı sınıflandırma yapılır ve sonuçları değerlendirilir. İkinci aşamada, bu iki CNN modelinden elde edilen iki ayrı öznelik grubunun ikili kombinasyonu seçilerek birleştirilir. Daha sonra, öznelik seçme yöntemleri kullanılarak bu birleştirilen özneliklerden alt özellik kümeleri oluşturulur. Bu alt özellik kümeleri ayrı ayrı SVM ile sınıflandırılır ve sonuçları değerlendirilir.

Önerilen mobil CNN yaklaşımlarıyla araç veri seti eğitime tabi tutulduğunda, Şekil 4'deki gibi eğitim ve doğrulama kümelerinin doğruluk ve kayıp grafikleri oluşmaktadır. Bu grafiklerde en iyi eğitim ve

doğrulama uyumu İMobileNetv1 modelinde gerçekleşmiştir. Öte yandan, sınıflandırmadaki en yüksek doğruluk oranı %82,47 ile yine bu modelde yakalanmıştır. Şekil 5 ve Tablo 1'de görüldüğü gibi bu modeller arasında en düşük doğruluk oranı ise %81,7 ile İMobileNetv2'de gerçekleşmiştir. İMobileNetv1 ve İMobileNetv2 CNN yaklaşımlarından çıkarılan özneliklerin birleştirilmesiyle oluşturulan öznelik kümesinden en iyi öznelik seçimi de Doğrusal Destek Vektör Sınıflandırıcısı yöntemi ile yapılmıştır. DDVS yöntemi kullanılarak seçilen öznelikler ile %85,05 oranında en yüksek sınıflandırma başarısı elde edilmiştir. Birleştirilen özneliklerden en kötü öznelik seçimi ise Karşılıklı Bilgi (KB) yönteminin kullanılmasıyla elde edilmiştir.

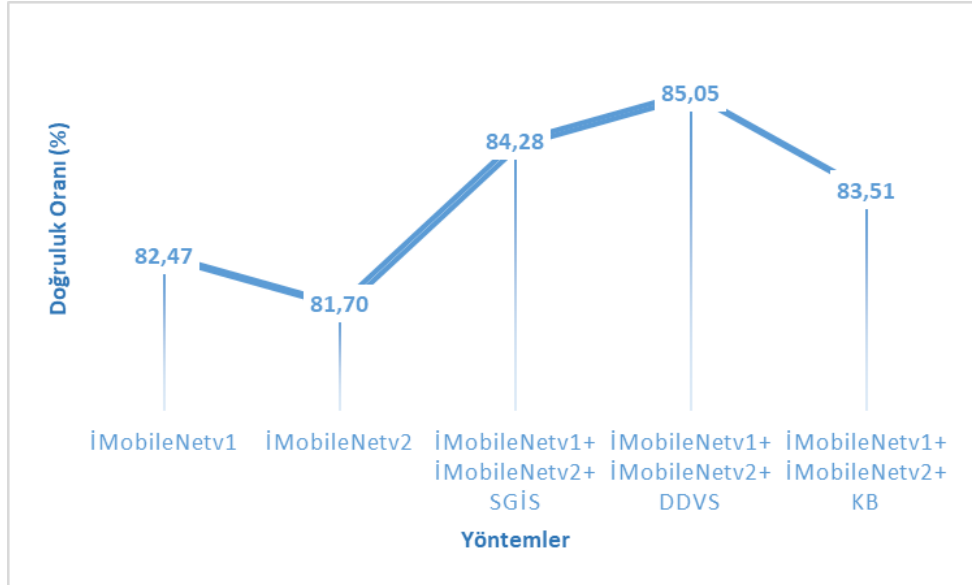
Sonuç olarak, önerilen CNN yaklaşımları ve gerçek görüntülerden elde edilen araç veri setinin birlikte kullanımı ile araç türlerinin sınıflandırılması sonucunda gayet başarılı bir doğruluk oranı elde edilmiştir. Kullanılan araç veri setinin çok küçük boyutta olduğu dikkate alındığında %82,47 doğruluk oranı çok iyi bir orandır. Bu doğruluk oranını daha da yükseltmek için önerilen CNN modelleri sadece öznelik çıkarıcı olarak kullanıldığı ve bu modellerden elde edilen özneliklerin birleştirildiği ve seçildiği ikinci bir yaklaşım önerisi ile sınıflandırma sonucunda yaklaşık %3 oranında bir artış elde edilerek %85,05 oranında bir başarıya ulaşılmıştır.



Şekil 4. Önerilen yöntemler için doğrulama ve kayıp grafikleri; İMobileNetv1 yaklaşımı için doğruluk ve kayıp grafiği sırasıyla a) ve b), İMobileNetv2 yaklaşımı için doğruluk ve kayıp grafiği sırasıyla c) ve d)

Tablo 1. Önerilen yaklaşımların SVM ile sınıflandırma sonuçları

| Yöntemler | Metrikler | Bisiklet | Otobüs | Otomobil | Taksi | Kamyon | Minibüs | Doğruluk Oranı (%) |
|----------------------------------------|-----------|----------|--------|----------|-------|--------|---------|--------------------|
| İMobileNetv1 | Duy. | 0,99 | 0,88 | 0,73 | 0,80 | 0,78 | 0,76 | 82,47423 |
| | Ani. | 0,93 | 0,91 | 0,72 | 0,77 | 0,72 | 0,86 | |
| | Fsk. | 0,96 | 0,90 | 0,72 | 0,78 | 0,75 | 0,81 | |
| İMobileNetv2 | Duy. | 0,92 | 0,87 | 0,78 | 0,71 | 0,80 | 0,78 | 81,70103 |
| | Ani. | 0,93 | 0,88 | 0,72 | 0,72 | 0,76 | 0,84 | |
| | Fsk. | 0,93 | 0,87 | 0,75 | 0,72 | 0,78 | 0,81 | |
| İMobileNetv1+ İMobileNetv2+ SGİS | Duy. | 0,93 | 0,96 | 0,68 | 0,84 | 0,90 | 0,74 | 84,27835 |
| | Ani. | 0,99 | 0,89 | 0,81 | 0,76 | 0,77 | 0,77 | |
| | Fsk. | 0,96 | 0,92 | 0,74 | 0,79 | 0,83 | 0,75 | |
| İMobileNetv1+ İMobileNetv2+ DDVS | Duy. | 0,98 | 0,94 | 0,71 | 0,79 | 0,86 | 0,77 | 85,05155 |
| | Ani. | 0,99 | 0,89 | 0,81 | 0,73 | 0,81 | 0,79 | |
| | Fsk. | 0,98 | 0,91 | 0,76 | 0,76 | 0,84 | 0,78 | |
| İMobileNetv1+ İMobileNetv2+ KB | Duy. | 0,96 | 0,94 | 0,69 | 0,71 | 0,88 | 0,77 | 83,50515 |
| | Ani. | 0,99 | 0,88 | 0,82 | 0,71 | 0,75 | 0,77 | |
| | Fsk. | 0,98 | 0,91 | 0,75 | 0,71 | 0,81 | 0,77 | |

**Şekil 5.** Önerilen yaklaşımda kullanılan yöntemlere göre doğruluk oranları

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, gerçek görüntülerden oluşan bir araç veri setinden daha yüksek bir sınıflandırma başarısı elde etmek için iki farklı yaklaşım önerdik. Bunlardan ilki, transfer öğrenme ile birlikte MobileNetv1, MobileNetv2 CNN modellerinin mimarilerini temel alan sırasıyla İMobileNetv1, İMobileNetv2 yaklaşımıdır. Bu önerilen CNN yaklaşımları ile çok küçük bir veri seti olan araç veri setindeki görüntülerin eğitilmesi ve sınıflandırılması çok başarılı bir şekilde gerçekleştirildi. İkincisi ise,

önerilen CNN modellerinden elde edilen yüksek sınıflandırma başarısını, öznelik seçme yöntemlerini kullanarak daha da arttırmayı hedeflemektir. Bu amaçla, önerilen CNN modelleri sadece öznelik çıkarıcı olarak kullanılmıştır. Bu modellerin farklı katmanlarından çıkarılan bu iki ayrı öznelik kümesi ikili kombinasyonla birleştirilerek KB, SGİS ve DDVS gibi farklı öznelik seçme yöntemleri ile üç yeni alt öznelik kümesi seçildi. Bu aşamada, en değerli özneliklerden oluşan bir öznelik kümesinin seçilmesi amaçlandı. Daha sonra, bu üç yeni alt öznelik kümesi ayrı ayrı SVM ile sınıflandırma

işlemine tabi tutuldu. Yapılan deneysel testlerde, en yüksek sınıflandırma başarısı önerilen İMobileNetv1 ve İMobileNetv2 CNN modellerinden çıkarılan özneliklerin birleştirilmesi ve bu birleştirilen özelliklerden en önemli özelliklerin seçimi DDVS öznelik seçme yöntemi ile sağlanmıştır. Sınıflandırma işleminin sonucunda ise %85,05 oranında bir doğruluk oranı ile çok iyi bir başarı sağlanmıştır. Bu sonuç, önerilen ilk CNN modelinin en yüksek sınıflandırma başarısından yaklaşık olarak %3 daha fazladır. Bu çalışma ile düşük kaynaklı cihazlarda çalışabilen Mobilenetv1 ve MobileNetv2 CNN modellerinin gerçek ortamdan elde edilen veri setindeki görüntüleri sınıflandırma başarısı çok iyi bir şekilde artırılmıştır. Gelecek çalışmalarımızda ise, farklı iyileştirmeler ve özellik seçme yöntemleri ile bu önerilen yaklaşımımızı daha yüksek bir sınıflandırma başarısı sağlaması için geliştirmeyi hedeflemekteyiz.

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] "Registrations Or Sales Of New Vehicles - All Types," 2019, p. 6.
- [2] M. Won, T. Park, and S. H. Son, "Toward Mitigating Phantom Jam Using Vehicle-to-Vehicle Communication," *IEEE Trans. Intell. Transp. Syst.*, vol. 18, no. 5, pp. 1313–1324, May 2017, doi: 10.1109/TITS.2016.2605925.
- [3] Federal Highway Administration, *The 2016 Traffic Monitoring Guide*, no. October. .
- [4] M. Won, S. Sahu, and K. J. Park, "DeepWiTraffic: Low cost WiFi-based traffic monitoring system using deep learning," *Proc. - 2019 IEEE 16th Int. Conf. Mob. Ad Hoc Smart Syst. MASS 2019*, pp. 476–484, 2019, doi: 10.1109/MASS.2019.00062.
- [5] H. Lee and B. Coifman, "Using LIDAR to Validate the Performance of Vehicle Classification Stations," *J. Intell. Transp. Syst. Technol. Planning, Oper.*, vol. 19, no. 4, pp. 355–369, 2015, doi: 10.1080/15472450.2014.941750.
- [6] M. Won, "Intelligent Traffic Monitoring Systems for Vehicle Classification: A Survey," *IEEE Access*, vol. 8, pp. 73340–73358, 2020, doi: 10.1109/ACCESS.2020.2987634.
- [7] W. Chu, Y. Liu, C. Shen, D. Cai, and X. Hua, "Multi-Task Vehicle Detection With Region-of-Interest Voting," vol. 27, no. 1, pp. 432–441, 2018.
- [8] X. Hu *et al.*, "SINet: A scale-insensitive convolutional neural network for fast vehicle detection," *arXiv*, vol. 20, no. 3, pp. 1010–1019, 2018, doi: 10.22214/ijraset.2019.6296.
- [9] H. Tehrani Niknejad, A. Takeuchi, S. Mita, and D. McAllester, "On-road multivehicle tracking using deformable object model and particle filter with improved likelihood estimation," *IEEE Trans. Intell. Transp. Syst.*, vol. 13, no. 2, pp. 748–758, 2012, doi: 10.1109/TITS.2012.2187894.
- [10] J. Wang, B. Cao, P. Yu, L. Sun, W. Bao, and X. Zhu, "Deep learning towards mobile applications," *Proc. - Int. Conf. Distrib. Comput. Syst.*, vol. 2018-July, pp. 1385–1393, 2018, doi: 10.1109/ICDCS.2018.00139.
- [11] A. G. Howard *et al.*, "MobileNets: Efficient convolutional neural networks for mobile vision applications," *arXiv*, 2017.
- [12] M. Sandler, A. Howard, M. Zhu, A. Zhmoginov, and L. C. Chen, "MobileNetV2: Inverted Residuals and Linear Bottlenecks," *Proc. IEEE Comput. Soc. Conf. Comput. Vis. Pattern Recognit.*, pp. 4510–4520, 2018, doi: 10.1109/CVPR.2018.00474.
- [13] A. S. Winoto, M. Kristianus, and C. Premachandra, "Small and Slim Deep Convolutional Neural Network for Mobile Device," *IEEE Access*, vol. 8, pp. 125210–125222, 2020, doi: 10.1109/ACCESS.2020.3005161.
- [14] S. H. Lee, M. Bang, K. H. Jung, and K. Yi, "An efficient selection of HOG feature for SVM classification of vehicle," *Proc. Int. Symp. Consum. Electron. ISCE*, vol. 2015-Augus, pp. 14–15, 2015, doi: 10.1109/ISCE.2015.7177766.
- [15] M. A. Manzoor and Y. Morgan, "Vehicle Make and Model classification system using bag of SIFT features," *2017 IEEE 7th Annu. Comput. Commun. Work. Conf. CCWC 2017*, 2017, doi: 10.1109/CCWC.2017.7868475.
- [16] M. Cheon, W. Lee, C. Yoon, and M. Park, "Vision-Based Vehicle Detection System With Consideration of the Detecting Location," *IEEE Trans. Intell. Transp. Syst.*, vol. 13, no. 3, pp. 1243–1252, 2012, doi: 10.1109/tits.2012.2188630.
- [17] Z. Kim, "Realtime obstacle detection and tracking based on constrained delaunay triangulation," *IEEE Conf. Intell. Transp. Syst. Proceedings, ITSC*, pp. 548–553, 2006, doi: 10.1109/itsc.2006.1706798.
- [18] Y. Zhang, S. J. Kiselewich, and W. A. Bauson, "Legendre and gabor moments for vehicle recognition in forward collision warning,"

- IEEE Conf. Intell. Transp. Syst. Proceedings, ITSC*, pp. 1185–1190, 2006, doi: 10.1109/itsc.2006.1707383.
- [19] B. Zhang, “Reliable classification of vehicle types based on cascade classifier ensembles,” *IEEE Trans. Intell. Transp. Syst.*, vol. 14, no. 1, pp. 322–332, 2013, doi: 10.1109/TITS.2012.2213814.
- [20] A. Psyllos, C. N. Anagnostopoulos, and E. Kayafas, “Vehicle model recognition from frontal view image measurements,” *Comput. Stand. Interfaces*, vol. 33, no. 2, pp. 142–151, 2011, doi: 10.1016/j.csi.2010.06.005.
- [21] Y. LeCun, L. Bottou, Y. Bengio, and P. Haffner, “Gradient-based learning applied to document recognition,” *Proc. IEEE*, vol. 86, no. 11, pp. 2278–2323, 1998, doi: 10.1109/5.726791.
- [22] H. Huttunen, F. S. Yancheshmeh, and C. Ke, “Car type recognition with Deep Neural Networks,” *IEEE Intell. Veh. Symp. Proc.*, vol. 2016-August, no. Iv, pp. 1115–1120, 2016, doi: 10.1109/IVS.2016.7535529.
- [23] M. Kafai and B. Bhanu, “Dynamic bayesian networks for vehicle classification in video,” *IEEE Trans. Ind. Informatics*, vol. 8, no. 1, pp. 100–109, 2012, doi: 10.1109/TII.2011.2173203.
- [24] B. Zhang, Y. Zhou, and H. Pan, “Vehicle classification with confidence by classified vector quantization,” *IEEE Intell. Transp. Syst. Mag.*, vol. 5, no. 3, pp. 8–20, 2013, doi: 10.1109/MITS.2013.2245725.
- [25] W. Liu, M. Zhang, Z. Luo, and Y. Cai, “An Ensemble Deep Learning Method for Vehicle Type Classification on Visual Traffic Surveillance Sensors,” *IEEE Access*, vol. 5, pp. 24417–24425, 2017, doi: 10.1109/ACCESS.2017.2766203.
- [26] S. L. Rabano, M. K. Cabatuan, E. Sybingco, E. P. Dadios, and E. J. Calilung, “Common garbage classification using mobilenet,” *2018 IEEE 10th Int. Conf. Humanoid, Nanotechnology, Inf. Technol. Commun. Control. Environ. Manag. HNICEM 2018*, pp. 18–21, 2018, doi: 10.1109/HNICEM.2018.8666300.
- [27] C. Bi, J. Wang, Y. Duan, B. Fu, J. R. Kang, and Y. Shi, “MobileNet Based Apple Leaf Diseases Identification,” *Mob. Networks Appl.*, 2020, doi: 10.1007/s11036-020-01640-1.
- [28] S. Taufiqurrahman, “Diabetic Retinopathy Classification Using A Hybrid and Efficient MobileNetV2-SVM Model,” 2020.
- [29] M. M. Ahsan, K. D. Gupta, M. M. Islam, S. Sen, M. L. Rahman, and M. S. Hossain, “Study of different deep learning approach with explainable AI for screening patients with covid-19 symptoms: Using CT scan and chest X-ray image dataset,” *arXiv*, 2020, doi: 10.3390/make2040027.
- [30] M. S. Boudrioua, “COVID-19 Detection from Chest X-Ray Images Using CNNs Models: Further Evidence from Deep Transfer Learning,” *SSRN Electron. J.*, 2020, doi: 10.2139/ssrn.3630150.
- [31] Y. Y. BAYDİLLİ, “Polen Taşıyan Bal Arılarının MobileNetV2 Mimarisi ile Sınıflandırılması,” *Eur. J. Sci. Technol.*, no. 21, pp. 527–533, 2021, doi: 10.31590/ejosat.836856.
- [32] Sandeep, “Vehicle Dataset.”, 2020, url: <https://www.kaggle.com/iamsandeepprasad/vehicle-data-set>.
- [33] M. Toğaçar, B. Ergen, and Z. Cömert, “Classification of flower species by using features extracted from the intersection of feature selection methods in convolutional neural network models,” *Meas. J. Int. Meas. Confed.*, vol. 158, 2020, doi: 10.1016/j.measurement.2020.107703.
- [34] Y. Wang, L. Sun, Y. Zhang, D. Lv, Z. Li, and W. Qi, “An adaptive enhancement based hybrid cnn model for digital dental x-ray positions classification,” *arXiv*, pp. 1–9, 2020.
- [35] A. Huo, W. Zhang, and Y. Li, “Traffic Sign Recognition Based on Improved SSD Model,” pp. 54–58, 2020, doi: 10.1109/iccnea50255.2020.00021.
- [36] R. Patel and A. Chaware, “Transfer learning with fine-tuned MobileNetV2 for diabetic retinopathy,” *2020 Int. Conf. Emerg. Technol. INCET 2020*, pp. 7–10, 2020, doi: 10.1109/INCET49848.2020.9154014.
- [37] B. E. Boser, I. M. Guyon, and V. N. Vapnik, “Training algorithm for optimal margin classifiers,” *Proc. Fifth Annu. ACM Work. Comput. Learn. Theory*, no. October 2015, pp. 144–152, 1992, doi: 10.1145/130385.130401.
- [38] G. Anthony, H. Gregg, and M. Tshildizi, “Image classification using SVMs: One-Against-One Vs One-against-All,” *28th Asian Conf. Remote Sens. 2007, ACRS 2007*, vol. 2, pp. 801–806, 2007.
- [39] Y. I. A. Rejani and S. T. Selvi, “Early Detection of Breast Cancer using SVM Classifier Technique,” vol. 1, no. 3, pp. 127–130, 2009.
- [40] S. Dhakshina Kumar, S. Esakkirajan, S. Bama, and B. Keerthiveena, “A microcontroller based machine vision approach for tomato grading and sorting using SVM classifier,” *Microprocess. Microsyst.*, vol. 76, p. 103090, 2020, doi: 10.1016/j.micpro.2020.103090.
- [41] S. Han, Q. Cao, and M. Han, “Parameter selection in SVM with RBF kernel function,” *World Autom. Congr. Proc.*, 2012.

- [42] V. Bolón-Canedo and B. Remeseiro, "Feature selection in image analysis: a survey," *Artif. Intell. Rev.*, vol. 53, no. 4, pp. 2905–2931, 2020, doi: 10.1007/s10462-019-09750-3.
- [43] A. Kraskov, H. Stögbauer, and P. Grassberger, "Estimating mutual information," *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, vol. 69, no. 6, p. 16, 2004, doi: 10.1103/PhysRevE.69.066138.
- [44] T. Zhang, "Solving large scale linear prediction problems using stochastic gradient descent algorithms," in *Twenty-first international conference on Machine learning - ICML '04*, 2004, vol. 6, p. 116, doi: 10.1145/1015330.1015332.
- [45] K. Crammer, "On the algorithmic implementation of multiclass kernel-based vector machines," *J. Mach. Learn. Res. - JMLR*, vol. 2, no. 2, pp. 265–292, 2002.
- [46] Sklearn, "Feature selection using Select From Model," 2021.
- [47] D. P. Kingma and J. L. Ba, "Adam: A method for stochastic optimization," *3rd Int. Conf. Learn. Represent. ICLR 2015 - Conf. Track Proc.*, pp. 1–15, 2015.
- [48] D. M. W. Powers, "Evaluation: from precision, recall and F-measure to ROC, informedness, markedness and correlation," no. January 2008, 2020.
- [49] T. Fawcett, "An introduction to ROC analysis," *Pattern Recognit. Lett.*, vol. 27, no. 8, pp. 861–874, 2006, doi: 10.1016/j.patrec.2005.10.010.

Ekler

Ek A. Bu çalışmada kullanılan kısaltmalar

| Kısaltma | Anlam |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| MCNN | Mobile Convolutional Neural Network |
| CNN | Convolutional Neural Network |
| ITS | Intelligent Transportation Systems |
| HOG | Histogram of Oriented Gradient |
| PHOG | Pyramid Histogram of Oriented Gradient |
| SVM | Support Vector Machine |
| VMMR | Vehicle Make and Model Recognition |
| SIFT | Scale Invariant Feature Transform |
| PNN | Probabilistic Neural Network |
| KOH / GAP | Küresel Ortalama Havuzlama / Global Average Pooling |
| RBF | Radial Basis Function |
| ReLU | Rectified Linear Activation Function |
| KB / MI | Karşılıklı Bilgi / Mutual Information |
| SGİS / SDGC | Stokastik Gradyan İnişi Sınıflandırıcısı / Stochastic Gradient Descent Classifier |
| DDVS / LSVC | Doğrusal Destek Vektör Sınıflandırıcısı / Linear Support Vector Classifier |

Bayes Açığortay Regresyon Tekniği ve Bir Uygulama

Ece ÖZGÖREN¹, Sinan SARAÇLI^{*2}

¹Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, 26470, Eskişehir, Türkiye

²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, İstatistik Bölümü, 03200, Afyonkarahisar, Türkiye

(Alınış / Received: 10.03.2021, Kabul / Accepted: 11.10.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler
Bayesci Yaklaşım,
Tip II Regresyon,
Bayes Regresyon,
Ölçüm Hatalı Modeller
İstatistiksel Modelleme

Özet: Bu çalışmanın amacı Bayes Tip II regresyon tekniğinin performansını incelemektir. Bu amaçla gerçek bir veri seti üzerinde Bayes yaklaşımı yardımı ile basit doğrusal regresyon ve açığortay regresyon denklemleri hesaplanmıştır. Daha önceki çalışmalarda Tip II regresyon teknikleri arasında en iyi performansı sergileyen tekniğin açığortay tekniği olarak belirtilmesinden dolayı mevcut veri seti için sırasıyla X ve Y değişkenleri bağımlı değişken olarak ele alınarak regresyon denklemleri elde edilmiş, daha sonra elde edilen bu iki regresyon denkleminin açığortayı alınarak Bayes açığortay denklemi hesaplanmıştır. Önsel ve mevcut bilgi verisine dayalı sonsal dağılımları elde etmek amacıyla farklı örneklem hacimlerinden yararlanılmış ve Bayes regresyon denklemlerinin performansları HKO kriterine göre karşılaştırılmıştır. Araştırma bulgularına göre n=100 ve n=30 birimlik örneklemelerde Bayes açığortay tekniğinin performansının daha düşük HKO değerine sahip olduğu, dolayısıyla mevcut veri setine ait bu örneklem hacimleri için en iyi performansı sergilediği belirlenmiştir.

Bayesian Bisector Regression Technique and an Application

Keywords
Bayesian Approaches,
Type II Regression,
Bayesian Regression,
Measurement Error Models
Statistical Modeling

Abstract: The purpose of this study is to examine the performance of Bayesian Type II regression Analysis. With this purpose, simple linear regression and bisector regression equations are calculated by the help of Bayesian approach on a real data set. Because in the earlier studies its mentioned that the best technique among Type II regression techniques is the Bisector regression technique, regression equations are obtained by considering the X and Y variables as the dependent variable respectively and then the Bayesian Bisector equation is calculated by bisecting these two regression lines. Different sample sizes are considered to obtain the posterior distribution based on prior and likelihood information and then the performances of Bayesian regression equations are compared according to MSE criteria. The results of the study indicates that performance of Bayesian bisector technique has the minimum MSE for the sample sizes n=100 and n=30 which means that the performance of Bayesian bisector technique is the best for these sample sizes for the related data set.

1. Giriş

Bayesci yaklaşımın ilk temeli, İngiltere Tunbridge Wells'de yaşayan, bir rahip ve matematikçi olan Thomas Bayes tarafından düşünülmüş ve ölümünden 2 yıl sonra (1963) arkadaşı Richard Price' in Bayes' in çalışma kâğıtlarını bulması ve ardından yayınladığı bir makale olan "An Essay Towards Solving a Problem in the Doctrine of Chances" ile ortaya konmuştur [1].

Bayesci yaklaşımın özü, ele alınan bir çalışmada, konu ile ilgili gerçekleşen tüm bilginin analize dahil edilmesine dayanmaktadır. Bu yaklaşımda parametre,

olasılık dağılımına sahip bir rasgele değişken olarak kabul edilmekte ve parametre ile ilgili çıkarsama, önsel bilgi ile mevcut bilgi birleştirilerek oluşturulan sonsal dağılım aracılığı ile yapılmaktadır. Bununla birlikte klasik yaklaşımda ise parametre bilinmeyen bir sabit olarak kabul edilerek, parametre tahmini sadece mevcut veriler ile yapılmaktadır [2].

Ayrıca bu yaklaşımın diğer bir önemli unsuru ise küçük örneklem hacimlerinde yapılan parametre tahminlerinde klasik yaklaşımlara göre daha iyi sonuçlar vermesidir. Klasik yaklaşımda zaman ve maliyet tasarrufu sağlamak amacıyla daha küçük

*İlgili yazar: ssaracali@aku.edu.tr

örneklem tercih edilirken parametre tahminleri güvenilirliğini yitirebilir ancak Bayesci yaklaşımda küçük örneklem ile güvenilir sonuçlar elde etmek mümkündür [3].

Kısaca Bayes yaklaşımı, aslı Bayes Teoremine dayandırılarak yapılandırılmış bir yaklaşım sistemidir. Bayes teoremi, olasılık kuramı içinde incelenen önemli bir konudur. Bu teorem bir rasgele değişken için olasılık dağılımı içinde koşullu olasılıklar ile marjinal olasılıklar arasındaki ilişkiyi gösterir [4]. İfade edilen tüm bu özellikler klasik yaklaşım yerine Bayesci yaklaşımın kullanılması için önemli bir unsur oluşturmaktadır.

Tip II Regresyon tekniklerinin kullanılmasındaki amaç, bağımlı ve bağımsız değişkenlerin ölçümüne ilişkin oluşabilecek tüm ölçüm hatalarını analize dahil ederek bir model oluşturabilmektir. Günümüzde kullanılan klasik regresyon tekniklerinde bağımsız değişkenlerden kaynaklanabilecek hatalar göz ardı edilerek sadece bağımlı değişken(ler)den kaynaklanan hatalar ile modeller oluşturulmaktadır. Ancak günlük hayatta bağımsız değişkenlerin de ölçüm hataları içerdiği bilinmektedir [5,6]. Bu nedenle klasik regresyon ile oluşturulan modellere kıyasla her iki ölçüm hatasını da içeren Tip II Regresyon tekniğinin kullanılması daha uygun olacaktır.

Bu çalışmada ise, Tip II regresyon tekniklerinden biri olan EKK-Açıortay tekniğine farklı bir bakış açısı getirilerek, parametre tahminleri EKK tekniği yerine Bayes yaklaşımı ile yapılarak Bayes-Açıortay tekniği ile regresyon denklemleri oluşturulacaktır. Ayrıca ilk defa kullanılan bu tekniğin performansı HKO kriterlerine göre değerlendirilecektir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Regresyon Analizi

Regresyon analizi, değişkenler arasındaki neden sonuç ilişkisini bağımlı ve bağımsız değişkenler aracılığı ile açıklamaktadır. Regresyon analizi uygulamalarında bir bağımlı ve bir bağımsız değişken bulunması durumunda basit regresyon modeli, bir bağımlı değişken ve birçok bağımsız değişken bulunması durumunda ise çoklu regresyon modeli kullanılmaktadır [7].

Kurulan bir matematiksel regresyon modelinin doğrusal olup olmamasına göre farklı varsayımlar bulunmaktadır. Doğrusal regresyon modelleri bağımlı ve bağımsız değişken fonksiyonlarının aralarındaki ilişkinin doğrusal olması durumunda kullanılmaktadır [7]. Bu varsayımlar altında kurulan modelin parametre tahminlerine dair çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler, en çok olabilirlik tahmin

edicisi (EÇO), en küçük kareler tahmin edicisi (EKK), momentler tahmin edicisi ve Bayesci tahmindir [8].

Buna ek olarak, Regresyon teknikleri, sadece bağımlı değişkenin değerinin kestirilmesinde ortaya çıkabilecek hatanın dikkate alınması veya ele alınacak olan tüm değişkenlerin elde edilmesinde oluşabilecek hataların dikkate alınması bakımından incelendiğinde Tip I ve Tip II regresyon tekniği olarak iki bölüme ayrılmaktadır [5].

Tip II Regresyon tekniğinde hata, Saraçlı (2008) tarafından yapılan çalışmada şu şekilde açıklanmıştır; "Tip II regresyon tekniklerinde genel olarak minimize edilmek istenen hata, gerçek değerlerden ε ve δ büyüklüklerinde, çeşitli ölçüm hatası sebepleri ile yanlış ölçülmüş olan x_i ve y_i gözlem değerlerinin, tahmin edilmek istenen regresyon doğrusu üzerinde yer alan tahmini değerlerine olan dik ya da belirli bir açı ile olan uzaklıklarının karesidir."

2.1.1 En Küçük Kareler (EKK) Açığortay Tekniği

Bu teknik, sırası ile Y ve X değişkenlerini bağımlı ve bağımsız değişken olarak dikkate alarak iki ayrı regresyon doğrusunun açıortay doğrusunu elde ederek çözümlemeyi gerçekleştirir. Elde edilen bu açıortay doğrusu hem X hem de Y'deki hataları dikkate aldığından klasik EKK tekniğinden ayrılarak Tip II Regresyon tekniği olarak adlandırılır [9]. Saraçlı (2008) çalışmasında, Tip II Regresyon teknikleri arasında EKK-Açıortay tekniğinin diğer tekniklere göre daha iyi bir sonuç verdiğini ortaya koymuştur.

EKK(X|Y) regresyon doğrusu için elde edilen eğim katsayısı $\hat{\beta}_1$ ve EKK(Y|X) regresyon doğrusu için elde edilen eğim katsayısı $\hat{\beta}_2$ olmak üzere, EKK-Açıortay doğrusuna ait eğim katsayısı, sabit katsayı ve bu katsayılarla ilişkin varyans ve kovaryanslar Eşitlik (1)-(4)'de verildiği gibi hesaplanabilir [9].

$$\hat{\beta}_{1AO} = (\hat{\beta}_1 + \hat{\beta}_2)^{-1} \left[\hat{\beta}_1 \hat{\beta}_2 - 1 + \sqrt{(1 + \hat{\beta}_1^2)(1 + \hat{\beta}_2^2)} \right] \quad (1)$$

$$\hat{\beta}_{0AO} = \bar{y} - \hat{\beta}_{0A1} \bar{x} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & Var(\hat{\beta}_{AO}) \\ &= \frac{\hat{\beta}_{AO}^2}{(\hat{\beta}_1 + \hat{\beta}_2)^2 (1 + \hat{\beta}_1^2) (1 + \hat{\beta}_2^2)} \left[(1 + \hat{\beta}_2^2)^2 Var(\hat{\beta}_1) \right. \\ &+ 2(1 + \hat{\beta}_1^2)(1 + \hat{\beta}_2^2) Cov(\hat{\beta}_1, \hat{\beta}_2) + (1 + \hat{\beta}_1^2)^2 Var(\hat{\beta}_2) \left. \right] \quad (3) \end{aligned}$$

$$Cov(\hat{\beta}_1, \hat{\beta}_2) = (\hat{\beta}_1 S_{xx}^2)^{-1} \left\{ \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) [y_i - \bar{y} - \hat{\beta}_1(x_i - \bar{x})] [y_i - \bar{y} - \hat{\beta}_2(x_i - \bar{x})] \right\} \quad (4)$$

2.1.2 Bilgi Veren Önsel Dağılım Kullanılarak Uygulanan Bayes Regresyon Tekniği

Bilgi veren önsel dağılım ile analiz yapılması halinde araştırmacı çoğu zaman tahmin edilmek istenen parametreye dair bilgiye sahip değildir. Ancak araştırmacının önsel bilgisi daha önceki yapılan araştırmalardan ve teorik bilgisine dayalı olarak oluşturulabilmektedir. Bu aşamada önsel bilgiyi en iyi şekilde yansıtan ve benzerlik fonksiyonu ile matematiksel olarak daha kolay bir şekilde birleşebilen dağılımlar kullanmak mümkündür. Birçok durumda, “Doğal Eşlenik Önsel Dağılımlar” bu özellikleri sağlayacak yapıya sahiptir. Doğal Eşlenik Önsel Dağılım ile olabilirlik fonksiyonunun birleşmesi ile ortaya çıkan sonsal dağılım, Doğal Eşlenik Önsel ile aynı dağılıma sahip olacaktır [10].

Bu bölümde doğal eşlenik önsel dağılım kullanılarak, bilgi veren önsel dağılım yardımı ile sonsal dağılım elde edilecektir. Bayes teoremi doğrusal regresyon modeline uyarlanmadan önce kısaca aşağıdaki gibi yazılı olarak ifade edilebilir.

$$\text{sonsal dağılım} \propto \text{olabilirlik fonksiyonu} \times \text{önsel dağılım} \quad (5)$$

Yukarıda ifade edilen teoreme dayanarak regresyon modelinin oluşturulabilmesi için öncelikle önsel dağılım oluşturulmalı ve daha sonra olabilirlik fonksiyonu ile birleştirilerek sonsal dağılım elde edilmelidir. Bu aşamada elde edilen Bayes ilkeleri Lineer Doğrusal Regresyon modeline uyarlanarak Lineer Bayes Regresyon Modeli elde edilebilmektedir.

$$y = X\beta + \varepsilon \quad (6)$$

Lineer Regresyon modeli olan Eşitlik (6)'ya göre, y , $(T \times 1)$ büyüklüğünde bağımlı değişkenlerin gözlem vektörü, X , K açıklayıcı değişkenleri üzerinde $(T \times K)$ boyutlu bir gözlem matrisi, ε , $\varepsilon \sim N(0, \sigma^2)$ dağılıma sahip $(T \times 1)$ boyutunda bir hata vektörü ve β ve σ hakkında bilgi edinmek istediğimiz parametreleri ifade etmektedir. Burada $\theta = (\beta', \sigma)'$ olmak üzere Eşitlik (5) yardımı ile Eşitlik (7) elde edilebilir [10].

$$g(\beta, \sigma | y) \propto l(\beta, \sigma | y) g(\beta, \sigma) \quad (7)$$

Bayesci yaklaşım için olabilirlik fonksiyonu Eşitlik (8)'de belirtildiği gibi yazılabilir [11].

$$l(\beta, \sigma | y) \propto \frac{1}{(2\pi)^{T/2}} \frac{1}{\sigma^T} \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} [(y - X\beta)'(y - X\beta)] \right\} \quad (8)$$

Burada $(b', \hat{\sigma}^2)$ yeterli istatistik olmak üzere Eşitlik (9) yazılabilir.

$$b = (X'X)^{-1}X'y, \hat{\sigma}^2 = (y - Xb)'(y - Xb)/v, \quad (9) \\ v = T - K$$

Eşitlik (9)'da belirtilen ifadeler EKK yöntemi ile elde edilen parametre tahmin edicileridir. Yukarıdaki denklemler kullanılarak elde edilecek olan $\bar{\beta}$, \bar{v} ve \bar{s}^2 ifadeleri önsel dağılıma ilişkin tahmin edicileri $\bar{\beta}$, \bar{v} ve \bar{s}^2 ifadeleri ise sonsal dağılıma ilişkin tahmin edicileri göstermektedir [12; 13].

Bayesci yaklaşım kullanılarak önsel dağılıma ilişkin β ve σ parametresinin ortalama ve varyans değerleri aşağıdaki eşitlikler ile elde edilir.

$$E[\beta | \sigma] = E[\beta] = \bar{\beta}, \text{cov}[\beta | \sigma] = A^{-1}\sigma^2, \quad (10) \\ A = (X'X)^{-1}X'$$

$$E[\sigma] = \frac{\Gamma[(\bar{v} - 1)/2]}{\Gamma(\bar{v}/2)} \left(\frac{\bar{v}}{2}\right)^{1/2} \bar{s}, \quad (11) \\ E[\sigma^2] = \frac{\bar{v}\bar{s}^2}{\bar{v} - 2}$$

A simetrik bir matris ve $A = A^{1/2}A^{1/2}$ olmak üzere Eşitlik (12) yazılırsa;

$$w = \begin{pmatrix} A^{1/2}\bar{\beta} \\ y \end{pmatrix}, W = \begin{pmatrix} A^{1/2} \\ X \end{pmatrix} \quad (12)$$

Olmak üzere;

Parametre tahmincileri;

$$\bar{\beta} = (W'W)^{-1}W'w \\ = (A + X'X)^{-1}(A\bar{\beta} + X'Xb) \quad (13)$$

$$\bar{v}\bar{s}^2 = \bar{v}s^2 + (w - W\bar{\beta})'(w - W\bar{\beta}) \\ = \bar{v}s^2 + y'y + \bar{\beta}'A\bar{\beta} - \bar{\beta}'(X'X)\bar{\beta} \quad (14)$$

$$\bar{v} = T + \bar{v} \quad (15)$$

ve Bayes regresyon modeli;

$$g(\beta, \sigma | y) \\ \propto \sigma^{-\bar{v}-K-1} \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} [\bar{v}\bar{s}^2 + (w - W\bar{\beta})'(w - W\bar{\beta}) + (\beta - \bar{\beta})'W'W(\beta - \bar{\beta})] \right\} \quad (16)$$

$$g(\beta, \sigma | y) \\ \propto \sigma^{-K} \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} (\beta - \bar{\beta})'(A + X'X)(\beta - \bar{\beta}) \right] \cdot \sigma^{-(\bar{v}+1)} \exp \left(-\frac{\bar{v}\bar{s}^2}{2\sigma^2} \right) \quad (17)$$

$$g(\beta, \sigma | y) \propto g(\beta | \sigma, y) \cdot g(\sigma | y) \quad (18)$$

elde edilir. Burada β parametresi için koşullu yoğunluk fonksiyonu $\bar{\beta}$ ortalamalı, $\sigma^2(A + X'X)^{-1}$ kovaryans matrisi ile “çok değişkenli normal” dağılıma sahiptir ve σ parametresi için de marjinal sonsal yoğunluk fonksiyonu \bar{v} ve \bar{s}^2 parametreleri ile “Ters-Gamma” dağılımına uymaktadır [10].

Bu çalışmada, gerçek veriler üzerinde Bayes-Açırtay tekniği ile farklı örneklem hacimlerinde regresyon modeli oluşturularak, HKO kriterine göre performansın değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, Saraçlı ve Çelik'in (2012) çalışmalarında [14] kullandığı, Van Yüzüncüyıl Araştırma Hastanesi Acil Servisine gelen 100 hastadan derlenen koltuk altı (aksiller) ve kulaktan ateş ölçer aletleri yardımı ile elde edilen gerçek veriler kullanılmıştır. Regresyon çözümlemesi yapılırken X değişkenine ait terimler koltuk altı ve Y değişkenine ait terimler ise kulaktan elde edilen veriler olarak kullanılmıştır. Verilerin analizi gerçekleştirilmeden önce ise normal dağılıma uygunluğu Kolmogorov-Smirnov testi ile incelenmiştir. Test sonucunda verilerin normal dağılıma uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.

Bayes tekniği ile elde edilen Açığortay regresyon denklemlerinin HKO değerlerinin hesaplanması amacı ile sırasıyla örneklem hacimleri 100 ve 30 olarak seçilmiştir. 100 birimlik veri seti, 30 önsel bilgi verisi ve 70 birimlik mevcut veri, ilk 30 gözlem değeri ise 5-25, 10-20 ve 15-15 şeklinde önsel bilgi verisi ve mevcut veri olarak ayrılarak regresyon modelleri oluşturulmuştur. Çalışmada önsel dağılımın belirlenmesi aşamasında ise, mevcut veri setinin dağılımının normal olması ve matematiksel açıdan regresyon denkleminin oluşturulmasında uygunluk sağlaması sebebi ile önsel dağılım olarak “Doğal Eşlenik Önsel Dağılım” seçilmiştir. Önsel dağılıma ilişkin β parametresinin ortalama ve kovaryans değerleri Eşitlik (19) ile, σ parametresine ait ortalama ve varyans değerleri ise Eşitlik (20) ile hesaplanmıştır.

$$E[\beta | \sigma] = E[\beta] = \bar{\beta}, \text{cov}[\beta | \sigma] = A^{-1}\sigma^2, \quad (19)$$

$$A = (X'X)^{-1}X'$$

$$E[\sigma] = \frac{\Gamma[(\bar{v} - 1)/2]}{\Gamma(\bar{v}/2)} \left(\frac{\bar{v}}{2}\right)^{1/2} \bar{s}, \quad (20)$$

$$E[\sigma^2] = \frac{\bar{v}\bar{s}^2}{\bar{v} - 2}$$

Burada $\bar{\beta}$ ve \bar{s} değerleri, önsel verilere ait EKK tekniği ile elde edilen tahmin değerleri ve σ^2 , önsel verilerle oluşturulan regresyon denkleminin ait hata değerini ifade etmektedir.

Çalışmada önsel dağılım için parametre değerlerine ait ortalama ve varyans değerlerinin belirlenmesinin ardından sonsal dağılımın oluşturulabilmesi amacı ile

STATA paket programı kullanılmıştır. Kullanılan programda, önsel verilere ait bilgiler ve mevcut veri bilgisi birleştirilerek Bayes(Y/X) ve Bayes(X/Y) doğruları hesaplanmıştır.

Önsel verilere ait bilgiler için ilk olarak, bilgi içeren önsel dağılım ile lineer Bayes Regresyon modelinin oluşturulması kısmında belirtildiği üzere β parametresinin dağılımı normal dağılım, σ parametresinin dağılımı ise ters-gamma dağılımı seçilerek bu iki parametre değeri için de hesaplanan ortalama ve varyans değerleri dikkate alınmış, ikinci olarak da X ve Y değişkenleri için önsel verilerin ortalama ve varyans değerleri hesaplanarak çözümleme gerçekleştirilmiştir.

Son olarak elde edilen önsel bilgi kullanılarak mevcut verilere bağlı olarak Bayes Regresyon denklemi elde edilmiştir.

Bayes tekniği ile elde edilen Açığortay denklemini oluşturmak amacı ile Bayes(Y/X) (Y bağımlı, X bağımsız değişken) ve Bayes(X/Y) (X bağımlı, Y bağımsız değişken) doğruları için sabit katsayı ve eğim katsayısı değerleri Eşitlik (21)' de belirtildiği gibi hesaplanmıştır.

$$\hat{\beta}_1 = \frac{n \sum x_i y_i - \sum(x_i) \sum(y_i)}{n \sum x_i^2 - \sum(x_i)^2}, \quad (21)$$

$$\hat{\beta}_0 = \bar{y} - \hat{\beta}_1 \bar{x}$$

Oluşturulan Bayes(Y/X) ve Bayes(X/Y) regresyon doğrularının eğim katsayıları sırası ile $\hat{\beta}_1$ ve $\hat{\beta}_2$ olarak alınarak Bayes-Açırtay regresyon doğrusunun eğim katsayısı ve sabit katsayı Eşitlik (1), (2)'de belirtildiği gibi hesaplanmış olup bu katsayılar bağlı Bayes-Açırtay regresyon denklemi Eşitlik (22)'de belirtildiği gibi hesaplanmıştır.

$$Y_{iBAYESAO} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_{AO} \bar{x}_i \quad (22)$$

Elde edilen Bayes(Y/X), Bayes(X/Y) ve Bayes-Açırtay regresyon denklemlerinin mevcut veri seti için sergiledikleri performansları ise Eşitlik (25)'de verilen HKO kriteri yardımıyla değerlendirilmiştir.

$$HKO = \frac{\sum(Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n - k} \quad (25)$$

3. Bulgular

Farklı örneklem hacimlerinde, önsel bilgi verisi ve mevcut veri hacimlerinin farklı olarak seçilmesi ile oluşturulan regresyon doğruları için hesaplanan önsel dağılımlara ait parametre değerlerinin ortalama ve varyans değerleri Tablo 1. ve 3'de verilmiştir. Ayrıca Bayes(Y/X), Bayes(X/Y) ve Bayes Açığortay regresyon tekniklerine ilişkin sabit katsayı, eğim katsayısı ve HKO değerleri Tablo 1. Ve 3'de belirtilmiştir.

Tablo 1. n=100 iken Bayes(Y/X) ve Bayes(X/Y) regresyon doğruları için hesaplanan önsel dağılıma ait parametrelerin ortalama ve varyans değerleri.

| | | β | | σ | |
|-----|------------|----------|---------|----------|---------|
| | | Ortalama | Varyans | Ortalama | Varyans |
| 30* | Bayes(Y/X) | 0,968 | 0,0035 | 0,1172 | 0,014 |
| | Bayes(X/Y) | 0,938 | 0,0031 | 0,1126 | 0,013 |
| 40* | Bayes(Y/X) | 1,004 | 0,0019 | 0,107 | 0,0116 |
| | Bayes(X/Y) | 0,929 | 0,0016 | 0,102 | 0,01005 |
| 50* | Bayes(Y/X) | 0,981 | 0,0014 | 0,1016 | 0,01043 |
| | Bayes(X/Y) | 0,953 | 0,0014 | 0,1016 | 0,01043 |

* Önsel bilgi verisi için örneklem hacmi

Tablo 2. n=100 iken Bayes-Açırtay, Bayes(Y/X) ve Bayes(X/Y) regresyon teknikleri için hesaplanan sabit katsayı, eğim katsayısı ve HKO değerleri.

| | 30*-70** | | | 40*-60** | | | 50*-50** | | |
|------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|
| | β_0 | β_1 | HKO | β_0 | β_1 | HKO | β_0 | β_1 | HKO |
| Bayes _(Y X) | 0,944 | 0,976 | 0,009651 | 0,993 | 0,969 | 0,008491 | 0,972 | 0,961 | 0,009083 |
| Bayes _(X Y) | 0,911 | 0,979 | 0,009503 | 0,917 | 0,979 | 0,009126 | 0,943 | 0,978 | 0,009829 |
| Bayes _{AO} | 0,761 | 0,975 | 0,008408 | 0,798 | 0,974 | 0,008404 | 0,798 | 0,974 | 0,008404 |

* Önsel bilgi verisi için örneklem hacmi

** Mevcut veri seti için örneklem hacmi

Tablo 1. ve Tablo 2. incelendiğinde, 100 birimlik veri seti 30 birimlik önsel bilgi ve 70 birimlik mevcut bilgi verisi olarak ayrıldığında, Bayes(Y/X) tekniği için önsel verilere ait β 'nin dağılımı Normal(0,968, 0,0035), σ 'nın dağılımı Ters-Gamma(0,1172, 0,014) ve X bağımsız değişkeninin dağılımı Normal(37,06,0,1251) iken sonsal dağılımın HKO değeri 0,009651, Bayes(X/Y) tekniği için önsel verilere ait β 'nin dağılımı Normal(0,938, 0,0031), σ 'nın dağılımı Ters-Gamma(0,1126, 0,013) ve Y bağımsız değişkeninin dağılımı Normal(36,84, 0,1291) iken sonsal dağılımın HKO değeri 0,009503 ve Bayes(Y/X) ve Bayes(X/Y) teknikleri ile oluşturulan regresyon doğrularının açırtayı alınarak elde edilen Bayes-Açırtay tekniğinin HKO değeri 0,008408 olarak hesaplanmıştır.

100 birimlik veri seti 40 birimlik önsel bilgi verisi ve 60 birimlik mevcut veri olarak ayrıldığında, Bayes(Y/X) tekniği ile hesaplanan önsel verilere ait β 'nin dağılımı Normal(1,004, 0,0019), σ 'nın dağılımı Ters-Gamma(0,107, 0,0116) ve X bağımsız değişkeninin dağılımı Normal(37,15, 0,1415) iken sonsal dağılıma ait HKO değeri 0,008491, Bayes(X/Y) tekniği için önsel verilere ait β 'nin dağılımı Normal(0,929, 0,0016), σ 'nın dağılımı Ters-Gamma(0,102, 0,01005) ve Y bağımsız değişkeninin dağılımı Normal(36,94, 0,1530) iken sonsal dağılımın HKO değeri 0,009126 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Bayes(Y/X) ve Bayes(X/Y) tekniği ile oluşturulan regresyon doğrularının açırtayı alınarak oluşturulan Bayes-Açırtay tekniğinin HKO değeri 0,008404 olarak hesaplanmıştır.

100 birimlik veri seti 50 birimlik önsel bilgi verisi ve 50 birimlik mevcut veri olarak ayrıldığında ise Bayes(Y/X) tekniği için önsel verilere ait β 'nin dağılımı Normal(0,981, 0,0014), σ 'nın dağılımı Ters-Gamma(0,1016, 0,01043) ve X bağımsız değişkeninin

dağılımı Normal(37,11, 0,1457) iken sonsal dağılımın HKO değeri 0,009083, Bayes(X/Y) tekniği için önsel verilere ait β 'nin dağılımı Normal(0,953, 0,0014), σ 'nın dağılımı Ters-Gamma(0,1016, 0,01043) ve Y bağımsız değişkeninin dağılımı Normal(36,92, 0,1457) iken sonsal dağılımın HKO değeri 0,009829 olarak hesaplanmıştır. Buna ek olarak Bayes(Y/X) ve Bayes(X/Y) tekniği ile elde edilen regresyon doğrularının açırtayı alınarak oluşturulan Bayes-Açırtay tekniğinin HKO değeri 0,008404 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 2.'ye göre 100 birimlik veri seti 40 birimlik önsel bilgi verisi ve 60 birimlik mevcut veri olarak ayrıldığında, elde edilen Bayes(Y/X) ve Bayes(X/Y) tekniklerinin daha düşük HKO değerlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca 100 birimlik veri seti 40*-60** ve 50*-50** olarak ayrıldığında Bayes-Açırtay tekniğinin HKO değerlerinin eşit ve 30*-70** alınarak oluşturulan Bayes-Açırtay tekniğine göre daha az hataya sahip oldukları görülmektedir. Genel olarak HKO değerleri incelendiğinde ise Bayes-Açırtay tekniğinin HKO değerlerinin Bayes(Y/X) ve Bayes(X/Y) teknikleri için hesaplanan HKO değerlerine göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3. ve Tablo 4.'e göre, 30 birimlik veri seti 5 birimlik önsel bilgi verisi ve 25 birimlik mevcut veri olarak ayrıldığında önsel bilgi verisine ait β parametresinin dağılımı Normal(0,696, 0,0087), σ parametresinin dağılımı Ters-Gamma(0,3069, 0,015) ve X bağımsız değişkeninin dağılımı Normal(36,94, 0,1144) iken Bayes(Y/X) tekniğinin HKO değeri 0,013328 olarak hesaplanmıştır. Önsel bilgi verisine ait β parametresinin dağılımı Normal(1,363, 0,0342), σ parametresinin dağılımı Ters-Gamma(0,4341, 0,03) ve Y bağımsız değişkeninin dağılımı Normal(36,66, 0,0584) iken ise Bayes(X/Y) tekniğinin HKO değeri 0,012726 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Bayes(Y/X) ve

Tablo 3. n=30 iken Bayes(Y/X) ve Bayes(X/Y) regresyon doğruları için hesaplanan önsel dağılıma ait parametrelerin ortalama ve varyans değerleri.

| | | β | | σ | |
|-----|------------|----------|---------|----------|---------|
| | | Ortalama | Varyans | Ortalama | Varyans |
| 5* | Bayes(Y/X) | 0,696 | 0,0087 | 0,3069 | 0,015 |
| | Bayes(X/Y) | 1,363 | 0,0342 | 0,4341 | 0,03 |
| 10* | Bayes(Y/X) | 0,865 | 0,0126 | 0,1162 | 0,0147 |
| | Bayes(X/Y) | 1,019 | 0,0175 | 0,1263 | 0,0173 |
| 15* | Bayes(Y/X) | 0,885 | 0,0031 | 0,2985 | 0,00945 |
| | Bayes(X/Y) | 1,072 | 0,0046 | 0,3338 | 0,0118 |

* Önsel bilgi verisi için örneklem hacmi

Tablo 4. n=30 iken Bayes-Açıortay, Bayes(Y/X) ve Bayes(X/Y) regresyon teknikleri için hesaplanan sabit katsayı, eğim katsayısı ve HKO değerleri.

| | 5*-25** | | | 10*-20** | | | 15*-15** | | |
|------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|
| | β_0 | β_1 | HKO | β_0 | β_1 | HKO | β_0 | β_1 | HKO |
| Bayes _(Y X) | 0,621 | 0,978 | 0,013328 | 0,725 | 0,975 | 0,013033 | 0,864 | 0,973 | 0,019648 |
| Bayes _(X Y) | 0,813 | 0,984 | 0,012726 | 0,796 | 0,984 | 0,012786 | 1,042 | 0,976 | 0,0163 |
| Bayes _{AO} | 0,488 | 0,981 | 0,012802 | 0,543 | 0,979 | 0,012797 | 0,728 | 0,975 | 0,012785 |

* Önsel bilgi verisi için örneklem hacmi

** Mevcut veri seti için örneklem hacmi

Bayes(X/Y) teknikleri ile elde edilen regresyon doğrularının açıortayı alınarak oluşturulan Bayes-Açıortay tekniğinin HKO değeri 0,012802 olarak hesaplanmıştır.

30 birimlik veri setinin 10 birimlik önsel bilgi verisi ve 20 birimlik mevcut veri olarak ayrıldığı durumda, önsel bilgi verisine ait β parametresinin dağılımı Normal(0,865, 0,0126), σ parametresinin dağılımı Ters-Gamma(0,1162, 0,0147) ve X bağımsız değişkeninin dağılımı Normal(37,02, 0,0876) iken Bayes(Y/X) tekniğine ait HKO değeri 0,013033 olarak hesaplanmıştır. Önsel bilgi verisine ait β parametresinin dağılımı Normal(1,019, 0,0175), σ parametresinin dağılımı Ters-Gamma(0,1263, 0,0173) ve Y bağımsız değişkeninin dağılımı Normal(36,76, 0,0744) iken Bayes(X/Y) tekniğinin HKO değeri 0,012786 olarak hesaplanmıştır. Buna ek olarak Bayes(Y/X) ve Bayes(X/Y) tekniği ile oluşturulan regresyon doğrularının açıortayı alınarak oluşturulan Bayes-Açıortay tekniğinin HKO değerinin 0,012797 olduğu görülmektedir.

30 birimlik veri seti, 15 birimlik önsel bilgi verisi ve 15 birimlik mevcut veri olarak ayrıldığında ise, önsel bilgi verisine ait β parametresinin dağılımı Normal(0,885, 0,0031), σ parametresinin dağılımı Ters-Gamma(0,2985, 0,00945) ve X bağımsız değişkeninin dağılımı Normal(37,03, 0,1742) iken Bayes(Y/X) tekniğinin HKO değeri 0,019648 olarak hesaplanmıştır. Önsel bilgi verisine ait β parametresinin dağılımı Normal(1,072, 0,0046), σ parametresinin dağılımı Ters-Gamma(0,3338, 0,0118) ve Y bağımsız değişkeninin dağılımı Normal(36,75, 0,1438) iken ise Bayes(X/Y) tekniğinin HKO değeri 0,0163 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Bayes-Açıortay regresyon tekniğinin HKO değerinin 0,012785 olduğu görülmektedir.

Tablo 4.'e göre, Bayes(Y/X) tekniği için hesaplanan HKO değerinin, 30 birimlik veri seti 10*-20** şeklinde

ayrıldığında daha düşük olduğu görülmektedir. Bayes(X/Y) tekniğinin HKO değeri ise 75 birimlik veri seti 5*-25** şeklinde ayrıldığında daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bayes-Açıortay tekniğinin HKO değerinin önsel bilgi verisinin örneklem hacmi arttıkça azaldığı ve 30 birimlik veri seti 5*-25** şeklinde ayrıldığında en düşük HKO değerine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca 30 birimlik veri setinin 5*-15** ve 10*-20* şeklinde ayrıldığı durumlarda Bayes(X/Y) tekniği için hesaplanan HKO değerinin Bayes(Y/X) ve Bayes-Açıortay tekniklerinin HKO değerine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Buna ek olarak, 30 birimlik veri setinin 15*-15** şeklinde ayrılması halinde Bayes-Açıortay tekniği için hesaplanan HKO değerinin Bayes(Y/X) ve Bayes(X/Y) tekniklerinin HKO değerlerine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, Bayesci yaklaşım açıklanarak, bu yaklaşım aracılığı ile sadece bağımlı değişkenler değil, aynı zamanda bağımsız değişkenlerinin hatalarını da analize dahil eden Tip II regresyon tekniklerinden biri olan Açıortay tekniği kullanılarak parametre tahminleri yapılmış ve Bayes-Açıortay tekniği ortaya konmuştur. Yapılan analizlerde farklı örneklem hacimleri, bu örneklem hacimlerinde farklı önsel bilgi veri hacmi ve farklı mevcut veri hacimleri alınarak Bayes-Açıortay tekniğinin performansına ilişkin değerlendirmeler yapılmıştır. Çalışmada elde edilen bulgular gerçek veri setinden elde edilmiş olup bir simülasyon yapılmamıştır.

Bayes-Açıortay tekniğinin performansının değerlendirilmesi amacı ile yapılan analizler sonucunda regresyon doğrularının HKO değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda Bayes-Açıortay tekniği için elde edilen HKO değerlerinin, 30 birimlik veri seti için 5*-25** ve 10*-20** olarak ayrılan örneklerle kurulan Bayes(X/Y)

modeli hariç, Bayes(Y/X) ve Bayes(X/Y) regresyon doğruları için hesaplanan HKO değerlerine göre daha düşük olduğu ve performansının daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Daha önce yapılan araştırmalarda Bayes tekniğinin küçük örneklem hacimlerinde daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiş olup yapılan bu çalışmada büyük örneklem hacminde (n=100) tüm veri setleri için Bayes-Açığortay tekniğinin daha düşük HKO değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Çalışmada önsel bilgi ve mevcut verilerin örneklem hacimlerinin artırılıp azaltılması sonucunda her bir veri seti için hesaplanan regresyon doğrularının HKO değerlerine ilişkin genel olarak Bayes-Açığortay tekniğinin klasik tekniğe göre yakın veya daha iyi sonuçlar verdiği söylenebilmektedir. Bazı veri setlerinde önsel bilgi veri hacminin küçük olduğu ve mevcut veri hacminin daha büyük olduğu durumda HKO değerinin düşük olduğu, bazılarında ise önsel bilgi veri hacminin büyük, mevcut veri hacminin küçük olduğu durumlarda HKO değerinin düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Genel olarak herhangi bir regresyon modeli oluşturmada gerekli varsayımların sağlanması halinde Tip I Regresyon tekniği kullanılmakta ve oluşturulan regresyon modeline ilişkin parametre tahmin etmede klasik yöntemler kullanılmaktadır. Fakat gerçekte elde edilen bağımsız değişkenlerden oluşabilecek hataların da analize dahil edilebilmesini sağlayan Tip II Regresyon tekniklerinin kullanılması yapılan analizlerde avantaj sağlamaktadır. Tip II regresyon tekniklerinden biri olan Açığortay tekniğinde parametre tahmin yöntemi olarak EKK tekniği kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise, EKK tekniği yerine, Bayes yaklaşımı aracılığıyla parametre tahmini yapılarak ilk defa Bayes-Açığortay tekniği ortaya konmuştur. Ayrıca ortaya konulan bu tekniğin literatüre önemli bir katkı sağlayacağı öngörülmektedir.

Etik Beyanı

Bu çalışma, Ece Özgören'in Sinan Saraçlı danışmanlığında Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde tamamlanan yüksek lisans tezinden üretilmiş olmakla birlikte 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] Stigler, S. M. 1983. Who Discovered Bayes's Theorem. *The American Statistician*, 37(4), 290-296.
- [2] Bolstad, W. M. 2007. *Introduction to Bayesian Statistics*. 2nd edition. Wiley – Interscience Hamilton, New Zealand, 463s.
- [3] Avcı, E. 2012. *Bayesci Sağkalım Analizi ve Meme Kanseri Verileri Üzerine Bir Uygulama*. Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora 82s, Tezi, İstanbul.
- [4] Altındağ, İ. 2015. *Bayesci Doğrusal Olmayan Yapısal Eşitlik Modeli*. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 150s, Konya.
- [5] Saraçlı, S. 2008. *Ölçüm Hatalı Modellerde Doğrusal Regresyon Tekniklerinin Karşılaştırılması-Monte Carlo Simülasyon Çalışması*. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 90s, Eskişehir.
- [6] Özgören, E. 2019. *Bayes Açığortay Regresyon Tekniği ve Bir Uygulama*. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 87s, Afyonkarahisar.
- [7] Çiftçi, F. 2009. *Regresyonda Alternatif Metotlar*. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 103s, Konya.
- [8] Çevik, M. 2009. *Doğrusal Olmayan Bayesci Regresyon ve Yüksek Frekanslı Ses Sistemlerinde Bir Uygulama*. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 94s, İstanbul.
- [9] Isobe, T., Feigelson, E.D., Akritas, M.G., Babu, G.J. 1990. *Linear Regression in Astronomy I. The Astrophysical Journal*, 364, 104-113.
- [10] Judge, G.G, Griffiths, W.E., Hill, R.C., Lütkepohl, H., Lee, T. 1985. . 2nd edition. *The Theory and Practice Of Econometrics*. John Wiley&Sons. Canada, 999s.
- [11] Genç, A., Karadavut, U., Palta, Ç. 2010. *Lineer Olmayan Bayesci Regresyon ve Tarım Alanında Bir Uygulama*. TÜBAV Bilim Dergisi, 3(3), 250-258.
- [12] Tiao B., Zellner, A. 1964. *Bayes's theorem and the use of prior knowledge in regression analysis*. *Biometrika*, 51(1/2), 219-230.
- [13] Gasım, N. 2013. *Bayesci Model İle Doğrusal Regresyon Modellerinin Karşılaştırılması Üzerine Bir Uygulama*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 91s, İzmir.
- [14] Saraçlı, S., Çelik, E. 2012. *Metot Karşılaştırma Çalışmalarında Bland-Altman ve Tip II Regresyon Analizinin Karşılaştırılması*. Düzce Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2(1), 11-14.

Yeşil Mutabakat Çerçevesinde Kentsel Yeşil Alanların Yeşil Altyapı Sistemine Entegrasyonu: Antalya-Konyaaltı Örneği

Serdar SELİM¹ 

¹ Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi, Uzay Bilimleri ve Teknolojileri Bölümü, 07058, Antalya, Türkiye

(Alınış / Received: 13.03.2021, Kabul / Accepted: 13.10.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Avrupa yeşil mutabakatı,
Yeşil altyapı,
Ekolojik ağ,
Ekolojik koridor,
Uzaktan algılama

Özet: Avrupa Yeşil Mutabakatı (A European Green Deal), iklim ve çevreyle ilgili zorluklarla mücadele için kararlı adımlar atılmasını sağlamak üzere 2019 yılında çağrıya çıkan kapsamlı bir büyüme stratejisidir. Bu stratejinin, ekosistem ve biyoçeşitliliği korumak, geliştirmek, sürdürülebilir ve akıllı hareketliliği sağlamak ana başlıkları, yeşil altyapı sistemlerinin temel çıktıları olarak çalışmanın çerçevesini oluşturmaktadır. Yeşil altyapı sistemi, kentsel alanda ekolojik ve sosyal faydaları birleştirilmesi yanında eksik olan ekosistem hizmetlerini de sağlama potansiyeline sahiptir. Ancak birçok kent birbirinden bağımsız yeşil alana sahip olmasına rağmen, bağlantıların planlanmamış olmasından dolayı yeşil altyapı sisteminin faydalarından yararlanamamaktadır. Bu çalışma, kentsel yeşil alanları, yeşil altyapı sistemine entegre ederek bütünleşik bir ekolojik ağ sistemi önermeyi amaçlamaktadır. Bu kapsamda, Antalya ili Konyaaltı bölgesi özelinde uzaktan algılama ve coğrafi bilgi sistemleri kullanılarak uydu görüntüleri yardımıyla kentsel yeşil alanlar belirlenmiştir. Ardından yeşil alanlar, peyzajların yapısal ve işlevsel devamlılığı sağlamak üzere, yeşil altyapı sisteminin bağlantı elemanları olan akarsu ve karayolları vasıtasıyla birleştirilerek ekolojik koridorlar oluşturulmuştur. Son olarak, oluşturulan yeşil altyapı sisteminin kent bütününe hizmet edebilmesi açısından, potansiyel ekolojik koridor önerileri sunulmuştur. Bu çalışma, sürekli büyüyen ve genişleyen kentlerde, yeşil alanların ekolojik koridorlar ile birbirine bağlanarak yeşil altyapı sistemlerinin oluşturulmasına ve geliştirilmesine dair örnek oluşturmakta, kentsel planlama stratejilerinde biyolojik çeşitliliğin korunmasına katkı sağlayacak model sunmaktadır.

Integration of Urban Green Lands into Green Infrastructure System in the Framework of European Green Deal: The Case Study of Konyaaltı-Antalya, Turkey

Keywords

European green deal,
Green infrastructure,
Ecological network,
Ecological corridor,
Remote sensing

Abstract: A European Green Deal is a comprehensive growth strategy called for in 2019 to ensure decisive action to tackle climate and environmental challenges. The main topics of this strategy are to protect ecosystem services and biodiversity, to ensure sustainable and smart mobility. These main headings are the main outputs of green infrastructure systems and these outputs form the framework of the study. Green infrastructure system has the potential to provide missing ecosystem services in many urban areas, as well as combining ecological and social benefits. However, although many cities have independent green spaces, they cannot benefit from the advantages of the green infrastructure system due to the unplanned ecological connections. This study aims to propose a holistic ecological network system by integrating urban green lands into the green infrastructure system. In this context, urban green areas were determined by using remote sensing and geographical information systems with the help of satellite images in Konyaaltı, Antalya/Turkey. Then, in order to ensure the structural and functional continuity of the landscapes, ecological corridors were created by combining green lands with rivers and highways which are the connecting elements of the green infrastructure system. Finally, potential ecological corridor suggestions are presented in order for the established green infrastructure system to serve the whole city. This study is an example of the establishment and development of green infrastructure systems by connecting green lands with ecological corridors in constantly growing and expanding cities and provides a model that will contribute to the protection of biodiversity in urban planning strategies.

1. Giriş

Küresel çevre sorunları, özellikle 19. yüzyıldan itibaren tüm dünyanın ortak gündemini oluşturmaya başlamıştır [1]. İklim değişikliği, atmosferdeki karbondioksit miktarındaki salınımlar, artan konut ihtiyacına paralel olarak betonlaşmanın yeşil alanlar üzerindeki baskıları, biriken atıklar vb. çevre sorunları, ülkeleri küresel ölçekte çözüm arayışlarına yönlendirmiştir [2]. Çevre sorunları ve küresel iklim değişikliğinin uluslararası alanda devletlerin gündemine alınıp ve çözüm arayışlarının başlaması, Birleşmiş Milletler tarafından Haziran 1972'de Dünya gündemine taşınmıştır. Konferans sonunda çevre ile uyumlu ekonomik kalkınmaya yönelik bir dizi öneri içeren bildirge açıklanmıştır [3]. Devamında, çevre sorunlarının çok ciddi seviyelere ulaştığı, ekonomik kalkınma için çevre konularının ikinci planda kaldığı, endüstriyel kirliliğin endişe verici seviyelerde olduğu ve yeşil alanlara baskının artarak devam ettiği sonuçları ile 1987 yılında sürdürülebilir kalkınma kavramının da ilk kez ele alındığı, "Ortak Geleceğimiz" raporu yayınlanmıştır [4]. 1992 yılında ise çevre ve kalkınma konularının dengeli ve sürdürülebilir bir şekilde yürütülmesi ve biyolojik çeşitlilik sözleşmesi konularında mutabakat sağlanmıştır [5]. Türkiye, 1996 da Biyolojik Çeşitlilik Sözleşmesine ve 2009'da da İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesine taraf olmuştur. Başta karbondioksit olmak üzere sera gazı salınımlarının dünya genelinde artmaya devam etmesi ve iklim değişikliğinin olumsuz etkilerinin daha da hissedilir olması üzerine 1997'de Kyoto'da Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi imzalanmıştır [6]. 2015 tarihinde ise, sürdürülebilir şehirler, iklim değişikliği, kuraklıkla mücadele, biyoçeşitliliğin korunması gibi çevre konularını kapsayan "Gündem 2030: BM Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri (SKH)" kabul edilmiştir [7]. Çevre ve sürdürülebilirlik konularında daha keskin ve net adımların atılmasını taahhüt eden "Yeşil Mutabakat (A European Green Deal)" çağrısı, 2050 yılına kadar Avrupa kıtasını iklim nötr hale getirmek üzere kapsamlı politikalar tasarlamayı amaçlamaktadır [8, 9]. Yapılan tüm toplantıların temel hedefi iklim ve çevre ile ilgili zorlukların üstesinden gelmek, sürdürülebilir ekolojik kalkınmayı sağlamak, kentleri daha yaşanılabilir hale dönüştürmek ve gelecek nesillere yeşil dokunun aktarımı sağlamak olarak özetlenebilir. Yeşil Mutabakat ile, 2050 yılına kadar net sera gazı emisyonlarının sıfıra indirilmesi ve ekonomik büyümenin kaynak kullanımından ayrılması hedeflenmektedir. Bu bağlamda, "iklim değişikliği ile mücadele", "temiz, erişilebilir ve güvenli enerji", "temiz, dögüsel ekonomi için sanayi", "enerji ve kaynak verimliliği sağlanmış binalar", "sürdürülebilir ve akıllı hareketlilik/ulaşım", "tarladan çatala (sofraya) tarım", "ekosistem ve biyoçeşitlilik", "sıfır kirlilik, toksiklerden arınmış çevre", "Avrupa araştırma alt yapılarına destek için bilginin güçlendirilmesi", "vatandaşların sürdürülebilir ve iklim değişikliğinden arındırılmış bir

Avrupa'ya geçiş için hazırlanması (bilgi, beceri)", ve "uluslararası işbirliğini" içeren 11 öncelikli alan altında 20 konu başlığı belirlenmiştir [10]. İlgili konu başlıklarının birçoğu yeşil altyapı sistemlerinin temel çıktılarını oluşturmaktadır. Yeşil altyapı, doğal ve kültürel çevrelerde sürdürülebilir alan kullanımını hedefleyen, ekolojik, sosyal ve çevresel sorunlara stratejik çözümler üreten bir yaklaşımdır. Uygulandığı çevrenin özellikle ekolojik sistemine katkı sağlayan, ekosistem sağlığını iyileştiren, birbiri ile bağlantılı açık yeşil alan sistemidir [11]. Yeşil altyapı sistemi, biyolojik çeşitliliğe katkı sağlarken, birbirinden bağımsız yeşil alanları bağlayarak ekolojik ağ sistemi kurmaktadır. Bu ekolojik ağ sistemi, özellikle kentsel mekanlarda iklimin dengelenmesi, yaban hayatının hareketliliğinin sağlanması, karbondioksit ve oksijen miktarının dengelenmesi, kentsel ısı adası etkilerinin düzenlenmesi gibi birçok faydayı beraberinde getirmektedir [12].

Yeşil altyapı sistemi temelde çekirdek alanlar ve ekolojik koridorlardan oluşmaktadır [12]. Doğal ormanlar, sulak alanlar, geniş alanlara yayılan çayırıklar, bitki örtüsü yoğun alanlar vb. ekolojik özellikleri yönüyle bütüncül yapı gösteren ve içerisinde yaban hayatını barındıran bölgeler çekirdek alanları oluşturmaktadır, bu çekirdek alanları doğrusal olarak birbirine bağlayan bitki örtüsü ise ekolojik koridorları oluşturmaktadır. Özellikle kentsel alanlarda, büyük parklar, bitkilendirilmiş ve geniş alanlara yayılmış oyun alanları, rekreasyonel açık yeşil alanlar, kent ormanları vb. bölgeler yeşil altyapı sisteminin çekirdek alanları olarak tanımlanabilir. Yine kentsel alanlarda, yeşil dokuya sahip karayolları, bisiklet yolları, yürüyüş koridorları, akarsular, ana cadde ve sokaklar ekolojik bağlantıların birer elemanı olarak tanımlanabilmektedir. Bu bağlamda birbirine bağlı çekirdek alan sistemleri, hava ve su kalitesini iyileştirme, taşkın kontrolü, yaban hayatına habitat oluşturma, iklimi dengeleme, aktif ve pasif rekreasyonel ihtiyaçları karşılama, yaban hayatının hareketliliğini sağlama vb. gibi birçok faydayı beraberinde getirmektedir [13]. Sosyal, ekonomik ve çevresel sürdürülebilirlik için gerekli olan ekolojik çerçeve, yeşil altyapı sistemleriyle sağlanabilmektedir. Bu sistem, doğal ve kültürel alanlarda ekolojik özellikleri bakımından değerli görülen her bir parçayı peyzaj sistemi içerisine dahil ederek bir bütün olarak kapsayan, kentsel yaşamı destekleyen ve geliştiren bütüncül bir sistemdir. Bunun yanında planlama süreçlerinde yapısal çalışmaların tamamlayıcısı olan ve ekolojik çözümler üreten kapsamlı bir sistemin en önemli bileşenidir.

Tüm bu özellikleri, yeşil altyapı sistemlerinin kurulmasını ve mekânsal planlamalarda dikkate alınması gerekliliğini doğurmaktadır. Ancak günümüzde, özellikle kentlerdeki yeşil alanlar özelinde bütüncül bir sistemden bahsetmek mümkün değildir. Kişi başına düşen yeşil alan miktarının yeterli olduğu kentlerde bile bu yeşil doku birbirinden

bağımsız ve kopuk olarak görülmektedir [14]. İmar adaları arasında kalan tanımsız boşluklar park olarak nitelendirilmekte ancak bir kent sistemi içerisinde bütünü parçaları olarak görülmemektedir [15]. Birbirinden bağımsız olarak oluşturulan veya doğal olarak var olan ancak kentleşme baskısı ile küçülen ve diğer habitatlarla bağlantısı kopan alanlar için bütüncül ve kapsayıcı bir ekolojik sistemin oluşturulması gerekmektedir. Bu gereklilik, Yeşil Mutabakat kapsamında 2050 yılı hedeflerine ulaşmada yeşil altyapı sistemlerinin kurulması ön plana çıkarmaktadır. Ayrıca yeşil altyapı, Avrupa Komisyonu tarafından 2030'a kadar Avrupa Birliği Biyolojik Çeşitlilik Stratejisinde ekosistemlerin korunması için önemli bir araç olarak tanıtılmaktadır [16].

Bu çalışma, Yeşil Mutabakat kapsamında belirlenen 11 öncelikli alandan, İklim Değişikliği ile Mücadele, Sürdürülebilir ve Akıllı Hareketlilik/Ulaşım, Ekosistem ve Biyoçeşitlilik, Sıfır Kirlilik, Toksiklerden Arınmış Çevre ana başlıklarına doğrudan katkı sağlamak üzere kentsel alanda var olan peyzaj bileşenlerini birbiri ile bağlantılı bütüncül bir sisteme dönüştürmeyi hedefleyen, bu kapsamda yeşil altyapı sistemlerini kuran ve bu sistemin sürdürülebilirliği için öneriler geliştiren uygulanabilir örneklerden birini sunmaktadır.

Bu çalışma kapsamında öncelikle sosyal, kültürel ve çevresel özellikleri nedeniyle değerli görülen bir örnek alanı seçilmiş, bu örnek alanı uzaktan algılama ve coğrafi bilgi sistemleri ile sayısallaştırılarak yeşil altyapı bileşenleri kapsamında sınıflandırılmış, sistemin bileşenleri belirlenerek bağlantıları oluşturulmuş, bağımsız bileşenlerin ise bu ağ sistemine dahil edilmesi için gerekli bağlantı önerileri sunulmuştur. Kent ölçeğinde hazırlanan bu çalışmanın, Yeşil Mutabakat çerçevesinde birçok kent ve bölge için uygulanabilir olması sebebiyle yaygın etkiye sahip olduğu öngörülmektedir.

2. Materyal ve Metod

Birbiri ile bağlantılı açık yeşil alan sisteminin kentlere entegrasyonu üzerine odaklanan bu çalışma, Türkiye'nin en önemli turizm destinasyonlarının başında gelen Antalya ili, Konyaaltı bölgesi ve yakın çevresinde yürütülmüştür. Çalışmanın temel materyalini kapsayan Konyaaltı ilçesindeki açık yeşil alanlar, uzaktan algılama yöntemleriyle kentsel tasarım perspektifinde yeşil altyapı sistemini oluşturacak şekilde kurgulanmıştır.

2.1. Materyal

Çalışma, Antalya ili Konyaaltı bölgesi ve yakın çevresini kapsayan, turizm potansiyeli bakımından oldukça yüksek, kentleşmenin ve hareketliliğin yoğun olduğu bir alanda yürütülmüştür. Çalışma alanını içerisine alan köşe koordinatları; 36°55'42.27"K ve

30°43'45.47"D, 36°55'21.97"K ve 30°35'47.92"D, 36°51'29.45"K ve 30°36'12.85"D, 36°51'51.20"K ve 30°43'57.06"D şeklindedir (Şekil 1). İlçenin temel ekonomik ve ticari faaliyeti turizm sektörü ile bu sektöre bağlı olarak gelişen hizmet sektörüne dayanmakta ve bölgede çok sayıda otel bulunmaktadır.



Şekil 1. Çalışma alanı konumu

Antalya ili, Türkiye'nin en kalabalık 5. ili olarak yaklaşık 2,5 milyon nüfusa ve 20 bin km² lik bir alana sahiptir [17]. Çalışma alanı ise ilin Konyaaltı ilçesiyle birlikte, Kepez, Muratpaşa ve Döşemealtı ilçelerinin bir bölümünü kapsamaktadır. Sadece Konyaaltı ilçesinde, Konyaaltı İlçe Nüfus Müdürlüğü verilerine göre ortalama 200 bin kişi yaşamaktadır.

Çalışma alanının ve sınırlarının seçiminde, kentsel gelişmenin yoğun olması, yapılaşmanın devam etmesi, doğal ve kültürel alanları içerisinde barındırması, turist hareketliliğinin ve insan sirkülasyonunun fazla olması etkili olmuştur. Ayrıca 1 milyon 438 bin 847 metrekare toplam yeşil alan ile Konyaaltı İlçesi'nde kişi başına 11,62 metrekare yeşil alan düştüğü ifade edilmektedir [18]. Çalışmada yardımcı materyal olarak, Haziran 2020 tarihli 30 m çözünürlüklü Landsat 8 uydu görüntüleri ve görüntüleri işlemek üzere, QGIS 3.6 ve ArcGIS 10.4 yazılımları kullanılmıştır (Tablo 1).

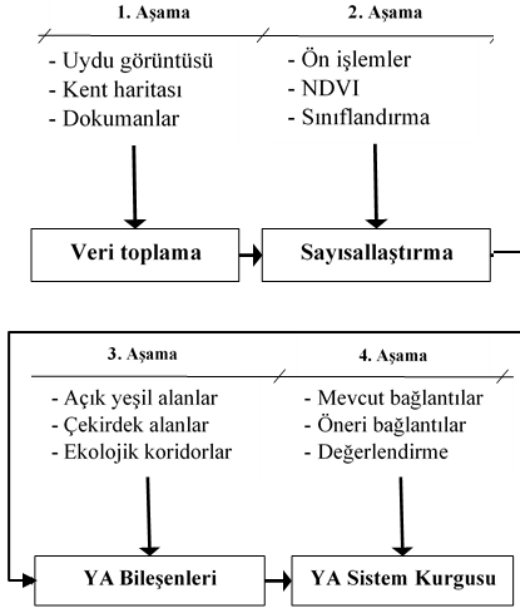
Tablo 1. Kullanılan uydu görüntüsü özellikleri

| Landsat 8 Operational land Imager (OLI) | Bantlar | Dalga boyu (µm) | Çözünürlük (m) |
|-----------------------------------------------------|--------------|--------------------|-------------------|
| | Bant 2- Mavi | 0.45-0.51 | 30 |
| Bant 3 - Yeşil | 0.53-0.59 | 30 | |
| Bant 4 - Kırmızı | 0.64-0.67 | 30 | |
| Bant 5 - Yakın kızıl ötesi (NIR) | 0.85-0.88 | 30 | |

2.2. Yöntem

Çalışma yöntemi dört temel aşamadan oluşmaktadır (Şekil 2). 1- Veri toplama; bu aşamada çalışma alanına ait uydu görüntüleri açık erişimde olan <https://earthexplorer.usgs.gov/> internet sitesi üzerinden online olarak indirilmiştir. Ayrıca yeşil altyapı (YA) sistemi elemanları ve güncel yeşil altyapı stratejilerine yönelik literatür araştırması yapılmış, yazılı ve görsel dokümanlar temin edilmiştir. 2-

Sayılaştırma; bu aşamada ise uydu görüntüsü için radyometrik ve geometrik düzeltme ön işlemleri gerçekleştirilmiş, çalışma alanı sınırları belirlenmiş ve yeşil doku analizine hazırlık olması için bölgenin NDVI (normalize edilmiş bitki indeksi) görüntüsü oluşturulmuştur. Ardından uydu görüntüsüne kontrollü sınıflandırma (maximum likelihood classification) işlemi uygulanmış, yeşil doku, yerleşim ve su yüzeyi olmak üzere 3 sınıfa ayrılmıştır. Elde edilen görüntüler üzerinden, araştırma alanındaki karayolları sayılaştırılmış ve altlık harita üretilmiştir.



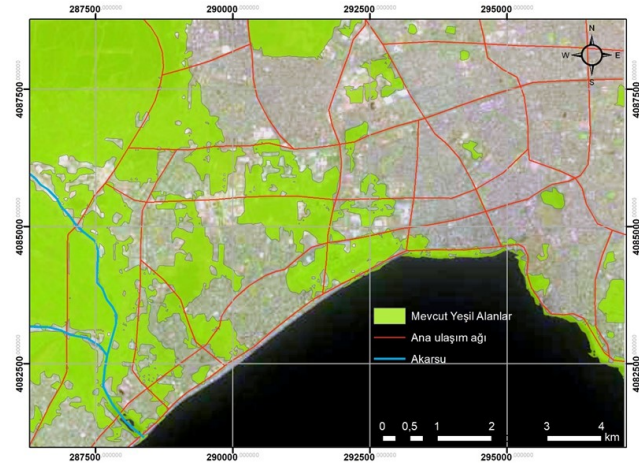
Şekil 2. Yöntem akış şeması

3- Yeşil altyapı bileşenlerinin tanımlanması; çekirdek alanlar ve ekolojik koridorlardan oluşan yeşil altyapı bileşenleri, çalışma alanının ekolojik, fiziksel ve coğrafi özellikleri dikkate alınarak literatür verileri doğrultusunda belirlenmiş ve sayılaştırılarak harita üzerine aktarılmıştır. Bu aşamada, doğal ve kültürel ormanlar, kent parkları, bitkilendirilmiş meydanlar, mezarlıklar, kent içi ağaçlıklı alanlar çekirdek alan olarak [19-21], akarsu kolları, karayolları, bisiklet yolları ve doğrusal özellik gösteren yürüme yolları ekolojik koridorlar olarak belirlenmiştir [22-24], 4- Son aşamada ise çekirdek alanlar ile ekolojik koridor olarak belirlenen doğrusal özellik gösteren yolların kent ölçeğinde bağlantıları sağlanmıştır. Bağlantıların oluşturulmasında, her bir çekirdek alana mümkün olan en kısa güzergâh ile ulaşma ve ekosistem özellikleri yönü ile geniş çekirdek alanlardan daha fazla bağlantının yapılması esas alınmıştır [13, 25-26].

3. Bulgular

Çalışma alanı 83,46 km² lik bir alanı kapsamakta, Konyaaltı sahil şeridi, Antalya kent merkezi ve kuzeyde Döşemealtı ilçesi sınırlarına kadar önemli bir açık yeşil alan varlığı barındırmaktadır. Uydu görüntülerinden kontrollü sınıflandırma yöntemi ile

elde edilen açık yeşil alanlar, bölgenin kuzeybatısında daha çok doğal ormanların bulunduğu yerlerde yoğunlaşmaktadır. Kent içinde ise üniversite kampüsü ile yapımı yeni tamamlanan Konyaaltı sahil parkı kısımlarında ve kıyı şeridi boyunca ince ve uzun bir hat oluşturmaktadır. Çalışma alanı bütününde mevcut yeşil alanlar 24 farklı peyzaj yamasında 2.527 ha lık bir alana yayılmıştır (Şekil 3). Bu yeşil alanlar, yerleşim baskısı altında parçalı ve bölünmüş bir yapı gösterse de alanın batısında genel itibarıyla bütünlüklerini koruyabilmiştir. Kentsel yerleşimin daha yoğun olduğu doğu kısımlarında ise kent bütününe hizmet edebilecek işlevsel yeşil alanların azlığı dikkat çekmektedir.



Şekil 3. Mevcut açık yeşil alanlar ve ana ulaşım sistemi

Alanın kuzeyi ve batısı, topoğrafik yapı itibarıyla deniz seviyesine göre yüksek olduğundan yerleşimler burada daha seyrek görülmekte, buna bağlı olarak doğal habitatlar buralarda daha yoğun bulunmaktadır. Bölgenin orta kısımlarındaki açık yeşil alanların kısmen bağlantıları olmasına rağmen, parçalı ve bölünmüş yapı göstermeleri, habitat içerisinde delinmelerin olması ve kompakt bir yapıdan ziyade dar bir alanda uzun kenarlara sahip olması, bu peyzaj yamalarının baskı altında olduğunu ortaya çıkarmaktadır. Bu yeşil alanlar arasında kente hizmet eden ana ulaşım sistemi, genel itibarıyla doğu-batı istikametinde olup, kuzey-güney yönünde ara bağlantılar ile kent bütününe sirküle etmektedir. Alanın batısında iki yan kol ile kuzeyden gelen akarsu, birleşerek tek bir kol halinde Akdeniz'e dökülmektedir. Akarsu çevresindeki yeşil alanların miktarı, burada önemli bir yaban hayatı habitatı olduğunu göstermektedir.

Yeşil altyapı sisteminin kurulması ve çalışma alanı özelinde kentin mevcut yapısına entegre edilmesini sağlamak üzere kentteki yeşil alanların, ekolojik işlevleri ve büyüklükleri dikkate alınarak 2 ha [16] ve üzerinde olanları çekirdek alan olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu çekirdek alanları çalışma alanı özelinde doğal ormanlar, kent meydanları, üniversite kampüsü, mezarlıklar, sahil parkları, kent parkları ve zeytinlikler oluşturmaktadır (Şekil 4).



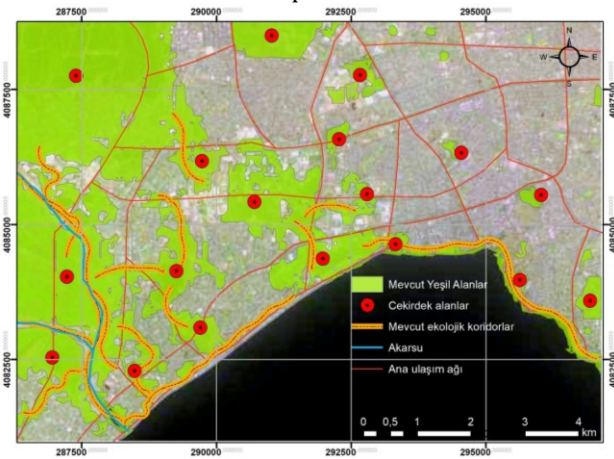
Şekil 4. a) Sahil parkı çekirdek alanı, b) Üniversite kampüsü çekirdek alanı

Mevcut çekirdek alanlar, gerek parçalı bir yapı göstermesi itibarıyla kendi içerisinde gerekse de diğer peyzaj yamalarıyla kısmi ekolojik bağlantılara sahiptir. Çalışmadaki ekolojik koridorlar, ekolojik olarak yüksek kaliteli korunan alanlar dahil olmak üzere en güvenli ve ekolojik açıdan önemli habitat yamalarının (çekirdek alanların) bağlantısı olarak belirlenmiştir. Bu mevcut ekolojik koridorları ise yine çalışma alanı özelinde sahil şeridi, ağaçlandırılmış yollar, akarsu kolları ve orman parçaları oluşturmaktadır (Şekil 5).



Şekil 5. a) Sahil şeridi ekolojik koridoru, b) Akarsu ekolojik koridoru

Çalışma alanı bütününde, ekolojik özellikleri ve işlevleri yönüyle değerli görülen ve yeşil altyapı sisteminin birer bileşeni olarak kabul edilen 18 çekirdek alan ve bu çekirdek alanların bazılarını birbirine bağlayan 15 ekolojik koridor tespit edilmiştir (Şekil 6). Çekirdek alanların en küçüğü 2 ha ve en büyüğü 1.844 ha olmak üzere farklı büyüklüklerde ve şekillerdedir. Ekolojik koridorlar ise genişlikleri değişmekle birlikte 1 km ile 5,6 km arasında uzunluklara sahiptir.

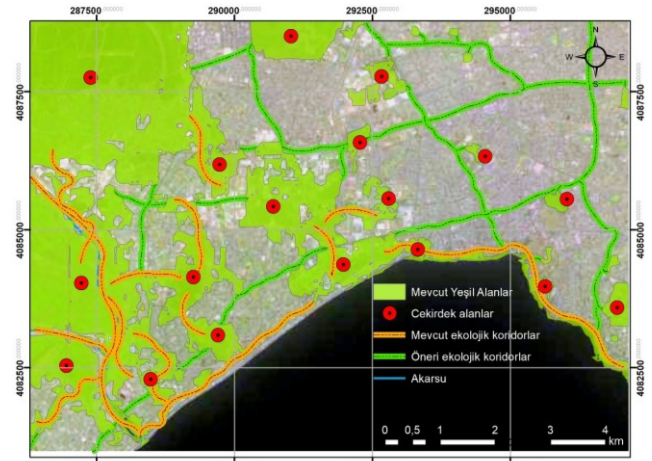


Şekil 6. Mevcut çekirdek alanlar ve ekolojik koridorlar

Şekil 6'da da görüldüğü üzere, kentsel çekirdek alanlar kentin batısında bulunan doğal popülasyonlara doğru kısmen bütüncül bir yapı göstermesine karşın kentsel yerleşimin yoğun olduğu doğu kısımlara doğru parçalı

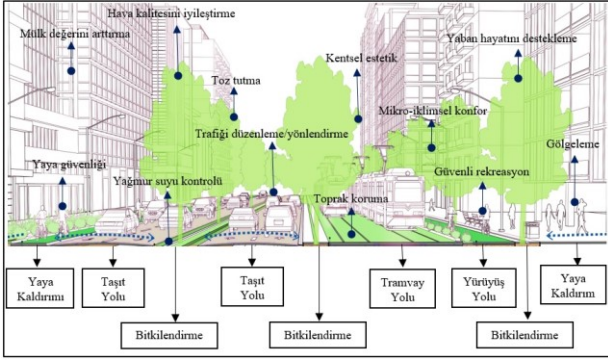
bir yapıya dönüşmektedir. Ekolojik özellikleri ve işlevleri yönüyle çekirdek alan ve ekolojik koridor olarak belirlenen yeşil alanlar, tamamen bütüncül ve kompakt bir yapı göstermemekte, delinme ve parçalanma tehditleri ile karşı karşıya kalmaktadır.

Yeşil Mutabakat kapsamında ele alınan sürdürülebilir kentsel gelişim için yeşil altyapı sistemlerinin, kentin mevcut dokusunu destekleyici, ekosistem servislerini ve biyoçeşitliliği teşvik edici, sosyal, kültürel ve ekolojik olarak kent bütününe katkı sağlayıcı bir şekilde planlanmasını sağlayabilmek üzere, çalışma alanında bütüncül bir ekolojik ağ sistemi geliştirilmiştir (Şekil 7).



Şekil 7. Mevcut peyzaj yapısının yeşil altyapı sistemine entegrasyonu

Kentsel biyoçeşitliliği desteklemek, yaban hayatı popülasyonlarının hareket alanları geliştirmek, ekosistem servisleri teşvik etmek ve kentin sosyo-kültürel yapısına katkı sağlamak önceliği ile kurgulanan yeşil altyapı sistemi, çekirdek alan olan tanımlanan bölgeleri birbirine bağlamak üzere mevcuda ek olarak 32 ekolojik koridor önerisi sunmaktadır. Öneri ekolojik koridorlar, kent bütününde çekirdek alanları ve daha küçük ölçekli açık yeşil alanları bir ağ sistemi ile birbirine bağlamakta ve kent geneline yayılmaktadır. 0,2 km ile 6,2 km arasında çeşitli uzunluklara sahip olan öneri ekolojik koridorlar, yerel yaban hayatı popülasyonlarına habitat alanı sağlama yanında, kent içindeki sosyal yaşamın da hareketliliğini geliştirmek üzere bütüncül bir yapı oluşturmaktadır. Doğu-batı yönünde önerilen 2 ana ekolojik koridor ağı ile kentin, sosyal ve kültürel olarak önemli görülen merkezlerine de yaya hareketini teşvik etmektedir. Yine kuzey-güney yönündeki öneri ekolojik koridor bağlantıları ile yalıtılmış habitatlara yayılış ve üreme alanı sağlamaktadır. Önerilen yeşil altyapı sistemi, çalışma alanının yakın çevre bağlantılarını da geliştirmek üzere dinamik bir şekilde kurgulanmıştır. Kentsel tasarım ölçeğinde de, önerilen ekolojik koridorlar için tasarım geliştirilmiş, bu tasarımda sistemin kente ve kentsel ekosisteme katkıları belirtilmiştir (Şekil 8).

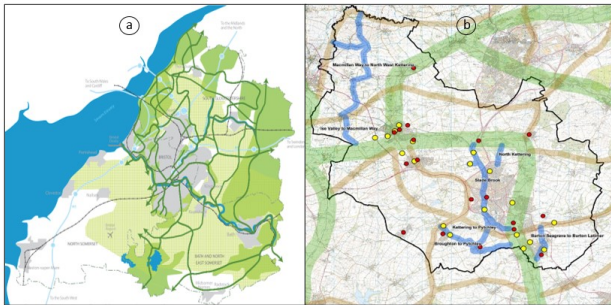


Şekil 8. Önerilen ekolojik koridorlara yönelik geliştirilen kentsel tasarım ([27]'den geliştirilerek)

Ekolojik koridor olarak planlanan kentsel ulaşım ağının ekosistem servislerini geliştirme ve kentsel estetiği teşvik etme gibi birçok işlevi bulunmaktadır. Yaban hayatı hareket sahasının geliştirilmesi yanında yaya trafiğini de düzenleyerek mikro-iklimsel konfor oluşturmada ve kentleri daha yaşanılabilir hale dönüştürmektedir. Oluşturulan yeşil yüzeyler sayesinde yağmur suyu kontrolünü sağlamakta ve toprak canlılığını desteklemektedir. Bunun yanında, kentsel ekolojik koridorlar uygulandığı bölgelerde mülk değerini arttırmakta [27], yürüyüş ve bisiklet aktiviteleri için güvenli ortamlar oluşturmaktadır.

4. Tartışma ve Sonuç

2050 yılına kadar sera gazı salınımını sınırlamayı, ekosistem servislerini ve biyolojik çeşitliliği desteklemeyi, sürdürülebilir ve akıllı hareketliliği sağlamayı hedefleyen Avrupa Yeşil Mutabakatı, kent ölçeğinde yeşil altyapı sistemlerini kurmayı öneren ve kurgulayan bu çalışmanın temel çerçevesini oluşturmuştur. Yeşil altyapı sistemleri, ülke-bölge ve kent ölçeklerinde peyzaj sistemini bütünleştirici mantığı ile hareket eden ekolojik planlama yöntemlerinin bir tamamlayıcısıdır [13]. Sürdürülebilirlik temelinde, doğal ve kültürel yaşam ortamlarını koruyup geliştiren sistematik bir yaklaşım ürünüdür. Dolayısıyla Yeşil Mutabakatın sağlanması için gerekli olan uygulamaların temel adımlarından bir tanesidir. Uluslararası düzeydeki birçok yeşil altyapı planı, özellikle habitat bağlantılarının sağlanması ve ekosistem servislerinin geliştirilmesi amacıyla yönelmektedir (Şekil 9).



Şekil 9. (a) Bölge ölçeğinde Batı İngiltere YA stratejisi [28] ve (b) Kent ölçeğinde Kettering Borough YA planı [29]

Batı İngiltere'nin habitat bağlantılarını sağlamak üzere planladığı yeşil altyapı sisteminde (Şekil 9a), ana ulaşım ağı ve akarsu koridorları ekolojik koridor olarak bölgede bir ağ sistemi oluşturmaktadır [28]. Bölge ölçeğinde yapılan planlama, yerel ölçeklerde uygulama adımlarına kadar geniş ve kapsamlı bir süreci meydana getirmiştir. Yeşil alanların çekirdek alan olarak tanımlanması ve doğrusal özellik gösteren güzergahların ekolojik koridor olarak belirlenmesi, bu çalışmanın mantığı ile örtüşmektedir. Bu çalışmayı batı İngiltere yeşil altyapı planından ayıran en önemli özellik ise, kent ölçeğinde ekolojik koridor tasarımının geliştirilmesi ve bu kapsamda, kent içi sosyal yaşamın hareketliliğini sağlayacak öneri sunmasıdır. Şekil 9 (b)'de ise kent ölçeğinde Kettering Borough'un yeşil altyapı stratejisi oluşturulmuş, özellikle kentin, kent dışı ile bağlantılarının sağlanması hedeflenmiştir [29]. Kent içi açık yeşil alan sisteminin yeşil altyapı planına bu ölçekte dahil edilmediği çalışma, uygulama için daha küçük ölçeklerde yeni planlamaları yapmak mecburiyetini doğurmaktadır [30]. Konyaaltı ve yakın çevresinin yeşil altyapı sistemini stratejik olarak planlayan bu çalışma, çok fonksiyonlu ve çok ölçekli olarak düşünülmüş, uygulama için öneri geliştirerek mekânsal planlamaları yönlendirici etki ortaya koymayı öngörmüştür. Ekosistem servislerini ve biyolojik çeşitliliği destekleyici [31] etkisinin yanısıra, kentli için daha yaşanılabilir bir çevre oluşturmak, kent estetiğine pozitif değer katmak [20], yaya hareketliliğini teşvik etmek [32] işlevlerini başarmayı hedeflemiştir. Dolayısıyla Yeşil Mutabakatın 2030 ve 2050 hedeflerine ulaşabilmesinde yerel ölçekte çözüm önerisi geliştirmiştir.

Yeşil Mutabakatın hedeflerine ulaşmada, mevcut açık yeşil alan sistemini, bütüncül bir yeşil altyapı planı kurarak bu plana entegre eden çalışma ile, kent iklimini düzenlemek [33], ekosistem sağlığını geliştirmek [20], sürdürülebilir hareketliliği sağlamak [32], biyoçeşitliliği desteklemek [34] ve daha yaşanılabilir çevreler oluşturmak [35] hedeflenmiş, bu hedef doğrultusunda kent ölçeğinde kapsamlı bir öneri ortaya konulmuştur.

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] Coleman, S., Hurley, S., Koliba, C., Zia, A. 2017. Crowdsourced Delphis: Designing solutions to complex environmental problems with broad stakeholder participation. *Global Environmental Change*, 45, 111-123.

- [2] Minx, J. C., Callaghan, M., Lamb, W. F., Garard, J., Edenhofer, O. 2017. Learning about climate change solutions in the IPCC and beyond. *Environmental Science & Policy*, 77, 252-259.
- [3] Seyfang, G. 2003. Environmental mega-conferences—from Stockholm to Johannesburg and beyond. *Global Environmental Change*, 13(3), 223-228.
- [4] Redclift, M. 2005. Sustainable development (1987–2005): an oxymoron comes of age. *Sustainable development*, 13(4), 212-227.
- [5] Rogalla von Bieberstein, K., Sattout, E., Christensen, M., Pisupati, B., Burgess, N. D., Harrison, J., Geldmann, J. 2019. Improving collaboration in the implementation of global biodiversity conventions. *Conservation Biology*, 33(4), 821-831.
- [6] Bolin, B. 1998. The Kyoto negotiations on climate change: a science perspective. *Science*, 279(5349), 330-331.
- [7] Biermann, F., Kanie, N., Kim, R. E. 2017. Global governance by goal-setting: the novel approach of the UN Sustainable Development Goals. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 26, 26-31.
- [8] Siddi, M. 2020. The European Green Deal: assessing its current state and future implementation. *Climate Policy*, 16(5), 543-547.
- [9] Sikora, A. 2021. European Green Deal—legal and financial challenges of the climate change. In *ERA Forum* 21(4), 681-697.
- [10] EU, 2021, An Official Website of the European Union, The EU aims to be climate-neutral by 2050, https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050_en (Erişim tarihi: 01.03.2021)
- [11] Selim, S., Kaplan, A. 2016. Engaging Green Infrastructure Scheme into Watershed- and Urban-based Planning and Design Realms, *Proceedings of the Fábos Conference on Landscape and Greenway Planning*, 5(2), 15.
- [12] Benedict, M.A., McMahon, E.T. 2006. *Green Infrastructure: Linking Landscapes and Communities*, Washington, D.C., Island Press, 299s.
- [13] Mell, I.C. 2010. *Green Infrastructure: Concepts, Perceptions and Its Use in Spatial Planning*, PhD Thesis, School of Architecture Planning and Landscape, Newcastle University, UK, 291s.
- [14] Wei, J., Qian, J., Tao, Y., Hu, F., Ou, W. 2018. Evaluating spatial priority of urban green infrastructure for urban sustainability in areas of rapid urbanization: A case study of Pukou in China. *Sustainability*, 10(2), 327.
- [15] Lee, Y. C., Kim, K. H. 2015. Attitudes of citizens towards urban parks and green spaces for urban sustainability: The case of Gyeongsan City, Republic of Korea. *Sustainability*, 7(7), 8240-8254.
- [16] Furberg, D., Ban, Y., Mörtberg, U. 2020. Monitoring urban green infrastructure changes and impact on habitat connectivity using high-resolution satellite data. *Remote Sensing*, 12(18), 3072.
- [17] Antalya Valiliği, 2021. Antalya Valiliği Resmi İnternet Sitesi, <http://www.antalya.gov.tr/antalyanin-2020-yili-nufusu-belli-oldu> (Erişim tarihi: 01.03.2021)
- [18] Konyaaltı Belediyesi, 2021. Konyaaltı Belediyesi Resmi İnternet Sitesi, <https://konyaalti.bel.tr/haberler/17678-antalya-nin-yesil-dokusu-konyaalti-nda> (Erişim tarihi: 26.02.2021)
- [19] Chen, W. Y. 2015. The role of urban green infrastructure in offsetting carbon emissions in 35 major Chinese cities: A nationwide estimate. *Cities*, 44, 112-120.
- [20] Tzoulas, K., Korpela, K., Venn, S., Yli-Pelkonen, V., Kazmierczak, A., Niemela, J., James, P. 2007. Promoting ecosystem and human health in urban areas using Green Infrastructure: A literature review. *Landscape and urban planning*, 81(3), 167-178.
- [21] Sanesi, G., Colangelo, G., Laforteza, R., Calvo, E., Davies, C. 2017. Urban green infrastructure and urban forests: A case study of the Metropolitan Area of Milan. *Landscape Research*, 42(2), 164-175.
- [22] Vergnes, A., Kerbiriou, C., Clergeau, P. 2013. Ecological corridors also operate in an urban matrix: a test case with garden shrews. *Urban Ecosystems*, 16(3), 511-525.
- [23] Peng, J., Zhao, H., Liu, Y. 2017. Urban ecological corridors construction: A review. *Acta Ecologica Sinica*, 37(1), 23-30.
- [24] Li, F., Liu, X., Zhang, X., Zhao, D., Liu, H., Zhou, C., Wang, R. 2017. Urban ecological infrastructure: an integrated network for ecosystem services and sustainable urban systems. *Journal of Cleaner Production*, 163, 12-18.
- [25] Weber, T., Sloan, A., Wolf, J. 2006. Maryland's Green Infrastructure Assessment: Development of a comprehensive approach to land conservation. *Landscape and urban planning*, 77(1-2), 94-110.
- [26] Jia, Y. P., Lu, K. F., Zheng, T., Li, X. B., Liu, X., Peng, Z. R., He, H. D. 2021. Effects of roadside green

- infrastructure on particle exposure: A focus on cyclists and pedestrians on pathways between urban roads and vegetative barriers. *Atmospheric Pollution Research*, 12(3), 1-12.
- [27] GDCl, 2021. Global Designing Cities Initiative, <https://globaldesigningcities.org/publication/global-street-design-guide/utilities-and-infrastructure/green-infrastructure-stormwater-management/> (Erişim tarihi: 01.03.2021)
- [28] Westofengland, 2011. West of England Strategic Green Infrastructure Framework, West of England Partnership, Natural England, Environment Agency, and Forestry Commission, <http://www.westofengland.org/media/216918/gi%20framework%2020611.pdf> (Erişim tarihi: 03.03.2021).
- [29] River Nene National Park, 2018. A Green Infrastructure Delivery Plan for the Kettering Borough, Kettering Borough Council Information, Environment Agency, 126p.
- [30] Zaręba, A. 2014. Multifunctional and multiscale aspects of green infrastructure in contemporary research. *Problems of Sustainable Development*, 9(121), 149-156.
- [31] Coutts, C., Hahn, M. 2015. Green infrastructure, ecosystem services, and human health. *International journal of environmental research and public health*, 12(8), 9768-9798.
- [32] Zhang, Z., Meerow, S., Newell, J. P., Lindquist, M. 2019. Enhancing landscape connectivity through multifunctional green infrastructure corridor modeling and design. *Urban Forestry & Urban Greening*, 38, 305-317.
- [33] Foster, J., Lowe, A., Winkelman, S. 2011. The value of green infrastructure for urban climate adaptation. *Center for Clean Air Policy*, 750(1), 1-52.
- [34] Özcan, K. Y. 2019. Yeşil Yeni Düzen ve Yeşil Büyüme Bağlamında Kayseri, Sakarya, Hatay ve Samsun Örnekleri. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23(3), 1013-1031.
- [35] Olgun, R., Yılmaz, T. 2019. İmar Planlarının Peyzaj Ekolojisi Yaklaşımı ile Değerlendirilmesi: Niğde Kenti Örneği. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23(3), 770-779.

Politiyofen/PEDOT Kompozitinin Termoelektrik Özelliklerine Sıvı Kristal ve Manyetik Alanın Etkisi

Keziban HÜNER*¹, Tuğba GÜNTAV¹

¹Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34220, İstanbul, Türkiye

(Alınış / Received: 15.03.2021, Kabul / Accepted: 13.09.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Termoelektrik,
Seebeck katsayısı,
Politiyofen,
Poli(3,4-etilen dioksitiyofen)

Özet: Seebeck etkisinden yararlanılarak üretilen termoelektrik jeneratörleri çalıştırmak için vücut ısısı gibi küçük ısı kaynakları yeterlidir. Bu nedenle, küçük sıcaklık farkını enerjiye çeviren termoelektrik malzemeler günümüzde oldukça önemli hale gelmiştir. Bu çalışmada, ilk defa sıvı kristal varlığında, manyetik alanlı ve manyetik alansız ortamda önce politiyofen (PTh) partikülleri daha sonra PTh üzerine 3,4-etilendioksi tiyofen (EDOT) polimerleştirilerek PTh/PEDOT kompozitleri sentezlenmiş ve termoelektrik özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen polimerlerin ince filmlerinden Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenlik ölçülüp güç faktörleri hesaplanmıştır. Manyetik alan, elektriksel iletkenliği çok fazla değiştirmezken, Seebeck katsayısını mutlak değer olarak arttırmış ve partikül büyüklüklerini küçültmüştür. En yüksek elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri sırasıyla, 0,6 S/cm, -540 $\mu\text{V}/\text{K}$ ve 17,5 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ ile manyetik alan altında sentezlenen PThm örneğinden alınmıştır. Elde edilen PTh ve PTh/PEDOT kompozitlerin FTIR, UV-vis. analizi ve DLS ölçümü yapılmıştır.

Effect of Liquid Crystal and Magnetic Field on The Thermoelectric Properties of Polythiophene/PEDOT Composite

Keywords

Thermoelectric,
Seebeck coefficient,
Polythiophene,
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

Abstract: Small heat sources such as body heat are sufficient to operate thermoelectric generators produced by using the Seebeck effect. Therefore, thermoelectric materials that convert small temperature difference into energy have become very important today. In this study, polythiophene (PTh) particles were synthesized in the presence and absence of magnetic field in the presence of liquid crystal for the first time, then PTh/PEDOT composites were synthesized by polymerizing 3,4-ethylenedioxy thiophene (EDOT) on PTh and their thermoelectric properties were investigated. Seebeck coefficient and electrical conductivity were measured from thin films of synthesized polymers and their power factors were calculated. While the magnetic field did not change the electrical conductivity much, the Seebeck coefficient increased the absolute value and reduced the particle sizes. The highest electrical conductivity, Seebeck coefficient and power factor values were taken from the PThm sample synthesized under magnetic field with 0.6 S/cm, -540 $\mu\text{V}/\text{K}$ and 17.5 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$, respectively. FTIR, UV-vis. analysis and DLS measurement of PTh and PTh/PEDOT composites were made.

1. Giriş

Elektriksel iletkenlik gösteren polimerlerin yapısında, ana zincir boyunca değişen tek ve çift bağlar bulunur. Elektronların taşınmasını sağlayan bu yapılar polimerin iletken olmasını sağlar. PTh'ler içinde en yüksek iletkenliğe sahip olan PEDOT ilk olarak 1988'de kimyasal polimerizasyonla sentezlenmiştir. PEDOT ayrıca araştırılan iletken polimerler arasında, organik termoelektrik (TE) malzeme olarak, en fazla umut vadeden polimerdir. Polimerler içinde, en

yüksek güç faktörleri PEDOT örneklerinde ölçülmüştür [1].

1970'lerin sonlarında konjuge polimerler, ileride kullanılacak gelecek nesil elektronik ve optik cihazlara yol açacak yeni malzemeler olarak ilan edildiler. Günümüzde sanayinin ihtiyaç duyduğu hafiflik, esneklik, renk ve iletkenliğe sahip olabilecek bu malzemeler, akıllı yüksek teknolojik malzemeler olarak literatürde yerini almaktadır. Başlıca biyosensörler, ışık saçan diyotlar (LED, OLED),

*İlgili yazar: kezibanhuner@gmail.com

korozyon engelleyiciler ve dokunmatik ekranlar olmak üzere birçok kullanım alanı vardır.

Yük taşıyıcılarının türüne göre p-tipi ve n-tipi olarak sınıflandırılan TE malzemeler için iletken polimerlerin ümit verici olduğu gösterilmiştir [2]. Özünde n-tipi iletken polimerler, n-tipi metal katkı maddeleri veya küçük n-tipi organik moleküller ile hibritleri olarak hazırlanırken, yaygın olarak kullanılan iletken polimerler p-tipidir. Kompozitler ayrı tutularak bakıldığında, iletken polimerlerin arasında oda sıcaklığında en yüksek ZT (0,42), dimetil sülfoksit ve etilen glikol ile muamele edilmiş PEDOT: PSS [3] olarak rapor edilmiştir. Optimize edilmiş doping (katkılama işlemi), nano-yapılandırma [4, 5], sıralı zincir sağlamak ve germe ile zincir oryantasyonu gibi çeşitli şekillerde iletken polimerlerin ZT değerlerini arttırmak için yoğun çalışmalar yapılmıştır. En yaygın olarak kullanılan yöntem, iletken polimerlerin TE özelliklerini arttırmak için karbonların [6-8], inorganik TE'ler [9-11] veya hem karbonlu hem de inorganik TE nanopartiküller [12] gibi nanoparçacıkların birleştirilmesiyle nanokompozitlerin hazırlanmasıdır. Ayrıca enerji çıkışını arttırmak için fotovoltajik ve TE'lerin entegrasyonu ile ilgili bir öneri vardır [13]. Ancak, bu yollarla sağlanan artış yeterli değildir.

Polimerik TE malzemelerin ısı iletkenliklerinin düşük ve birbirine yakın olması ve katkı maddeleri ile fazla değişmemesi nedeniyle güç faktörlerini ($PF=\sigma S^2$) karşılaştırmak yeterlidir [14]. Böylelikle, iletken polimerlerin TE özellikleri üzerine yapılan araştırmalar, PF'nin geliştirilmesine odaklanmıştır. Yarı iletken metal TE malzemelere kıyasla, polimerik TE malzemelerin; hammadde bolluğu, basit, pahalı olmayan ve çok yönlü sentez yöntemlerinin kullanılabilirliği, ayarlanabilir fiziksel ve kimyasal özellikleri, kolay işlenebilirliği, toksik olmayışı, hafiflik, mekanik esneklik gibi sahip olduğu birçok avantajı vardır. Bu avantajlar, düşük maliyetli imalat ile geniş alanda kullanımlarını mümkün kılmaktadır. Bununla birlikte, polimerik TE malzemelerin mevcut ticari uygulamaları, verimleri henüz yeterince yüksek olmadığı için sınırlıdır. Bu nedenle iletken polimerlerin TE özelliklerini arttırmak için yeni yollar aramak gerekir. Polimerik TE malzemelerin PF değerleri, %4'ten daha yüksek bir verimlilik için $10^3 \mu Wm^{-1}K^{-2}$ 'den (veya ZT için 1'den) daha yüksek değerlere yükseltilmelidir. Aynı zamanda, iletken polimerlerin TE malzemeler olarak ticarileştirmek için ortam koşullarında kararlılıklarının artırılması gerekmektedir. İletken polimerler arasında, süstitü edilmemiş PTh, düşük maliyetli sentez, mükemmel çevresel ve termal kararlılık, mekanik mukavemet, manyetik ve optik özellikler gibi geniş ve önemli özellikler gösteren ve dikkat çekici özellikler sergileyen bir π -konjuge polimerdir [15]. PTh ve türevlerinin, çeşitli organik çözücülerdeki veya sulu ortamlardaki ilgili monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu ve kimyasal oksidasyon polimerizasyonu ile sentezlenmesi mümkündür.

Tiyofenin oksidatif polimerizasyonu için genel olarak kabul edilen mekanizma, radikal katyonların oluşumunu içerir. PTh'nin özelliklerini geliştirmek için, monomerler genellikle uygun yan zincirler ile fonksiyonel hale getirilir ya da iyileştirilebilir polimerler içeren PTh kopolimerleri sentezlenir veya bu iki yaklaşımın bir kombinasyonu yapılabilir [16]. Bu işlemler pahalı prosesler veya toksik çözücüler gerektirir ve herhangi bir ek kimyasal dönüştürme adımının uygulanması genellikle PTh verimini düşürür. PTh dispersiyonları da çözünürlük problemlerini çözmek için iyi bir yol olabilir, çünkü kolloidal dispersiyonlar genellikle gerçek çözeltiler yerine daha geniş bir uygulama yelpazesine sahiptirler [17]. PTh nanopartikülleri su içinde hidrojen peroksit/ Fe^{3+} oksidasyon sistemi [18, 19] kullanılarak elde edilmiş ve şekilleri düzensiz olmasına rağmen çeşitli organik çözücüler içinde kolaylıkla yeniden dağıtılabilmektedir. PTh nanopartiküller ayrıca sulu ortamda yüksek verimle bakır(II) katalizli oksidatif emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir [20]. Diğer taraftan, manyetik alan (MA) altında sentezlenen geleneksel polimerlerin, geleneksel yöntemlerle sentezlenenlere kıyasla farklı özellikler ve kinetikler sergiledikleri bildirilmiştir [21]. MA, diamanyetik özellikleri olan bileşiklerin kimyasal reaksiyonlarının entropisini etkiler [22-24]. Diyamanyetikten paramanyetik hallere dönüştüğünde, kimyasal reaksiyonların MA ile hızlandırılabilceği önerilmiştir [25].

Bu çalışmada, basit kimyasal yapıya sahip ve çevre şartlarına karşı kararlı olan PTh ve PTh/PEDOT kompozitleri sıvı kristal varlığında, kimyasal oksidatif polimerizasyon ile sentezlenmiştir. Bu polimerler, daha uzun ve yönlü polimer zincirleri ile elektriksel iletkenliğin ve Seebeck katsayısının artırılması amacıyla MA altında da sentezlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kimyasallar ve cihazlar

EDOT ($C_6H_6O_2S$; Alfa Aesar), tiyofen (C_4H_4S ; Alfa Aesar), demir (III) klorür ($FeCl_3$; Alfa Aesar), 4-(Heptiloksi)benzoik asit ($C_{14}H_{20}O_3$; Sigma Aldrich) ve benzoil peroksit ($C_{14}H_{10}O_4$; Merck) kimyasalları kullanılmıştır. Numunelerin kimyasal yapısı Fourier Transform Infrared spektroskopisi (FT-IR; TENSOR27, Bruker Optik GmbH, Almanya) ve UV-vis. spektrofotometre (UVmini-1240 SHIMADZU) kullanılarak incelenmiştir. UV-vis spektrofotometreden okunan absorpsiyon değerleri, cihazın "e" tabanına göre logaritma kullanarak yaptığı hesaplama sonucu elde edilmiştir. Dört nokta prob (ENTEK FPP 470, Türkiye) yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında elektriksel iletkenlik, ENTEK (SC 001) marka Seebeck katsayısı ölçüm cihazı ile de Seebeck katsayısı ölçülmüştür. Partikül boyutu ve dağılımı, dinamik ışık saçılması (DLS, Brookhaven 90Plus Particle Size Analyzer) yöntemi ile belirlenmiştir.

2.2. Polimer sentezleri

Reaksiyon kabına, demir (III) klorür (1,6 g), n-bütanol (13,3 g), %10 olacak şekilde 4-(Heptiloksi)benzoik asit sıvı kristal (1,5 g) eklenerek 50 °C'de 2 saat boyunca mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra reaksiyon kabına tiyofen monomeri (0,38 g) eklenmiştir. 1,5 saat boyunca -50 °C'de karıştırılmaya devam ettirilmiştir. Benzoil peroksitin n-bütanolde hazırlanan çözeltisi, reaksiyon ortamına damla damla eklenmiştir. Reaksiyon yaklaşık 75 °C'de ~2 saat boyunca devam etmiştir. Reaksiyon ortamında kalan demir tuzları ayırma hunisi yardımıyla sulu ortama alınarak reaksiyon kabından uzaklaştırılmıştır. Elde edilen polimer PTh olarak adlandırılmıştır. 4,6 kGauss MA altında aynı formülasyon kullanılarak sentezlenen PTh ise PThm olarak adlandırılmıştır.

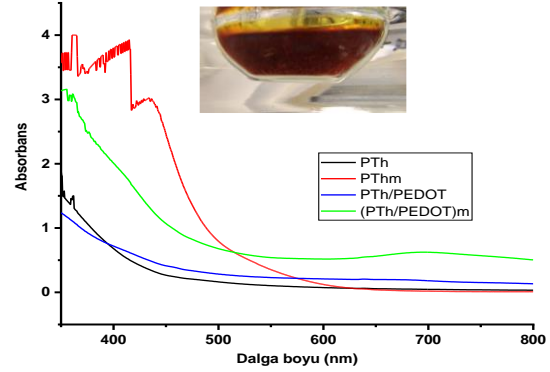
MA uygulanmadan sentezlenen PTh üzerine PEDOT sentezlemek için katalizör olarak demir (III) klorür ve oksidan olarak 0,03 g benzoil peroksit ilave edilmiş ve bir süre karıştırıldıktan sonra molce PTh/PEDOT:1/1 olacak şekilde EDOT monomeri eklenmiştir. Yaklaşık 30 dakika karıştırıldıktan sonra elde edilen kompozit PTh/PEDOT olarak adlandırılmıştır. MA altında, PTh yerine PThm kullanarak üzerine PEDOT sentezlenen kompozit ise (PTh/PEDOT)m olarak adlandırılmıştır. Sentezlenen polimerlerden 1'er ml cam substratlara döküldükten sonra sıcak tabaka üzerinde kurutulularak filmler (film kalınlıkları ~0,001 mm) hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerden elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayısı ölçümü alınmıştır.

3. Bulgular

Bu çalışmada, 4-(Heptiloksi)benzoik asit varlığında ve MA'sız ortamda sentezlenen PTh alınıp yine MA'sız ortamda üzerine PEDOT sentezlenip PTh/PEDOT kompoziti elde edilmiştir. Daha sonra PTh sentezinde kullanılan formülasyon ve reaksiyon koşulları ile MA'da, PThm polimeri sentezlenmiş ve bunun üzerine MA'da EDOT monomeri polimerleştirilerek (PTh/PEDOT)m kompoziti sentezlenmiştir. Sıvı kristal kullanılarak MA uygulanmadan sentezlenen PTh, PTh/PEDOT örneklerinin ve MA uygulanarak sentezlenen PThm, (PTh/PEDOT)m örneklerinin UV-vis. ve FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 1 ve 2'de verilmiştir.

MA'sız ortamda sentezlenen PTh ve PTh/PEDOT kompozitinin 300 nm civarındaki piki, tiyofen halkasındaki konjuge çift bağlara ait $\pi-\pi^*$ geçişine atfedilmektedir [26]. PThm örneğinde 400-500 nm arasındaki geniş absorpsiyon bandının tiyofen halkasındaki C=C çifte bağı ile konjuge haldeki S atomunun elektron çiftlerine ait $n-\pi^*$ elektronik geçişine ait olduğu kabul edilmektedir. MA'da sentezlenen PThm partikülleri nano boyuta indiğinden, bu elektronik geçişi kolayca yapabildiği, konjugasyon uzunluğunun da arttığı söylenebilir. 700-800 nm arasındaki polaron ve bipolaronların

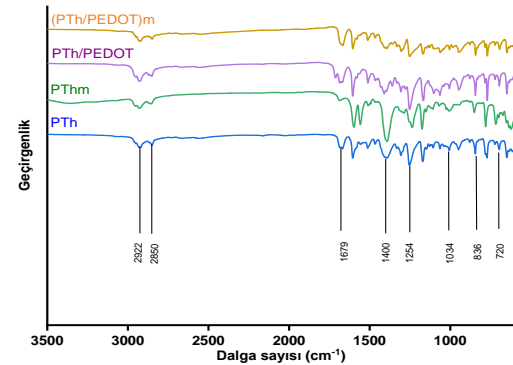
uyarılmasına ait geniş, serbest taşıyıcı bandının şiddetinin, MA'da sentezlenmemiş olan PTh/PEDOT'da düşük, MA'da sentezlenmiş olan (PTh/PEDOT)m'de daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, MA'da sentezlenen kompozit örneğinde daha fazla yük taşıyıcı olduğunu göstermektedir. Bu ürünler doplandığında, serbest taşıyıcıların daha hareketli hale gelmesiyle iletkenliği arttırması beklenir.



Şekil 1. PTh, PThm, PTh/PEDOT ve (PTh/PEDOT)m örneklerinin UV-vis. spektrumları (içteki fotoğraf: Tiyofenin sıvı kristal varlığında polimerleşmesi sonucu reaksiyon kabındaki PTh)

PTh'nin FTIR spektrumlarından (Şekil 2) 2800-2900 cm^{-1} bölgesindeki piklerin C-H gerilmelerine, 1605 cm^{-1} deki pikinin ise C-C titreşimine ait olduğu düşünülmektedir [26]. 1679 cm^{-1} deki pik C=S titreşimine atfedilmektedir. MA'nın etkisini görmek için PTh ve PThm spektrumları incelendiğinde, MA ile piklerin yerlerinin fazla değişmediği fakat şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Bu, nanopartikül boyutundaki PThm içindeki kimyasal bağların titreşim hareketlerini daha kolay yapabildiğini gösterir. Yine 780 cm^{-1} deki pikin varlığı PTh'nin oluştuğunu göstermektedir.

PTh/PEDOT ile (PTh/PEDOT)m'nin FTIR spektrumları incelendiğinde pik pozisyonlarının değişmediği görülmektedir.



Şekil 2. PTh, PThm, PTh/PEDOT ve (PTh/PEDOT)m örneklerinin FTIR spektrumları

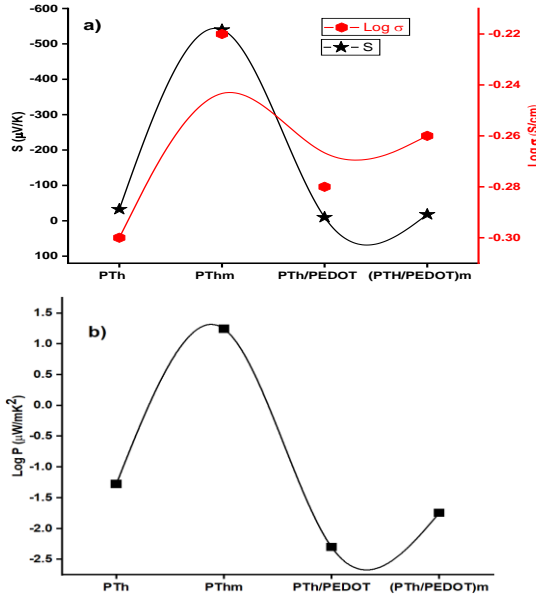
Tablo 1'de örneklerin partikül büyüklüğü ve polidispersite değerleri verilmiştir. PTh'in partikül büyüklüğü 980 nm iken, MA'da sentezlenen PThm'nin

partikül büyüklüğü 50 nm'dir. PTh/PEDOT'un partikül büyüklüğü 5300 nm iken, (PTh/PEDOT)m kompozitin partikül büyüklüğü 1600 nm'dir. Bu sonuçlar, MA'da sentezlenen polimerlerin partikül büyüklüklerinin ve polidispersitelerinin daha düşük olduğunu göstermektedir. PThm nanopartikül büyüklüğünde ve monodispersitir. Buna göre, monodispers PTh nanopartikülleri elde etmek için MA uygulanmasının kolay bir yöntem olarak kullanılabilirliği görülmüştür.

Tablo 1. PTh, PThm, PTh/PEDOT ve (PTh/PEDOT)m örneklerinin DLS ile ölçülen partikül büyüklüğü ve polidispersite değerleri

| Numune adı | Partikül büyüklüğü (nm) | Polidispersite |
|--------------|-------------------------|----------------|
| PTh | 980 | 0,240 |
| PThm | 50 | 0,002 |
| PTh/PEDOT | 5300 | 0,403 |
| (PTh/PEDOT)m | 1600 | 0,063 |

Sıvı kristal varlığında, MA uygulanmadan sentezlenen PTh ve PTh/PEDOT örneklerinin ve MA uygulanarak sentezlenen PThm ve (PTh/PEDOT)m örneklerinin Seebeck katsayıları ve elektrik iletkenlikleri ölçülerek, güç faktörleri hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. PTh, PThm, PTh/PEDOT ve (PTh/PEDOT)m örneklerinin a) Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenliği, b) güç faktörü

Şekil 3'teki değerler karşılaştırıldığında, PTh'nin ve PTh/PEDOT kompozitin elektriksel iletkenliğinin MA ile değişmediği, Seebeck katsayılarının ise PTh'de daha fazla olmak üzere MA ile mutlak değer olarak arttığı görülmektedir. PTh, PThm, PTh/PEDOT ve (PTh/PEDOT)m örneklerinin Seebeck mutlak değer olarak sırasıyla -32,5, -540, -10 ve -18 $\mu\text{V}/\text{K}$ 'dir. Buna göre, MA ve MA'sız ortamda sentezlenmiş PTh/PEDOT kompozitlerin Seebeck katsayıları PTh'lerden düşüktür. MA, PTh örneğinin Seebeck katsayısını önemli ölçüde arttırmıştır. Literatürde, PSSA

varlığında, katalizör/oksidan olarak kullanılan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ile sentezlenen PEDOT'un Seebeck katsayısı yaklaşık 1680 $\mu\text{V}/\text{K}$ iken, MA altında sentezlendiğinde yaklaşık 650 $\mu\text{V}/\text{K}$ 'ye düşmüştür [27]. Bir önceki çalışmamızda [28], MA altında sentezlenen PTh p-tipi iletkenken göstermişken, 4-(Heptiloksi)benzoik asitin varlığında sentezlenmesi ile PTh'nin ve kompozitlerin n-tipi yarıiletken olduğu görülmektedir. PTh'nin elektriksel iletkenliği, literatürde rapor edilenlerin [29-31] bir çoğundan daha yüksek bulunmuştur. Bu, sıvı kristalin varlığına atfedilebilir.

Ancak literatürde [32] daha yüksek iletkenliğe sahip PEDOT'lar rapor edildiği halde bu yöntemin, iletkenliği yüksek PEDOT ve PTh/PEDOT elde etmek için uygun olduğu söylenemez. Yine de PThm için bulunan güç faktörü 17,5 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$, PTh için yüksek bir değerdir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmanın ortaya koyduğu sonuçlar:

- MA'lı ve MA'sız ortamda, 4-(Heptiloksi)benzoik asit varlığında, n-bütanolde, demir (III) klorür ile tiyofenden, PTh'ler sentezlenmiş ve ayrıca üzerine EDOT monomerini polimerleştirerek PTh/PEDOT kompozitleri elde edilmiştir.

- 4-(Heptiloksi)benzoik asit sıvı kristalinin sentezlenen polimerlerin n-tipi iletkenlik göstermesine sebep olduğu görülmüştür. MA'lı ortamda sentezlenen PTh ve PTh/PEDOT kompozitlerinin elektriksel iletkenliği ve Seebeck katsayısı (mutlak değer olarak), MA'sız ortamda sentezlenenlere göre daha yüksektir.

- MA, PTh ve PTh/PEDOT örneklerinin partikül büyüklüğünü küçültmüştür.

- En yüksek elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri sırasıyla, 0,6 S/cm, -540 $\mu\text{V}/\text{K}$ ve 17,5 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ ile MA altında sentezlenen PThm örneğinden alınmıştır. Ayrıca monodispers denebilecek PThm örneğinin partikül büyüklüğü 50 nm olup, nanopartikül boyutundadır.

- Buna göre, literatürde Seebeck katsayısı ve PF değeri sırasıyla -43 $\mu\text{V}/\text{K}$, 1 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ [33] ve -210 $\mu\text{V}/\text{K}$, 25,5 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ [34] olan n-tipi TE malzemelere göre -540 $\mu\text{V}/\text{K}$ değeri oldukça yüksektir fakat 17,5 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ olan güç faktörü 25,5 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ 'den düşüktür.

- Elde edilen polimerler bir doplama işlemine tabi tutulmamıştır. Doplama sonucunda elektriksel iletkenliğinin de, Seebeck katsayısının da artması mümkündür.

Teşekkür

Prof. Dr. Ferdane KARAMAN'a verdiği destek için 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] Wei, Q., Mukaida, M., Kirihara, K., Naitoh, Y., Ishida, T. 2015. Recent progress on PEDOT-based thermoelectric materials. *Materials*, 8(2), 732-750.
- [2] Dubey, N., Leclerc, M. 2011. Conducting polymers: efficient thermoelectric materials. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49(7), 467-475.
- [3] Kim, G.H., Shao, L., Zhang, K., Pipe, K.P. 2013. Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency. *Nature materials*, 12(8), 719-723.
- [4] Ovik, R., Long, B.D., Barma, M. C., Riaz, M., Sabri, M.F.M., Said, S.M., Saidur, R. 2016. A review on nanostructures of high-temperature thermoelectric materials for waste heat recovery. *Renewable and sustainable energy reviews*, 64, 635-659.
- [5] Misra, S., Bharti, M., Singh, A., Debnath, A.K., Aswal, D.K., Hayakawa, Y. 2017. Nanostructured polypyrrole: enhancement in thermoelectric figure of merit through suppression of thermal conductivity. *Materials Research Express*, 4(8), 085007.
- [6] Chatterjee, M.J., Banerjee, D., Chatterjee, K. 2016. Composite of single walled carbon nanotube and sulfosalicylic acid doped polyaniline: a thermoelectric material. *Materials Research Express*, 3(8), 085009.
- [7] Kiran, R., Kumar, A., Chauhan, V.S., Kumar, R., Vaish, R. 2017. Engineered carbon nanotubes reinforced polymer composites for enhanced thermoelectric performance. *Materials Research Express*, 4(10), 105002.
- [8] Wang, L., Jia, X., Wang, D., Zhu, G., Li, J. 2013. Preparation and thermoelectric properties of polythiophene/multiwalled carbon nanotube composites. *Synthetic Metals*, 181, 79-85.
- [9] Li, X., Liu, C., Wang, T., Wang, W., Wang, X., Jiang, Q., Xu, J. 2017. Preparation of 2D MoSe₂/PEDOT: PSS composite and its thermoelectric properties. *Materials Research Express*, 4(11), 116410.
- [10] Ao, W.Q., Wang, L., Li, J.Q., Pan, F., Wu, C.N. 2011. Synthesis and characterization of polythiophene/Bi₂Te₃ nanocomposite thermoelectric material. *Journal of electronic materials*, 40(9), 2027-2032.
- [11] Du, Y., Cai, K. F., Shen, S.Z., An, B., Qin, Z., Casey, P. S. 2012. Influence of sintering temperature on thermoelectric properties of Bi₂Te₃/Polythiophene composite materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23(4), 870-876.
- [12] Morad, M., Fadlallah, M.M., Hassan, M.A., Sheha, E. 2016. Evaluation of the effect of V₂O₅ on the electrical and thermoelectric properties of poly(vinyl alcohol)/graphene nanoplatelets nanocomposite. *Materials Research Express*, 3(3), 035015.
- [13] Chen, Y., Zhao, Y., Liang, Z. 2015. Solution processed organic thermoelectrics: towards flexible thermoelectric modules. *Energy & Environmental Science*, 8(2), 401-422.
- [14] Bharti, M., Singh, A., Samanta, S., Aswal, D.K. 2018. Conductive polymers: Creating their niche in thermoelectric domain. *Progress in Materials Science*, 93, 270-310.
- [15] Jaymand, M., Hatamzadeh, M., Omid, Y. 2015. Modification of polythiophene by the incorporation of processable polymeric chains: Recent progress in synthesis and applications. *Progress in Polymer Science*, 47, 26-69.
- [16] Das, S., Chatterjee, D.P., Ghosh, R., Nandi, A.K. 2015. Water soluble polythiophenes: preparation and applications. *RSC Advances*, 5(26), 20160-20177.
- [17] Ryu, H.W., Kim, Y.S., Kim, J.H., Cheong, I.W. 2014. Direct synthetic route for water-dispersible polythiophene nanoparticles via surfactant-free oxidative polymerization. *Polymer*, 55(3), 806-812.
- [18] Lee, J.M., Lee, S.J., Jung, Y.J., Kim, J.H. 2008. Fabrication of nano-structured polythiophene nanoparticles in aqueous dispersion. *Current Applied Physics*, 8(6), 659-663.
- [19] Lee, S.J., Lee, J.M., Cheong, I.W., Lee, H., Kim, J.H. 2008. A facile route of polythiophene nanoparticles via Fe³⁺-catalyzed oxidative polymerization in aqueous medium. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46(6), 2097-2107.
- [20] Wang, Z., Wang, Y., Xu, D., Kong, E.S.W., Zhang, Y. 2010. Facile synthesis of dispersible spherical polythiophene nanoparticles by copper (II) catalyzed oxidative polymerization in aqueous medium. *Synthetic Metals*, 160(9-10), 921-926.
- [21] Chiriac, A.P., Neamtu, I., Simionescu, C.I. 2000. Polymerisation in a magnetic field: 12. A comparative study regarding some properties of poly(acrylamide) synthesised in a magnetic field. *Polymer testing*, 19(4), 405-413.

- [22] Chiriac, A. and Simionescu, C. 2000. Magnetic field polymerisation. *Progress in Polymer Science*, 25(2), 219-258.
- [23] Bag, D.S. and Maiti, S. 1998. Polymerization under magnetic field—II. Radical polymerization of acrylonitrile, styrene and methyl methacrylate. *Polymer*, 39(3), 525-531.
- [24] Vedeneev, A., Khudyakov, I.V., Golubkova, N.A., Kuzmin, V.A., Irinyi, G. 1990. External magnetic field effect on the dye-photoinitiated polymerization of acrylamide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86(21), 3545-3549.
- [25] Steiner, U.E., Ulrich, T. 1989 Magnetic field effects in chemical kinetics and related phenomena. *Chemical Reviews*, 8(1), 51-147.
- [26] Yang, R., Wang, S., Zhao, K., Li, Y., Li, C., Xia, Y., Liu, Y. 2017. Comparison of oxidation polymerization methods of thiophene in aqueous medium and its mechanism. *Polymer Science, Series B*, 59(1), 16-27.
- [27] Hüner, K. 2021. Thermoelectric Properties of ex-situ PTH/PEDOT Composites. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(4), 783-791.
- [28] Hüner, K., Karaman, F. 2018. The effect of external magnetic field on the thermoelectric properties of polythiophene. *Materials Research Express*, 6(1), 015302.
- [29] McCullough, R.D. 1998. The chemistry of conducting polythiophenes. *Advanced Materials*, 10(2), 93-116.
- [30] Kelkar, D., Chourasia, A., 2013. Electrical and Magnetic Conduction Properties of Polythiophene Doped with FeCl₃. *Macromolecular Symposia*, 327(1), 45-53.
- [31] Kadac, K., Nowaczyk, J. 2016. Polythiophene nanoparticles in aqueous media. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(23), 43495-43505.
- [32] Li, Y., Du, Y., Dou, Y., Cai, K., Xu, J. 2017. PEDOT-based thermoelectric nanocomposites—A mini-review. *Synthetic Metals*, 226, 119-128.
- [33] Moses, D., Chen, J., Denenstein, A., Kaveh, M., Chung, T.C., Heeger, A.J., Park, Y.W. 1981. Intersoliton electron hopping transport in trans-(CH)_x. *Solid State Communications*, 40(11), 1007-1010.
- [34] Ma, W., Shi, K., Wu, Y., Lu, Z. Y., Liu, H.Y., Wang, J. Y., Pei, J. 2016. Enhanced molecular packing of a conjugated polymer with high organic thermoelectric power factor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(37), 24737-24743.

Görüntü İşlemede Görüntü Kalitesinin Belirlenmesi için Alternatif Bir İstatistiksel Yaklaşım: Bland-Altman Metodu

Şevkiye BABACAN¹, İbrahim KILIÇ²

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstatistik Anabilim Dalı, Afyonkarahisar, Türkiye

²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Veterinerlik Fakültesi, Biyoistatistik Anabilim Dalı, Afyonkarahisar, Türkiye

(Alınış / Received: 17.03.2021, Kabul / Accepted: 06.05.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

İstatistiksel Metot
Karşılaştırma,
Bland Altman Metodu,
Görüntü Kalitesi

Özet: Bu çalışmada en iyi görüntü kalitesinin belirlenmesi amacıyla bulanıklaştırılmış görüntüler orijinal görüntü ile karşılaştırılmıştır. Literatürde görüntü kalitesini belirlemede kullanılan bazı klasik yaklaşımlar Normalleştirilmiş Çapraz Korelasyon, Normalleştirilmiş Mutlak Hata, Yapısal İçerik, Tepe Sinyal Gürültü Oranı değerleridir. Bu çalışmada bilimsel araştırmalarda iki metodun karşılaştırılmasında kullanılan Bland-Altman Metodu, ilk kez görüntü kalitesinin belirlenmesi amacı ile kullanılmıştır. İstatistiksel analizler için ilk olarak görüntü standardının sağlanması amacıyla Afyon Kocatepe Üniversitesinin logosu 8 bit derinliğinde 256 x 256 boyutlarında gri tonlamalı bir görüntüye dönüştürülmüştür. Bu görüntü orijinal görüntü olarak ele alınıp A olarak adlandırılmıştır. Karşılaştırılan görüntüler ise orijinal görüntünün gürültü eklenerek bulanıklaştırılmış B, C ve D olarak adlandırılan üç görüntüsünden oluşmaktadır. İlgili görüntüler rassal olarak seçilen ve k, k1 ve k2 olarak adlandırılan 0-256 arasındaki farklı üç satır ve bu satırlara karşı gelen sütunlara ait piksellerin değerlerinden elde edilmiştir. Daha sonra bulanıklaştırılmış görüntülerin orijinal görüntü ile ikili karşılaştırmaları, Bland-Altman Metodu ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda B, C ve D olarak adlandırılan bulanık görüntüler arasından orijinale en yakın görüntünün hem klasik yaklaşımlarla hem de öne sürülen Bland-Altman yaklaşımı ile B görüntüsü olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ilgili tablo ve şekillerde ayrıntılı olarak verilmiştir.

An Alternative Statistical Approach for Determining Image Quality in Image Processing: Bland-Altman Method

Keywords

Statistical Comparison,
Bland-Altman Method,
Image Quality

Abstract: In this study, blurred images were compared with the original image in order to determine the best image quality. Some classical approaches used in determining image quality in the literature are Normalized Cross Correlation, Normalized Absolute Error, Structural Content, Peak Signal to Noise Ratio values. In this study, the Bland-Altman Method, which is used to compare two methods in scientific research, was used for the first time to determine image quality. For statistical analysis, the logo of Afyon Kocatepe University was transformed into a grayscale image with 256 x 256 dimensions in 8-bit depth in order to provide the image standard first. This image was taken as the original image and named A. The compared images consist of three images called B, C and D of the original image blurred with noise. Relevant images were obtained from the values of pixels belonging to different rows 0-256 and corresponding columns, named k, k1 and k2, which were selected randomly. As a result of the analysis, it was determined that among the blurred images named B, C and D, the closest image to the original was the B image with both classical approaches and the proposed Bland-Altman approach. The results obtained are given in the relevant tables and figures in detail.

*İlgili yazar: sevkiye_bbcn@hotmail.com

1. Giriş

Günümüzde dijital teknolojinin gelişmesi ve insanlar tarafından gerçekleştirilen işlemlerin otonom sistemlere yaptırılmak istenmesinden dolayı görüntü işleminin önemi artmıştır [1,4].

Görüntü işleme, gelişmiş bir görüntü elde etmek veya ondan bazı yararlı bilgiler elde etmek için bir görüntüyü dijital forma dönüştürmek ve üzerinde bazı işlemler gerçekleştirmek için kullanılan bir yöntemdir [2]. Görüntü işleme, bir görüntü veri kaynağı, bir işleme ögesi ve işlenen sonuçlar için bir çıkış biriminden oluşur. Görüntü verilerinin kaynağı bir kamera, bir sensör, uydu, tarayıcı, matematiksel bir denklem, istatistiksel veriler, Web, bir SONAR sistemi vb. olabilir. İşleme elemanı bir bilgisayardır, işlenen sonuç için çıkış noktası ve işlem bir görüntü monitörü olabilir [3]. Görüntü işleme, bir görüntünün görüntü kalitesini artırma, görüntü üzerinde bulunan nesnenin elde edilmesi veya nesnenin tanımlanabilmesi gibi farklı amaçlarla kullanılmaktadır [4]. Dijital görüntü işleme, bozuk bir görüntü analizi için gerekli olan özellikleri zorluk çekmeden belirlenmesine yardımcı olan değiştirilmiş bir görüntünün dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir. Herhangi bir görüntünün sayısal temsili olan piksel olarak bilinen 2 boyutlu bir sayı dizisi üzerinde elektronik bir veri işlemedir [5].

Tarihsel süreçte görüntü işleme üzerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde; ilk olarak 1920'li yıllarda gazeteler dijital baskılar kullanmaya başlamış, 1964'te Range 7 uzay aracının çektiği resim iyileştirilmiş, 1979'ta sağlık alanında dijital görüntü işleme kullanılmaya başlanmış, 1980'lerden sonra ise askeri, endüstri, reklamcılık, coğrafya, istatistik gibi birçok alanda kullanılmaya başlandı görülmektedir [6].

1.1. Görüntü İşlemede Temel Kavramlar

Görüntü işleme alanında kullanılan fakat buna rağmen sıklıkla karıştırılan bazı terminolojiler şunlardır;

Dijital görüntü, iki boyutlu (2-D) renk ızgarasıyla eşleşen örneklenmiş bir veri kümesidir 2 boyutlu alanda görseller rakamlar kullanılarak temsil edilir. Siyah beyaz bir görüntü için her bir piksel bir sayıdan oluşurken renkli görüntülerde, her bir piksel birden fazla sayıdan oluşur. Siyah beyaz görüntüler 0 ile 255 arasında değer alır ve 0 siyah pikseli temsil ederken 255 beyaz piksel için karşılık gelir [7]. Renkli görüntü pikseli, kırmızı (R), yeşil (G), mavi (B) olmak üzere üç ana renk ile temsil edilir ve genellikle RGB olarak da adlandırılır [7,8]. Bir endüstri terimi olan piksel (Picture element) [9]. Görüntünün en küçük unsurunu ifade eder ve temel bilgi birimi olan sayısal ifadeler içerir [5]. Bir diğer tanım ise görüntünün bir satır ve bir sütun kesişimi olarak da ifade edilir [10].

Çözünürlük, inç ya da cm başına düşen piksel sayısıdır [11]. Bir görüntünün boyutu çözünürlüğü ile belirlenir. Bir görüntü çözünürlüğü genellikle görüntünün sütun ve satır boyutları tarafından oluşturulan piksel sayısıdır. (örneğin; 640x480, 800x600,1024x768 vb.) Bit çözünürlüğü, bir pikselin olası renk yoğunluğunun sayısal değerini tanımlar [5]. İkili bir görüntüde sadece siyah-beyaz iki renk mevcutken, gri tonlamalı bir görüntüde siyahtan beyaza değişen 256 farklı gri tonlamaya mevcuttur [1,5]. Uzaysal Frekans, iki boyutlu görüntülerin gerçek uzayda var olan yoğunluk veya renk dağılımlarını dikkate alan ve yaygın olarak kullanılan güçlü bir metodolojidir [5].

1.2. Görüntü İşleme Yöntemleri

Görüntü işlemede amaç orijinal halinde olmayan görüntüyü görsel olarak güçlendirmek ve istatistiksel olarak değerlendirmektir. Bu amaç görüntü üzerinde etkili olabilecek işlemlerin gerçekleştirilmesi ve uygulanması ile yürütülür. Görüntü işleme üç ana başlıkta incelenebilir. Birincisi optik, ikincisi analog ve üçüncüsü dijital yöntemlerdir [12].

1.3. Beyaz Gürültü

Beyaz gürültü herhangi bir spesifik sinyalden ziyade sinyaller ve sinyal kaynakları için istatistiksel bir model anlamına gelir. Beyaz gürültü, istatistiksel sinyal işleminin geliştirilmesinde ve model oluşturulmasında kritik rol oynar [13]. Beyaz gürültünün örneklerin bağımsız olması ve aynı olasılık dağılımına sahip olması gerekir diğer bir deyişle bağımsız ve aynı şekilde dağıtılmış rasgele değişkenler beyaz gürültünün en basit tanımıdır [14]. Beyaz gürültünün özel bir hali olan Gauss beyaz gürültüsünün temeli, ortalaması (μ) sıfır, varyansı σ^2 olan standart normal dağılıma dayanır.

1.4. Dürtü Gürültüsü

Dürtü gürültüsü ya da diğer ismiyle çift üstel dağılımına sahip gürültü [15] genellikle bir aygıtın donanımındaki veya kameranın sensöründeki bir kusur nedeniyle görüntüleri bozar. Dürtü gürültüsü, orijinal görüntüdeki bazı piksellerin yerini alır. Dürtü gürültüsünün iyi bilenen iki türü vardır ki bunlardan birincisi iki değerden (0-55) birini alan tuz ve biber gürültüsü, ikincisi ise (0-255) aralığında herhangi bir değer alabilen rastgele değerli dürtü gürültüsüdür [16].

2. Materyal ve Metot

Çalışmada Afyon Kocatepe Üniversitesinin logosu, kullanılmıştır. Görüntünün işlenebilmesi ve karşılaştırmaların bir standartta yapılabilmesi amacı ile 8 bit derinliğinde 256 x 256'lık gri tonlamalı logo referans görüntü olarak ele alınmış, karşılaştırılmak amaçlı kullanılacak diğer üç görüntü ise bu

görüntünün Dürtü gürültüsünde sıklığı (d) 0.05, 0.20 ve 0.40 olacak şekilde bulanıklaştırılarak elde edilmiştir. İstatistiksel analizler MATLAB ve MedCalc programları yardımı ile gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen görüntüler arasındaki uyum incelenerek orijinal görüntüye en yakın görüntünün belirlenmesinde literatürde yaygın olarak TSGO, NÇK, NMH, Yİ gibi kriterlerden ve bu çalışma kapsamında alternatif olarak öne sürülen Bland-Altman metodundan yararlanılmıştır. Çalışmada kullanılan bu kriterler ve metoda ilişkin ayrıntılı açıklamalar aşağıda verilmektedir.

2.1. Görüntü Kalitesi

Görüntü kalitesinin belirleyicisi insanlardır. Dahası insanoğlunun görme yetisi doğuştan gelen özel bir yetenektir. Görüntü kalitesinin belirlenmesinde insanoğlunun bu yeteneğinin bilgisayarlar tarafından yapılarak benzer sonuçların elde edilmesi amaçlanmaktadır. Bir görselin kalitesini belirlemede ortalama görüş puanı dikkate alınabilir.

Görüntü kalitesi belirlenirken birçok kişi tarafından kalitesiz olarak değerlendirilen bir görsel düşük ortalama görüş puanına sahipken, daha iyi bir kaliteye sahip görselin daha yüksek bir ortalama görüş puanına sahiptir. Görüntü kalitesini belirlemede istatistiksel teknikler, objektif görüntü kalite ölçümleri ve metriklerinden yararlanılır [17,18]. Görüntü kalite ölçümleri Tablo 1'de, kalite metrikleri ise bölüm 2.1.1 ve 2.1.2'de verilmiştir.

2.1.1. Tepe Sinyal Gürültü Oranı (TSGO, Peak Signal Noise Ratio PSNR)

Görüntü üzerinde yapılan bir işlem önemli bilgi ya da kalite kaybına neden olabilir. Görüntü kalitesinin belirlenmesinde kullanılan objektif metriklerden biride tepe sinyal gürültü oranıdır. Orijinal görüntü f , test görüntüsü g olmak üzere $M \times N$ boyutlu iki görüntü için TSGO değeri Eşitlik (1)'de verildiği gibi hesaplanır [19].

$$TSGO(f, g) = 10 \log_{10} \left(\frac{255^2}{HKO(f, g)} \right) \quad (1)$$

Burada HKO değeri Eşitlik (2)'te görüldüğü gibi hesaplanır.

$$HKO(f, g) = \frac{1}{MN} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N (f_{ij} - g_{ij})^2 \quad (2)$$

Tablo 1. Görüntü kalite ölçümleri

| | |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Normalleştirilmiş Mutlak Hata (NMH, Normalized Absolute Error NAE) | $NMH = \frac{\sum_{j=1}^M \sum_{k=1}^N [O\{F(j, k)\} - O\{\hat{F}(j, k)\}^2]}{\sum_{j=1}^M \sum_{k=1}^N [O\{F(j, k)\}]}$ |
| Yapısal İçerik (Yİ, Structural Content SC) | $Yİ = \frac{\sum_{j=1}^M \sum_{k=1}^N [F(j, k)]^2}{\sum_{j=1}^M \sum_{k=1}^N [\hat{F}(j, k)]^2}$ |

2.1.2. Normalleştirilmiş Çapraz Korelasyon (NÇK, Normalized Cross Correlation NCC)

A ve B olarak adlandırılan iki görüntü arasındaki benzerliğin ölçülmesinde kullanılan normalleştirilmiş çapraz korelasyon katsayısı Eşitlik (3)'te ki gibi hesaplanabilir [20].

$$S_{m_1 m_2} = \frac{\sum_{u=-w}^w \sum_{v=-w}^w [A_{uv} - \bar{A}] \cdot [B_{uv} - \bar{B}]}{(2w + 1)(2w + 1)\sigma(A)\sigma(B)} \quad (3)$$

Burada \bar{A} ve \bar{B} görüntülere ait ortalamalar ve $\sigma(A)$ ve $\sigma(B)$ ise standart sapmalardır.

Bu tekniklerin dışında her ne kadar korelasyon katsayısından da görüntü kalitesinin belirlenmesinde yararlanılsa bile istatistiksel açıdan iki görüntü kalitesini belirlemede korelasyonlarına bakmanın doğru bir yaklaşım olmadığı konusunda görüşler de hakimdir. Zira Giavarina (2015) çalışmasında korelasyonun iki değişken arasındaki ilişkinin derecesini belirlemede kullanılabileceğini ancak yüksek bir korelasyon otomatik olarak iki metot arasında yüksek bir uyumun olduğu anlamına gelmediğini vurgulayarak korelasyon katsayısı ve regresyon analizinin gözlemlenen iki veri seti arasındaki doğrusal beraberliğin belirlenmesinde kullanıldığından, uyumun belirlenmesinde uygun teknik olmayacağını ifade etmiştir.

2.2. Bit derinliği

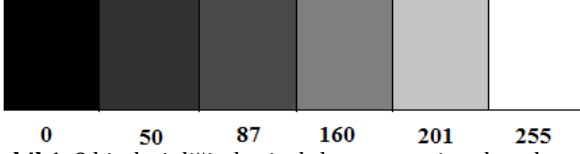
Dijital görüntüdeki her bir nokta sayısı ne kadar çok ise gerçeğe o denli benzer bir netliktedir. Görüntüyü oluşturan en küçük yapının (piksel) alacağı renk farklılığının fazla olması gerçeğe daha yakın bir renk olmasına sebep olur. Ayrıca görüntüdeki pikselin renk bilgisini verir.

Bit derinliği aynı zamanda renk derinliği şeklide de ifade edilir. Bunun nedeni bit derinliği yüksek bir görüntünün her bir pikseli daha fazla renk bilgisine sahip olabilir [22].

Örneğin;

- 1 bit derinliği olan görüntünün piksellerinin iki olası değeri vardır: siyah-beyaz.
- 8 bit derinliği olan görüntünün 2^8 veya 256 olası değeri vardır.
- Bit derinliği 8 olan gri tonlama modundaki görüntülerin 256 olası gri değeri vardır.

8 bitlik gri bir görüntü için piksel değerleri 0-255 arasında olup Şekil 1'de de görüleceği üzere, beyaz bir nokta için bu değer 255, siyah bir nokta için ise 0 olacaktır.



Şekil 1. 8 bit derinliğinde siyah-beyaz ve gri tonlamalı renk skalası.

2.3. Entropi Yaklaşımı

Shannon iletişimin temel problemi olarak gördüğü, bir noktada seçilmiş bir mesajın yaklaşık olarak ya da tamamen başka bir noktada yeniden üretilme sürecinde bilgi kaybını azaltabilmek için araştırmalar yapmıştır. Geliştirdiği formül için de iki tabanlı logaritmayı kullanmıştır. Yapılan işlemlerde, logaritmanın alınması, entropiyi bağımsız sistemler için toplanabilir bir nitelik haline getirmektedir. Çalışmalarında, logaritmanın kullanışlı olduğunu belirterek sayısal kodlama sistemine uygun olduğu için iki tabanlı logaritmayı seçmiştir. Bu şekilde entropi sisteminde çıkan sonuç, 'bit' olarak adlandırılmıştır. İkili kodlama sisteminde iki sabit durum, sıfır ve bir olmaktadır [23]. h bilgi içeriği, p olayın gerçekleşme olasılığı olmak üzere, Eşitlik (4) yardımıyla hesaplanır.

$$h = \log \frac{1}{p} \text{ ve ya } h = -\log p \quad (4)$$

Bir sistemin mümkün tüm durumları ve bunların olasılıkları belirlendiğinde, sisteme ilişkin ortalama veya beklenen bilgi içeriği de hesaplanabilir. Örneğin bir sistemin mümkün durumları X tesadüfi değişkeni ile tanımlanırsa, beklenen bilgi içeriği Eşitlik (5) ile hesaplanabilir.

$$H(x) = - \sum p \log p \quad (5)$$

2.4. Bland Altman Metodu

Aynı değişkenin Klinik ölçümüne sahip iki metot arasındaki uyum, ölçüm değerleri arasındaki farklar kullanılarak ifade edilebilir. Ortalama farklar (\bar{d}) ölçümün şiddetinden kaynaklı olarak orantılı da olabilir. Bu etkiler ortalama grafiğe karşı çizilen farklar grafiği yardımı ile de kolaylıkla görülebilir [24].

Yöntem karşılaştırması çalışmasına iki yöntemden elde edilen ölçümlerin ortalamalarına karşı farklarının saçılım grafiğinin çizilmesi ile başlanır. Farklara karşı ortalamaların grafiği ölçüm hataları ile gerçek değerler (gerçek değerler elde edilemediğinden onun en iyi kestiricisi olan ortalamalar) arasında olabilecek herhangi bir



ilişkinin incelenmesine olanak sağlar. Ayrıca bu grafikten yan'ın ve hatanın incelenmesi de mümkündür [25]. Farklar ve ortalamalar arasında ilişki yoksa iki yöntem arasındaki uyum farkların ortalaması (\bar{d}) ve standart sapması (s) kullanılarak incelenebilir [26]. Eğer farklar normal dağılıma sahipse farkların sıfırın etrafında rasgele dağılması ve %95'inin " $\bar{d} - 1,96s$ ile $\bar{d} + 1,96s$ " arasında olması beklenir. Bu durum altında ortalamalar ve farklar arasında ilişki olmadığı söylenebilir. Bu yöntemde, $d \pm 1,96s$ "uyum sınırları" olarak adlandırılır [25,27,28].

3. Uygulama

Çalışmanın uygulama kısmında Afyon Kocatepe Üniversitesinin logosu orijinal görüntü olarak ele alınmıştır. Bu görüntü ile beraber farklı özelliklerde bulanıklaştırılmış üç görüntü analizlere dahil edilmiştir. Bu görüntüler Tablo 1'in içerisinde sırası ile A, B, C ve D simgeleri ile gösterilmiştir. Görüntülerin karşılaştırılmasında MedCalc ve MATLAB paket programından yararlanılmış ve her bir görüntü program içerisinde işlenerek matris formatına çevrilmiştir.

Tablo 2 incelendiğinde her bir görüntünün entropi değerleri ve entropi değerlerinin orijinal görüntü entropisine oranlanması ile elde edilen Görelî Etkinlik (GE) değerleri de görülmektedir. Entropisi ve görelî etkinliği yüksek olan görüntülerin orijinal ve orijinale en yakın görüntüler olduğu görülmektedir.

Tablo 2. Analiz edilen görüntüler ile bunlara ilişkin Entropi ve Görelî Etkinlik değerleri

| Görüntü | Simge | Entropi | GE |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------|--------|
|  | A | 0.7035 | 1 |
|  | B | 0.6686 | 0.9504 |
|  | C | 0.6273 | 0.8917 |
|  | D | 0.5978 | 0.8498 |

Ele alınan B, C ve D görüntülerinden hangisinin orijinal görüntüye en yakın olduğunu belirlemede ilk olarak literatürde mevcut olan ve sıkça kullanılmakta olan Tepe Sinyal Gürültü Oranı (TSGO), Normalleştirilmiş Çapraz Korelasyon (NÇK), Normalleştirilmiş Mutlak Hata (NMH), Yapısal İçerik (Yİ) değerlerine bakılmıştır. Tablo 3’de verilen bu değerler incelendiğinde ikili karşılaştırmalar sonucunda A-B karşılaştırmasından elde edilen değerlerin görüntü benzerliği konusunda diğer görüntü karşılaştırmalarına nazaran daha iyi sonuçlar verdiğinden, orijinale en yakın görüntünün B görüntüsü olduğu görülmektedir.

Tablo 3. Ele alınan görüntülerin orijinal ile ikili karşılaştırılmalarına ilişkin değerler

| Karşılaştırılan Görüntü | NÇK | NMH | TSGO | Yİ |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|
| A-B | 0.8810 | 0.2618 | 9.5044 | 1.0557 |
| A-C | 0.8148 | 0.3198 | 8.4702 | 1.1567 |
| A-D | 0.7102 | 0.4473 | 6.7683 | 1.3021 |

Çalışmada alternatif bir yaklaşım olarak öne sürülen teknik için üç farklı k değeri k, k1 ve k2 olacak şekilde rassal olarak seçilerek bu ele alınan görüntüde bu k değerlerine ait satıra karşı gelen sütunlar için piksel değerlerinin oluşturduğu dağılımlar dikkate alınmıştır. Çalışmada k, k1 ve k2 değerleri rassal olarak sırası ile 82, 93 ve 168 olarak belirlenmiştir. Şekil 2, Şekil 3 ve Şekil 4’te A, B, C ve D görüntülerinin bu k değerlerine karşı gelen sütunlarındaki sayısallaştırılmış piksel değerlerinin dağılım grafikleri görülmektedir.

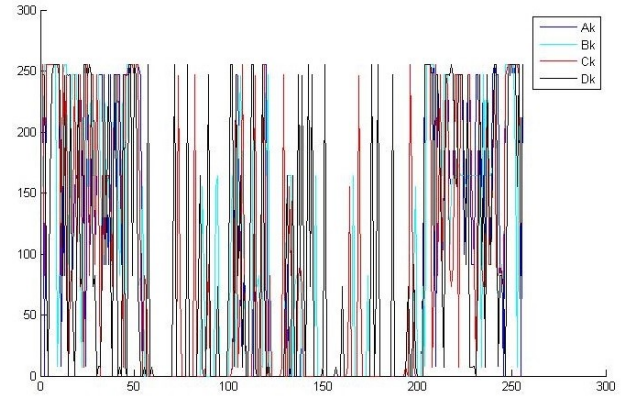
Çalışmada daha sonra k, k1 ve k2 değerlerine karşı gelen sütunlardaki piksel değerlerinin oluşturduğu dağılıma ait değerler MedCalc programına girilerek, Bland-Altman analizi gerçekleştirilmiştir. Orijinal ile mevcut görüntülere ait k değeri için ortalama farkların ikili karşılaştırmalarına ait Bland-Altman grafikleri Şekil 5. a, b ve c’de, k1 değeri için ilgili Bland-Altman grafikleri Şekil 6. a, b ve c’de ve k2 değeri için ilgili Bland-Altman grafikleri Şekil 7. a, b ve c’de verilmektedir.

Şekil 5a, 6a ve 7a’da k, k1 ve k2 değeri için orijinal görüntü (A) ile bulanıklaştırılmış görüntü (B) için Bland-Altman analizi sonuçları görülmektedir. A ve B görüntülerine ilişkin elde edilen değerlerin farklarına ait bu üç grafik incelendiğinde, A-B gözlemlerine dayalı ortalama farkların genel olarak güven sınırları içerisinde kaldığı (b) ve (c) grafiklerine nazaran güven aralığının daha dar olduğu dolayısı ile A görüntüsüne en yakın görüntünün B görüntüsü olduğu söylenebilir.

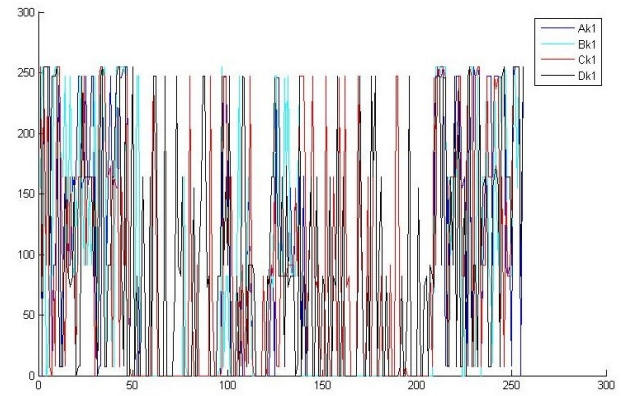
Benzer olarak Şekil 5b, 6b ve 7b’de k, k1 ve k2 değeri için orijinal görüntü (A) ile bulanıklaştırılmış görüntü (C) için ve Şekil 5c, 6c ve 7c’de ise yine k, k1 ve k2 değeri için orijinal görüntü (A) ile bulanıklaştırılmış görüntü (D) için Bland-Altman analizi incelendiğinde gerek güven sınırları içerisinde kalan ortalama

farklar gerekse (d') değerleri ve buna bağlı güven aralıklarına bağlı olarak B görüntüsünden sonra orijinal görüntü olan A’ya en çok benzeyen görüntülerin C ve D görüntüleri olduğu söylenebilir.

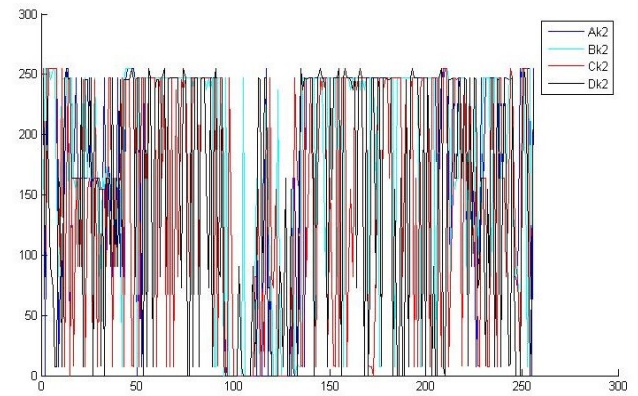
Bland-Altman analizi sonucunda elde edilen bu bulgular, klasik tekniklerden elde edilen bulgularla benzer sonuçlar sergilediği gibi, çalışmanın başında dürtü gürültüsü eklenen bulanıklık miktarları da dikkate alındığında, en az bulanıklaştırılan (d değeri en düşük) görüntünün en benzer görüntü olarak analiz sonuçlarında kendisini göstermesi de çalışma bulguları açısından önemli bir sonuçtur.



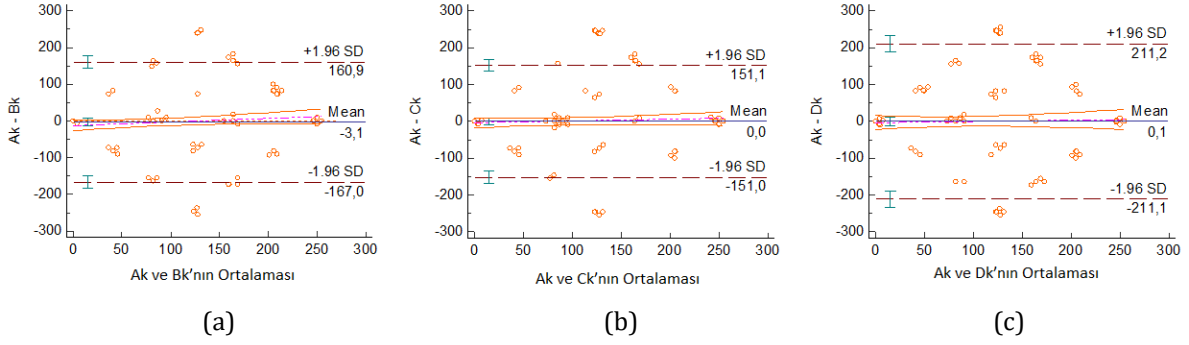
Şekil 2. Ak, Bk, Ck ve Dk görüntülerinin k=82 satırına karşı gelen sütunlarındaki piksel değerlerinin grafiği.



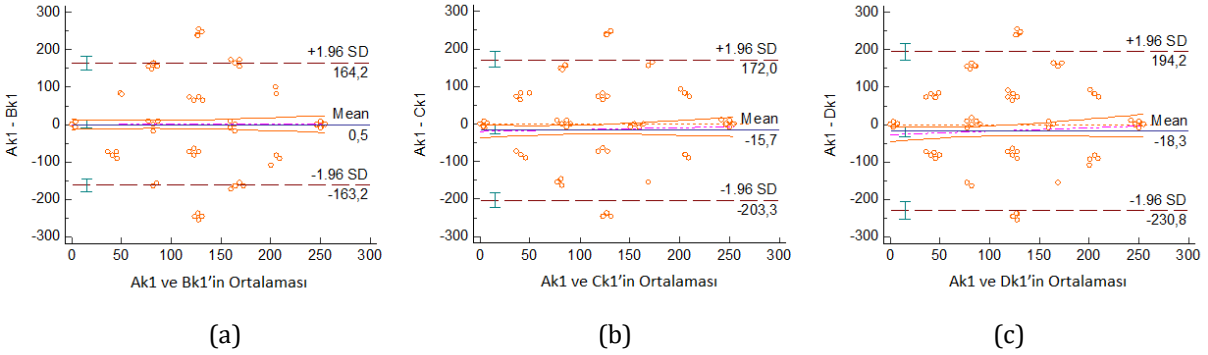
Şekil 3. Ak1, Bk1, Ck1 ve Dk1 görüntülerinin k1=93 satırına karşı gelen sütunlarındaki piksel değerlerinin grafiği.



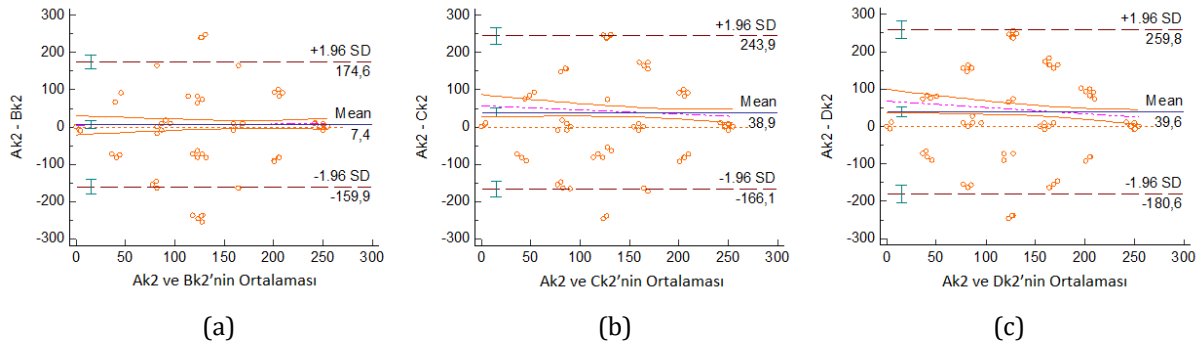
Şekil 4. Ak2, Bk2, Ck2 ve Dk2 görüntülerinin k2=168 satırına karşı gelen sütunlarındaki piksel değerlerinin grafiği.



Şekil 5. Bland-Altman analizi sonucunda k değeri için ikili karşılaştırma sonuçlarına ait grafikler.



Şekil 6. Bland-Altman analizi sonucunda k1 değeri için ikili karşılaştırma sonuçlarına ait grafikler.



Şekil 7. Bland-Altman analizi sonucunda k2 değeri için ikili karşılaştırma sonuçlarına ait grafikler.

4. Tartışma ve Sonuç

Son yıllarda teknolojideki hızlı gelişmeler, veriye verilen önemin ve sağlıklı veri analizinin öneminin artmasına bağlı olarak istatistik biliminde verilen önemin de arttığını görmek, istatistikçiler için sevindirici bir durumdur. Ancak istatistik bilgisi yeterli olmayıp teknolojiyi iyi kullanabilen araştırmacıların elde ettikleri bilgi kalitesinin artırılmasında alanında iyi bir istatistikçinin varlığı büyük önem arz etmektedir. Görüntü işleme ve görüntü kalitesinin belirlenmesi amacıyla her ne kadar farklı birçok istatistiksel teknik ve yaklaşımdan yararlanılsa da farklı bakış açılarına bağlı olarak yeni yaklaşımların geliştirilmesi daha kolay uygulanabilir, maliyeti daha az, sağlıklı tahmin ve sonuçların elde edilmesine sebep olacaktır. Bu noktada farklı yaklaşımların geliştirilmesi konusunda istatistikçilere de büyük görevler düşmektedir. Görüntü kalitesinin

belirlenmesinde yaygın olarak TSGO, NÇK, NMH, Yİ gibi kriterler dikkate alınmaktadır. Bu çalışmada da görüntüler arasındaki uyum incelenerek orijinal görüntüye en yakın görüntünün belirlenmesi amaçlanarak bu kriterlere alternatif bir yaklaşım sunulmaya çalışılmıştır.

Farklı ölçümlerden elde edilen gözlem değerlerine ilişkin ikili karşılaştırmalar İstatistiksel olarak uyuma ve ilişkiye yönelik karşılaştırmalar olarak ayrılabilir. İki farklı ölçüm arasındaki ilişkinin yüksek olması ikisinin birbirine çok benzer olduğu anlamına gelmeyeceği gibi, birbirine çok benzeyen ölçümler arasındaki ilişkinin de her zaman yüksek çıkmasını beklemek doğru olmayacaktır. Zira ele alınan değişkenler arasındaki ilişki araştırılırken kullanılan birçok ilişki katsayısı bile ilişkinin doğrusal olduğu varsayımına dayanarak hesaplamaları gerçekleştirmekte doğrusal olmayan ilişkiler söz

konusu olduğunda yanlış çıkarımlara sebep olmaktadır.

Önerilen Bland-Altman metodu, mevcut iki ölçüm arasındaki uyumu karşılaştırmak amaçlı daha çok klinik araştırmalarda kullanılan istatistiksel bir yaklaşımdır. Bu metot ayrıca ele alınan ölçümlerin ortalama farklarının grafiğini çıkararak görsel karar vermeye yardımcı bir metottur. Bu metodun karşılaştırma yaparken iki teknikten birisini referans olarak ele alması bu çalışmada karşılaştırılan görüntülerin referans bir görüntüyle karşılaştırılması açısından da benzerlik göstermektedir.

Analiz sonuçları Bland-Altman yöntemi sonucunda elde edilen bulguların klasik yöntemlerle örtüşüğünü, dolayısıyla bu yöntemin de orijinal görüntü ile karşılaştırma yaparak görüntü kalitesini belirlemede kullanılabilecek alternatif bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Yapılan bu çalışmanın literatüre en büyük iki katkısından birisi, karşılaştırılacak görüntülerin rassal olarak seçilen bir satırındaki piksellere ait sayısal değerleri alması (işlem hacmi ve zaman tasarrufu olarak değerlendirilebilir) diğeri ise daha önceden kullanılmamış olan Bland-Altman Metodu ile mevcut görüntüler arasındaki uyuma karar vermesidir. Bu bağlamda çalışmanın gelecekte yapılacak çalışmalara katkı sağlaması ümit edilmektedir.

Teşekkür

Bu çalışmada başta Doç. Dr. Sinan Saraçlı olmak üzere danışmanım İbrahim Kılıç'a teşekkür ederim. Bu çalışmada Şevkiye Babacan'ın Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İstatistik ABD'de devam etmekte olan İbrahim Kılıç danışmanlığındaki YL tezinden üretilmiştir.

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] Yıldız, N. 2010. Görüntü İşlemenin Dünü, Bugünü ve Geleceği, Elektrik Mühendisliği Dergisi, 440(1), 11-16.
- [2] Marry, R. 2011. Introduction to Image Processing. <https://webier.link/0ihqv> (Erişim Tarihi:28.02.2021).
- [3] Shoyab, M., Begum, S., Shawal, S., 2014. Fundamentals of Digital Image Processing and

Basic Concept of Classification. International Journal of Chemical and Process Engineering Research, 1(6): 98-108.

- [4] Eldem, A., Eldem, H., Palal A. 2017. Görüntü İşleme Teknikleriyle Yüz Algılama Sistemi Geliştirme, BEÜ Fen Bilimleri Dergisi 6(2), 44-48.
- [5] Solomon, C., Breckon, T. 2011, Fundamentals of digital image processing: A practical approach with examples in Matlab. Wiley-Blackwell. 355s.
- [6] Çayiroğlu, İ. Görüntü İşleme ve Temel Kavramlar. <https://webier.link/pjwp3> (ErişimTarihi:28.02.2021).
- [7] Kuo, M. S., Lee, H. B., Tian, W. 2006. Introduction to Digital Image Processing, Real-Time Digital Signal Processing, 579-626.
- [8] Suentens, P. 2017. Introduction to Digital Image Processing, Fundamentals of Medical Imaging, 1-14.
- [9] Jackson, W. 2015. Digital Image Compositing Fundamentals. Apress, 171s.
- [10] Young, I. T., Gebrands. J. J., Vliet. L. J. 1995. Fundamentals of Image Processing. Copyright, 113s.
- [11] Kesimal B. 2017. Görüntü İşleme. <https://webier.link/it5hg> (Erişim Tarihi:04.03.2021).
- [12] Aytan, A. E., Öztürk Y., Ögeve, E. K. 1993. Görüntü İşleme, İ.Ü. Diş Hekimliği Dergisi, 27(4), 273-277.
- [13] Balakrishkan, A. V., Mazumdar, R. R. 2010. On Powers of Gaussian White Noise, 57(11), 1-10.
- [14] Stein, M. L. 1999. Interpolation of Spatial Data: Some Theory for Kriging. Springer Series in Statistics. Springer. 40s.
- [15] Laligant, O., Truchetet, F., Fauvet, E. 2013. Noise estimation from digital step-model signal, IEEE Trans. Image Processing, Dec., 22(12), 5158-67.
- [16] Awad A., 2019. Denoising images corrupted with impulse, Gaussian, or a mixture of impulse and Gaussian noise, Engineering Science and Technology, an International Journal, 22(3), 746-753,
- [17] Dosselmann, R., Yang, D. X. 2005. Existing and Emerging Image Quality Metrics, Saskatoon, 1906-1913.
- [18] Egizarian, K., Astola, J., Ponomarenko, N., Lukin, V., Battisti, F., Carli M. 2006. A New Full-Reference Quality Metrics Based On Hvs, Scottsdale, 4 s.

- [19] Horé, A., Ziou, D., (2010). Image quality metrics: PSNR vs. SSIM. International Conference on Pattern Recognition, 1051-4651, DOI 10.1109/ICPR.2010.579.
- [20] Zhao, F., Huang, O., Gao, W. (2006) Image Matching by Normalized Cross-Correlation , Conference Paper in Acoustics, Speech, and Signal Processing Fransa, 14-19 Mayıs 2006;Cilt2,DOI:10.1109/ICASSP.2006.1660446.
- [21] Giavarina, D. 2015. Understanding Bland Altman analysis, *Biochemia Medica*, 25(2):141-51.
- [22] Duyar, U. 2010. Dijital Görüntü Teknolojileri, *Elektrik Mühendisliği Dergisi*, 440, 17-22.
- [23] Ocakçı M., Bostancı S.H. 2009. Kent Siluetlerine İlişkin Tasarım Niteliklerinin Entropi Yaklaşımı ile Değerlendirilmesi, *İTÜ dergisi/a*, 2: 27-36.
- [24] Bland, J.M., Altman, D.G. 1999. Measuring agreement in method comparison studies, *Statistical Methods in Medical Research*, 8: 135-160.
- [25] Hollis, S. 1996. Analysis of method comparison studies, *Ann Clin Biochem*, 33:1-4.
- [26] Bland, J.M., Altman, D.G. 1986. Statistical methods for assessing agreement between two methods of clinical measurement, *Lancet*; I: 307-10.
- [27] Saraçlı, S., Çelik, H.E. 2012. Metot Karşılaştırma Çalışmalarında Bland-Altman ve Tip II Regresyon Analizinin Karşılaştırılması, *Düzce Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(1): 11-14.
- [28] Genç, Y., Sertkaya, D., Demirtaş, S., 2003. Klinik Araştırmalarda İki Ölçüm Tekniğinin Uyumunu İncelemede Kullanılan İstatistiksel Yöntemler, *Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Mecmuası* 56(1):1-6.

Giresun Kenti Yaya Bölgelerinin Kullanıcı Tercihleri Doğrultusunda İncelenmesi

Eda KALAFAT¹ , Pervin YEŞİL^{1*} 

¹Ordu Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, 52000, Ordu, Türkiye

(Alınış / Received: 01.04.2021, Kabul / Accepted: 12.07.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Giresun,
Yaya bölgeleri,
Yayalaştırma.

Özet: Yaya bölgeleri, kent içinde taşıt trafiğinden kısmen ya da tamamen arındırılmış ve yayaların kullanımına ayrılmış alanlardır. Bu mekanlar yayaların rahat, güvenli, taşıt yoğunluğunun tüm zararlı etkilerinden uzak bir şekilde hareket etmelerine olanak tanımaktadır. Yoğun trafik yükü ile karşı karşıya bulunan Giresun kent merkezinde yaya bölgeleri, kent halkının rahat hareket edebildikleri en önemli mekanlardandır. Bu çalışmada Giresun kent merkezinde yer alan yaya bölgeleri, yerinde gözlem ve kullanıcılarla birebir görüşme ile uygulanan anket çalışması kapsamında incelenmiştir. Çalışma sonucunda Gazi Caddesi'nin daha çok gezinti-yürüyüş ve alışveriş amacı ile, Atatürk Meydanı'nın ise gezinti-yürüyüş ve buluşma amacı ile kullanıldığı belirlenmiştir. Çalışma alanlarının düzenlenmesi ile ilgili kullanıcıların memnuniyet düzeylerinin düşük olduğu gözlenmiştir. Bu mekanlarda kullanım amaçlarına uygun aktivite olanaklarının sunulması, bisiklet altyapısının oluşturulması ve yeşil alanların geliştirilmesi gerektiği sonucu ortaya çıkmıştır.

Investigation of Giresun City Pedestrian Zones According to User Preferences

Keywords

Giresun,
Pedestrian
zones,
Pedestrianisation.

Abstract: Pedestrian zones are areas that are partially or completely free from vehicle traffic and reserved for pedestrian use. These areas allow pedestrians to move comfortably, safely, and away from all harmful effects of vehicle density. In the city center of Giresun, which faces heavy traffic load, pedestrian zones are one of the most important places where the city people can move freely. In this study, the pedestrian zones in Giresun city center were examined within the scope of the survey study conducted with on-site observation and one to one interviews with users. As a result of the study, it was determined that Gazi Avenue was used mostly for walking and shopping, and Atatürk Square was used for walking and meeting purposes. It has been observed that the satisfaction levels of the users regarding the arrangements made in the work areas are low. In these areas; It has been concluded that activity opportunities should be provided, bicycle infrastructure should be established and green areas should be developed.

1. Giriş

Kentlerde süreklilik gösteren gelişimlerin ana kaynağı insanlar ve günlük tempolarıdır. İnsan hareketleri öncelikle yaya olarak kendisini gösterirken, sanayi ve teknolojinin etkisiyle yerini motorlu taşıtlara bırakarak devam ettirmiştir. Motorlu taşıtların sayısının artmasıyla kentlerde meydana gelen trafik sorunları insanları kısa yol aramaya sürüklemiş ve taşıtlar her yeri işgal etmiştir. Motorlu taşıtların kısa sürede uzun mesafeleri kat etme, kullanıcılarının konforu, şehrin genişlemesi gibi pek çok fayda sağlamış ancak kirlilik, kalabalıklaşma, park yeri ihtiyacı veya arabaya bağımlı topluluklar ortaya çıkması gibi bazı dezavantajları da ortaya çıkmıştır.

Sonuç olarak şehirler miras kalan yürüme karakterini kaybetmeye başlamıştır.

Kamuya açık alanların yeniden organize edilmesinde beliren sorunlara, 1960'lı yıllarda yayalaştırma ile çözüm aranmıştır. Yayalaştırma ile, trafikle parçalanmış alanlar entegre edilmekte ve kamuya açık alanların devamlılığı sağlanmaktadır. Bu alanlar, kent halkının yaşam kalitesine katkıda bulunan, deneyim ve öğrenme alanları olarak tasarlanmalıdır. Bunlar yoğun aktivite alanları olarak, mekâna canlılık vermekte ve kentliye çeşitli fırsatlar yaratmaktadır [1]. Yaya bölgelerinin planlanması birçok meslek disiplininin bir arada çalışmasını gerektirir ve düzenlenmesinde ilk ele alınması gereken konu,

*İlgili yazar: pervinyesil@odu.edu.tr

Tablo 1. Yaya bölgeleri planlama ve tasarım ilkeleri [17,18,19,20].

| Planlama İlkeleri | Tasarım ilkeleri |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Uygun yer seçimine dikkat edilmelidir | Döşeme için uygun malzemeler seçilmeli, rahat yürümeyi engellememeli ve kaygan olmamalıdır |
| Uygulama tamamlandığı zaman çevredeki diğer unsurlarla uyumlu olmalı, dolayısıyla kentsel strüktürün bütünlüğü bozulmamalıdır | Özgün ve nitelikli donatı elemanları kullanılmalıdır |
| Halk katılımı sağlanmalıdır | Aydınlatma yeterli düzeyde olmalıdır |
| Kentsel ulaşımdan koparılmamalı birbirleriyle ilişkili olmalıdır | Giriş ve çıkışı belirgin ve açık olarak tanımlanmalıdır |
| Sınırlarla belirlenen ayrı bir kimliğe sahip olmalıdır | Yaya bölgesini yaşatacak eğlence, kültür, spor, sanat etkinliklerine olanak verecek mekanlar oluşturulmalıdır |
| Toplu taşıma ve kolay ulaşılabilirlik olanaklarına sahip olmalıdır | İlgi çekici su öğeleri ve plastik elemanlara yer verilmelidir |
| Yeterli otopark olanaklarına sahip olmalıdır | Yeterli sayı ve özellikle oturma mekanları olmalıdır |
| | Motorlu araç trafiğinin yaya trafiği ile kesiştiği durumlarda yaya yolu da alçaltılmalıdır |

uygun yerin seçimidir. Yer seçiminde özellikle transit ve yoğun trafiğin olmadığı konut bölgeleri arasındaki tali yollar, ya da yaya yoğunluğunun fazla olduğu kent merkezindeki alış-veriş bölgeleri ile tarihsel önemi olan kentsel sit alanlarına öncelik verilir [2,3].

Yaya bölgeleri, şehirlerde ve kasabalarda yayaların kullanımına yönelik kamusal alanlardır [4,5,6]. Araç trafiğinin kısmen veya tamamen kısıtlanmasıyla karakterize edilirler. Kentin bu bölgelerinde insanlar yürüyüşe çıkabilir, alışveriş yapabilir ve bisiklete binebilirler. Yayalar için gelişmiş erişilebilirlik ve hareketlilik sağlamak, alışveriş ve diğer işletmeler aracılığıyla belirli bir şehir/kasaba alanındaki ekonomik faaliyetleri geliştirmek ve hava kirliliği ve gürültüyü azaltarak bir alanı çevresi açısından iyileştirmek için yaya bölgeleri oluşturulmaktadır [7,8,9,10,11,12,13,14]. Ayrıca yürüme yeteneği açısından bakıldığında en yüksek yürüme yoğunluğuna ulaşılan yerler olarak görülmektedirler [15].

İyi tasarlanmış yaya bölgeleri (meydanlar, sokaklar) sadece kentsel kalite için değil, aynı zamanda bir kent merkezinin çekim kapasitesi için de iyi bir göstergedir. Yürünebilir ortamların, yalnızca kentsel mimari ve bileşenleri olarak değil, aynı zamanda arabaya bağımlı bir toplumda insan hareketliliğinin etkileşim ve buluşma odağında belirleyicileri olarak kentsel planlamaya entegre edilmesi gerekmektedir [16]. Yaya bölgeleri planlama ve tasarım ilkeleri tablo 1'de belirtildiği gibi sınıflandırılabilir.

Bu çalışmanın amacı Giresun kent merkezinde yer alan yaya bölgesi uygulamalarını inceleyerek, kullanıcı görüşleri doğrultusunda ihtiyaçlara ne ölçüde cevap verebildiğini belirlemek ve sorunlara ilişkin çözüm önerileri sunmaktır.

2. Materyal ve Yöntem

Araştırmanın ana materyali Giresun kent merkezinde yer alan ve kentin en önemli kamusal alanları olan Gazi Caddesi ve Atatürk Meydanı'dır. Çalışma alanlarının konumları Şekil 1'de sunulmuştur.

Giresun ili, Türkiye coğrafi bölgeleme sistemine göre Karadeniz bölgesinin doğusunda 40° 07' ve 41° 08' kuzey enlemleri ile 37° 50' ve 39° 12' doğu boylamları arasında yer almaktadır. Doğuda Trabzon ve Gümüşhane, Güneydoğu'da Erzincan, Güney ve Güneybatıda Sivas, Batıda Ordu illeri ile komşu olan il, Kuzeyde Karadeniz ile çevrilidir. Kent merkezi, Aksu ve Batlama vadileri arasında denize doğru uzanan bir yarımada üzerinde kurulmuştur. Giresun ili, yüzey şekilleri bakımından engebeli bir görünüme sahiptir ve yüzey şekillerinin çatısını, Karadeniz kıyısı boyunca uzanan oldukça dar ve alçak düzlüklerden oluşan kıyı şeridi ile güneyde Kelkit Vadisi'ni kaplayan Giresun Dağları meydana getirir. Kıyı, genellikle tepelik bir görünüme sahiptir.

Giresun'un yer aldığı Doğu Karadeniz Bölgesi, ülkemizin en yağış alan bölgesidir. Karadeniz'e bakan kesimi ılık ve yağışlı iklim özellikleri göstermektedir. İlman iklim tipinin hâkim olduğu ilde, yazlar genellikle orta sıcaklıkta, kışlar ılık geçer. İlin coğrafi yapısı gereği dağların hemen denizden itibaren dik bir şekilde yükselmesi, sellerin ve heyelanların sıkça yaşanmasına neden olmaktadır.

**Şekil 1.** Araştırma alanının konumu

Giresun kenti merkezinden, Karadeniz sahil yolunun geçirilmesi ile kıyıda yoğun dolgu alanları görülmektedir. Yol, kent ile kıyıyı birbirinden ayırmış ve kıyı kullanımını kısıtlamıştır. Kent içi yaya ulaşımında en aktif kullanılan alanlar, Gazi Caddesi ve Atatürk Meydanıdır. Atatürk Meydanı düz alanda iki teras halinde bir alan olmasına karşın, Gazi Caddesi

oldukça eğimli bir alan üzerinde konumlandırılmış yaya bölgesidir.

Çalışmada ilk olarak, çalışma konusuna ve alana ilişkin veriler temin edilmiştir. Arazi çalışmaları ile mevcut durum tespit edilmiştir. İkinci aşamada yaya bölgeleri için anket çalışması hazırlanmış ve 2019 yılında Haziran-Eylül aylarında alan kullanıcıları ile birebir görüşülerek uygulanmıştır. Anket 4'ü demografik yapı, 11'i alanlarla ilgili kullanım amacı ve menüyet düzeylerini belirlemek için sorulan 15 adet çoktan seçmeli sorudan oluşmaktadır. Son aşamada elde edilen veriler ışığında yaya bölgeleri ile ilgili eksiklikler, sorunlar ortaya konularak çözüm önerileri sunulmuştur.

Örneklem genişliğinin hesaplanması

TÜİK 2019 verilerine göre Giresun kent merkezi nüfusu 138.858'dir. Örneklem büyüklüğü, aşağıdaki eşitlik aracılığı ile hesaplanmış ve en uygun örneklem hacmi 139 olarak bulunmuştur. Basit tesadüfi örnekleme yöntemine göre 150 kişiye anket uygulanmıştır [21].

$$N = Nt^2pq/d^2(N - 1) + t^2pq \quad (1)$$

Eşitlikte;

N = Popülasyon hacmini,

n = Örneklem hacmini,

t = $\alpha=5\%$ için α standart normal dağılımdan elde edilen değeri (1,96)

p = İncelenen olayın görülme oranı (0,5)

q = İncelenen olayın görülmemesi oranı (0,5)

d = (1- α) güven düzeyinde olayın görülme sıklığına göre istenen standart hata değerini (%95 güven düzeyi için 0,05) göstermektedir.

İstatistik Değerlendirme

Kategorik değişkenler arasındaki ilişkinin belirlenmesinde ki-kare testi kullanılmıştır. Ki-kare testlerinde, beklenen frekanslar ≥ 5 ise Pearson ki-kare değeri (χ^2) ile < 5 ise Likelihood ratio ki-kare değeri ($LR\chi^2$) ile hesaplanmıştır. Hesaplamalarda ve yorumlamalarda önemlilik düzeyi (α) %1 ve %5 olarak dikkate alınmıştır. Tüm hesaplamalar SPSS v22 istatistik paket programı kullanılarak yapılmıştır.

3. Bulgular

3.1. Araştırma Alanlarına İlişkin Bulgular

Atatürk Meydanı

Atatürk Meydanı, kentin bilinen en eski meydanı olma özelliğine sahiptir. Giresun, dolgu şehri olduğundan toplum, sahil ve deniz ile iç içe yaşamakta ve sosyal aktivitelerin çoğunluğu burada yapılmaktadır. Ekonomik faaliyetlerin etkisiyle özellikle balıkçılık ve fındık nakliyesinde deniz ulaşımı kullanılarak insanları bu noktada toplamıştır. Fakat hava koşulları deniz ulaşımını aksattığından 50'li yılların sonuna doğru sahil şeridi doldurularak, şehre çevre yolu

kazandırılmıştır. Ancak bu yol, insan ve deniz arasında bir set örmüş ve insanlar denizden uzaklaştırılmıştır. İnsanların sosyalleşme ihtiyaçlarını karşılamak için meydanlar aktivite mekanları olmuş, dolayısıyla Atatürk Meydanı bu anlamda önemli bir rekreasyon noktası niteliği kazanmıştır. Bu alan her ne kadar meydan olarak adlandırılrsa da gezinti/yürüyüş, iş, buluşma noktası, dinlenme, yemek yeme, etrafi seyretme gibi pek çok faaliyete olanak sağlayan bir yaya bölgesi özelliği taşımaktadır. Aktif kullanımdan ötürü insanların ihtiyaçlarını karşılamaya yönelik kapalı rekreasyon alan kullanımını artmış, bu artış yaya bölgesini işgal eder duruma gelmiştir. Yaya bölgesi üzerinde ağaç altı oturma birimleri kullanılarak, bireylerin açık alanda dinlenme ihtiyaçları giderilmiştir. Alanda zemin döşeme elemanı olarak yaya bölgesinde kırmızı andezit geri kalan kısımlarda bazalt taş kullanılmıştır. Araç için otopark imkânı yok denilecek kadar azdır. Gölge ihtiyacını karşılayacak ağaç miktarı yetersizdir. Oturma birimlerinin yanında bulunan merdivenler ile terasa çıkarak insanlara etrafi seyretme imkânı sunulmuştur. Yaya bölgesi istikametinde kenti temsil eden bir heykel ve su ögesi bulunmaktadır (Şekil 2).

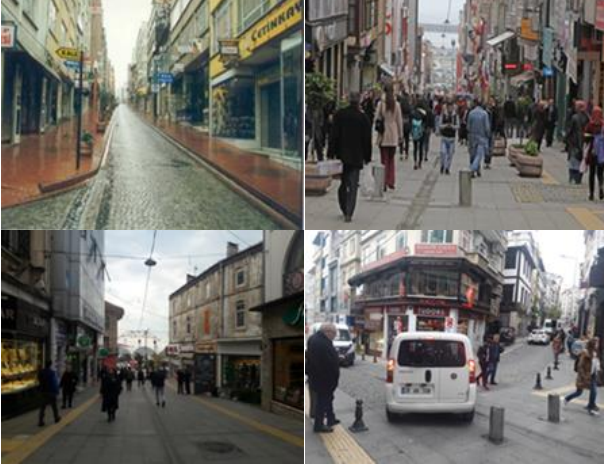


Şekil 2. Atatürk meydanı

Gazi Caddesi

Gazi Caddesi, Atatürk Meydanı gibi günümüze kadar kullanım potansiyelini kaybetmeyen diğer bir yaya mekânıdır. Arazi yapısı sebebiyle eğimli bir alanda konumlandırılmış, taşıt trafiğine kapalı bir yaya bölgesidir. Mekânın aktif kullanılmasının sebebi, alışveriş ve yeme-içme mekânlarını bünyesinde barındırmasıdır, dolayısıyla yaya sirkülasyonunun sürekliliği söz konusudur. Cadde, 2013 yılına kadar taşıt trafiğine açık bir alandır. Bu zamana kadar yaya hareketliliği, dar kaldırımlarla sınırlı kalmıştır. Bu hareketlilik, kullanıcı sayısının artmasıyla sorunları da beraberinde getirmiştir. Kaldırımın taşıma kapasitesinin aşılması, bireyleri bazen taşıt yoluna sürüklemiş ve bu durum yaya güvenliği açısından sorun teşkil etmeye başlamıştır. 2013 yılında bu bölge taşıt trafiğine tamamen kapatılıp, yaya bölgesine çevrilmesi kararı alınmıştır. Alanda döşeme elemanı olarak bazalt plak taş, taşıt yolları için kesme bazalt taşı kullanılmıştır. Direkler ortadan kaldırılıp, asılı

lambalarla aydınlatma sağlanmıştır. Alanda donatı elemanı eksiklikleri bulunmaktadır. Ayrıca taşıtlara ayrılmış belirli noktalar olsa bile yaya bölgesini işgal eden taşıt hareketleri tespit edilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Gazi Caddesi

3.2. Anket sonuçlarının değerlendirilmesi

Katılımcıların demografik yapı ile ilgili sorulara verdikleri cevapların % dağılımları tablo 2'de verilmiştir. Sorulara verilen cevaplar, cinsiyet, yaş, eğitim ve meslek gruplarına göre ki-kare testine tabi tutulmuştur (Tablo 3).

Yaya bölgelerinin niteliği, barındırdığı aktivite olanakları, bu alanları kullanım amacını belirler. Gazi Caddesi'ni katılımcıların %43'ü gezinti-yürüyüş amacı ile kullanırken, %35'i alışveriş amacı ile kullanmaktadır. Kullanım amacı cinsiyete göre istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki göstermekte ve kadınların %44'ü en fazla alışveriş için kullanırken, erkekler en fazla gezinti-yürüyüş amacı ile (%52) kullanmaktadır. Buluşma noktası, yemek yeme, sosyal-kültürel aktiviteler, iş amacı ile kullanım daha düşük oranlarda tercih edilmektedir. Yaş grupları ile kullanım amacı arasında anlamlı bir farklılık görülmekte, 16-24 yaş aralığındaki bireylerin çoğunluğunun (%57) ilk tercihi gezinti-yürüyüş iken, diğer yaş grupları daha çok alışveriş amacı ile kullandıklarını belirtmişlerdir. Katılımcıların eğitim durumları ile alanı kullanım amacı arasında istatistiksel olarak fark bulunmaktadır. İlköğretim

(%52), lise (%49), lisansüstü (%40) mezunlarının ilk kullanım amacı alışveriş iken, üniversite mezunlarının (%55) ilk amacı ise gezinti-yürüyüştür. Meslek grupları ile kullanım amacı arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık görülmektedir. Kamu personeli (%40), ev hanımları (%90), serbest meslek sahipleri (%46) alanı en fazla alışveriş amacı ile kullanırken, öğrenciler (%59), emekliler (%63), çalışmayanlar (%46) ise en fazla gezinti-yürüyüş amacı ile kullanmaktadır.

Atatürk Meydanı'nı ise katılımcıların %47,3'ü gezinti-yürüyüş amacı ile, %23,3'ü buluşma noktası olarak kullanmaktadır. Kadınlar (%51,51) ve erkekler (%39,2) en fazla gezinti-yürüyüş amacı ile bölgeyi kullandıklarını belirtmişlerdir. Tüm yaş ve meslek gruplarının ilk kullanım amacı gezinti-yürüyüş olmuştur. Üniversite mezunlarının gezinti-yürüyüş (%43) aktivitesinin yanı sıra buluşma noktası (%34) olarak da yoğun olarak kullandıkları tespit edilmiştir. Ancak cinsiyet, yaş, meslek ve eğitim ile kullanım amacı arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki bulunmamaktadır.

Gazi Caddesi'ni katılımcıların %61'i öğleden sonra, %19'u akşam, %14'ü öğlen saatlerinde kullandıklarını belirtmişlerdir. Kadınların %68'i ve erkeklerin %49'u öğleden sonra en yoğun kullandıklarını belirtmişlerdir. Bu farklılıklar %1 seviyesinde istatistiki yönden anlamlıdır. Tüm yaş gruplarının en yoğun kullandığı vakit öğleden sonradır. 25-34 yaş grubu ikinci sırada akşam, diğer yaş grupları ise öğlen saatlerini tercih etmektedir. Eğitim açısından tüm grupların en yoğun kullanım saati tercihi öğleden sonra olup, bu tercihin diğer vakitler arasındaki farkı %5 önem seviyesinde anlamlıdır. Yine tüm meslek grupları alanı en fazla öğleden sonra kullanmaktadır. Atatürk Meydanı'nı katılımcıların %57'si öğleden sonra, %25'i akşam, %16'sı ise öğlen saatlerinde kullanmaktadır. Kadınların %63'ü ve erkeklerin %45'i en fazla öğleden sonra alanı kullanmaktadır ve diğer saatler ile aradaki fark %1 seviyesinde anlamlıdır. Tüm yaş grupları öğleden sonra alanı daha fazla kullandığını belirtmektedir. Eğitim durumu bakımından tüm grupların kullanım saati tercihi öğleden sonradır. Tüm meslek gruplarının en yoğun kullandığı saat öğleden sonra olup, ikinci sırada akşam saatleri gelmektedir.

Tablo 2. Ankete katılan bireylerin demografik yapısı ve bunların % dağılımları

| Kişisel özellikler | | % | Kişisel özellikler | | % |
|--------------------|----------------|------------|--------------------|-------------|------|
| Cinsiyet | Kadın | 66 | Yaş grubu | 16-24 | 48 |
| | Erkek | 34 | | 25-34 | 39 |
| Meslek | Kamu personeli | 10 | | 35-45 | 14 |
| | Öğrenci | 46 | | 46-55 | 15 |
| | Ev hanımı | 14 | | 56 ve üzeri | 10 |
| | Emekli | 5,3 | Eğitim | İlköğretim | 14 |
| | Serbest meslek | 17,3 | | Lise | 31,3 |
| Çalışmıyor | 7,3 | Üniversite | | 51,3 | |
| | | | Lisansüstü | 3,3 | |

Tablo 3. Alan kullanımı ve memnuniyet düzeyi ile demografik yapı arasında yapılan ki-kare değerlendirme sonuçları.

| Anket ile sorulan soru | Cinsiyet | Yaş | Eğitim | Meslek | Yaşadığı bölge | |
|----------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------------|---------|
| Yaya bölgesini kullanım amacınız | Gazi Caddesi | 19,624** | 52,713** | 35,337* | 66,118** | 2,044 |
| | Atatürk Meydanı | 13,285 | 38,381 | 31,382 | 43,683 | 7,385 |
| Yaya bölgesini en fazla hangi saatlerde kullanıyorsunuz? | Gazi Caddesi | 15,885** | 13,282 | 18,881* | 28,261* | 7,290 |
| | Atatürk Meydanı | 11,375** | 10,748 | 14,799 | 20,156 | 4,859 |
| Yaya bölgesine nasıl ulaşıyorsunuz? | Gazi Caddesi | 18,078** | 9,656 | 9,845 | 13,059 | 66,261* |
| | Atatürk Meydanı | 10,039** | 11,579 | 13,179 | 15,641 | 75,818* |
| Yaya bölgesi düzenlemesinden memnun musunuz? | Gazi Caddesi | 2,183 | 14,464** | 3,926 | 19,730** | 0,374 |
| | Atatürk Meydanı | 0,724 | 8,687 | 6,516 | 10,839 | 1,230 |
| Yaya bölgesinde eksikliğini hissettiğiniz bir kullanım var mı? | Gazi Caddesi | 8,456 | 22,913 | 22,339 | 33,299 | 3,949 |
| | Atatürk Meydanı | 24,462** | 43,485* | 33,447** | 28,672 | 3,908 |
| Yaya bölgesi çevresindeki otoparklar yeterli midir? | Gazi Caddesi | 1,741 | 3,438 | 6,468 | 3,949 | 1,174 |
| | Atatürk Meydanı | 0,172 | 4,352 | 2,147 | 9,368 | 2,939 |
| Yaya bölgesinde döşeme malzemesi kullanımı uygun mudur? | Gazi Caddesi | 1,372 | 9,205 | 2,882 | 21,778* | 1,849 |
| | Atatürk Meydanı | 0,994 | 7,294 | 13,107** | 15,358** | 0,127 |
| Yaya bölgesinde çöp kutuları yeterli midir? | Gazi Caddesi | 0,182 | 3,792 | 1,830 | 3,178 | 0,346 |
| | Atatürk Meydanı | 0,245 | 3,613 | 1,923 | 2,774 | 1,404 |
| Yaya bölgesinde gece aydınlatmaları yeterli midir? | Gazi Caddesi | 0,609 | 2,969 | 0,626 | 8,579 | 1,104 |
| | Atatürk Meydanı | 0,255 | 21,303** | 6,147 | 31,193** | 2,345 |
| Alanda sizi rahatsız eden unsurlar | Gazi Caddesi | 7,344 | 38,561** | 21,193* | 32,607* | |
| | Atatürk Meydanı | 7,304 | 39,062 | 29,572 | 56,578* | |
| Araç geçişleri güvenliği tehdit ediyor mu? | Gazi Caddesi | 0,732 | 4,455 | 5,765 | 5,031 | 0,024 |
| | Atatürk meydanı | Araç geçişi yok | | | | |

* %5 seviyesinde önemli

**%1 seviyesinde önemli

Katılımcıların %64'ü yaya olarak, %23'ü toplu taşıma, %13'ü özel araç ile Gazi Caddesi'ne ulaşmaktadır. Cinsiyete göre ulaşım biçimi %1 düzeyinde önemli olup; kadınların %68'i yaya olarak ve %26'sı toplu taşıma kullanarak, erkeklerin %56'sı yaya olarak ve %26'sı özel araç kullanarak alana ulaşmaktadır. Bireylerin diğer belirleyici özellikleri ile verilen cevaplar arasında istatistiki olarak önemli bir farklılık bulunmamaktadır.

Katılımcıların %65'i yaya olarak, %23'ü toplu taşıma ile, %11'i özel araç ve %1'i bisiklet ile Atatürk Meydanı'na ulaşım sağlamaktadır. Alana ulaşım; kadınların %70'i ve erkeklerin %55'i yaya olarak, %26'sı toplu taşıma ve %24'ü özel araç ile sağlanmaktadır. Cinsiyete göre ulaşım biçimi %1 düzeyinde önemlidir. Ankete katılan bireylerin diğer belirleyici özellikleri göz önünde bulundurulduğunda verilen cevaplar arasındaki farklılığın istatistiki açıdan önemli olmadığı saptanmıştır.

“Yaya bölgesi düzenlemesinden memnun musunuz” sorusuna Gazi Caddesi için katılımcıların %57'si hayır, %43'ü evet cevabını vermişlerdir. 25-34 yaş grubu bireylerin %56'sı ve 35-45 yaş grubu bireylerin %71'i memnun olduklarını belirtirken; memnuniyet düzeyi en düşük grubun 56 ve üzeri (%30) olduğu tespit edilmiştir ve yaş grupları arasındaki farklılık istatistiki açıdan %1 seviyesinde anlamlıdır. Yine serbest meslek sahibi kişilerin memnuniyet düzeyi en yüksek (%70), öğrencilerin ise en düşüktür (%1 seviyesinde

anlamlı). Atatürk Meydanı için katılımcıların %46'sının memnun olduğu, %54'ünün memnun olmadığı görülmektedir.

Eksikliği en fazla hissedilen kullanım Gazi Caddesi'nde oturma ve dinlenme mekanları (%45), yeşil alanlar (%15), sokak etkinlikleri (%14), gölgelik alanlar (%12), gece kullanımı (canlı müzik, kafeler vb) (%6), sergi alanları (%3) ve diğer kullanımlar (%5) olarak görülmektedir. Tüm yaş ve eğitim grupları oturma ve dinlenme mekanlarının eksikliğini ilk sırada belirtmişlerdir. Atatürk Meydanı'nda oturma ve dinlenme mekanları, sokak etkinlikleri ve yeşil alanlar eşit (%21) oranlarla ilk sırada yer alırken bunları sırası ile gölgelik alanlar (%18), gece kullanımı (%12), sergi alanları (%4) ve diğer kullanımlar (%3) takip etmektedir. Yaş grupları arasında en yüksek oranla 16-24 yaş grubu bireyler, oturma ve dinlenme mekanlarının eksikliğini hissetmekte (%28), bunun yanı sıra 25-34 yaş grubu bireyler sokak etkinliklerini (%33), 46-55 yaş grubu bireyler ise yeşil alanların eksikliğini hissetmektedir (%40) (%5 seviyesinde önemli). Yine üniversite mezunları, sokak etkinliklerini (%28), lise mezunları ise gölgelik alanları (%30) eksikliği en fazla hissedilen kullanım olarak belirtmişlerdir (%1 seviyesinde önemli).

Gazi Caddesi çevresindeki otoparkların yeterliğini belirlemek amacı ile yöneltilen soruya katılımcıların %95'i hayır cevabını vermişlerdir. Atatürk Meydanı için de durum aynı olup, katılımcıların %93'ü otoparkların yetersiz olduğunu belirtmişlerdir.

Gazi Caddesinde katılımcıların %51'i döşeme malzemelerinden memnun olduğunu, %49'u ise memnun olmadığını ifade etmiştir. Memnun olmadığını belirten katılımcılar, zeminin yağışlı havalarda kayganlaştığını, yer yer bozulmuş döşemelerin yürüyüş güvenliğini tehlikeye attığını söylemişlerdir. Atatürk Meydanında ise katılımcıların %82'si memnun, %28'i memnun değildir. Emekliler %75 oranında memnun olmadıklarını belirtirken, diğer tüm katılımcıların memnuniyet yüzdeleri fazla olmuştur. (%1 seviyesinde önemli).

Gazi Caddesinde %86, Atatürk Meydanında %74 oranında çöp kutuları yetersiz bulunmuştur. Aydınlatma elemanları ise Gazi Caddesi'nde %57 oranında yeterli bulunurken Atatürk Meydanı'nda %54 oranında yetersiz bulunmuştur. 56 ve üzeri yaş grubu %72 oranında, emeklilerin %88'i ve 16-24 yaş grubu bireyler ise %72 oranında gece aydınlatmasını yetersiz bulmaktadır (%1 seviyesinde önemli).

4. Tartışma ve Sonuç

Kentlerde toplumun ve bireylerin ruhsal veya fiziksel ihtiyaçları karşılanmalıdır. Bu ihtiyaçları karşılayacak niteliğe sahip yaya bölgeleri; gezinti, dinlenme, buluşma noktası, alışveriş vb. imkanları topluma sunmaktadır. Güneyinde yer alan yüksek kesimlerin etkisi ile eğimli ve dar bir alanda yapılaşan Giresun kenti, merkezde karmaşıklaşan trafik yükü ile karşı karşıyadır. Dar ve yoğun trafik baskısı altında bulunan caddeler, kentlilerin hareketini ve yaşam kalitesini kısıtlamakta ve zorlaştırmaktadır. Kentte yer alan iki yaya bölgesi; halka gezinti, yürüyüş, alışveriş gibi olanakları trafik baskısı ve gürültü gibi olumsuz etkenlerden arındırarak sunmaktadır. Kentin yegâne yaya bölgelerinde birtakım olumsuzlukların giderilmesi, kent halkının memnuniyet düzeyini artıracaktır.

Atatürk Meydanı kullanım bakımından dinlenme, yeme-içme alanlarını içeren bir alandır. Yaya hareketinin yoğunluğunu karşılayacak seviyede iken ticari amaçlı yapılan mekanlarının yoğunluğu rahatsız edici düzeye gelmiştir.

Gazi Caddesi kullanım açısından alışveriş potansiyeli yüksek bir alandır. Taşıt yollarının belirli noktalarda yaya bölgesi ile kesişmesi, kargaşaya ve güvenlik sorunlarına sebebiyet vermektedir. Alan incelenirken taşıtların yaya yolunu işgal ettiği ve bunun için herhangi bir uyarının yapılmadığı tespit edilmiştir. Bu durum bazı kazalara sebebiyet verecek potansiyeli barındırdığından bu konu hakkında keskin kurallar uygulanmalıdır. Bölgede dinlenme amaçlı herhangi bir kent mobilyası bulunmamaktadır. Yeşil doku çalışmaları yapılarak, dinlenme mekanlarının oluşturulması olumlu bir yaklaşım olacaktır.

Atatürk Meydanında yer alan oturma mekanları, kent halkının yoğun kullandığı alanlardır. Ancak Meydan çevresinde otopark sorunu çözümlenmelidir. Her iki

yaya bölgesi güzergahında toplu taşıma ve bisiklet altyapısının ve yeşil alanların geliştirilmesi ve iyileştirilmesine özellikle dikkat edilmelidir.

Kent sakinlerinin yaşam kalitesi, yaşadıkları kentin sunduğu imkanların kalitesine de bağlıdır. Bu anlamda oluşturulan yaya bölgeleri sadece insanların fiziksel ve zihinsel sağlığını iyileştirmekle kalmaz, aynı zamanda çevresel gürültü seviyelerini ve kentin hava kirliliğini de azaltır. Dolayısıyla doğru ve etkin planlamalar yapılarak Fatih Caddesi ve Sarı Sokak gibi noktalarda da araç trafiği kısıtlanarak yaya yolu düzenlemeleri yapılabileceği düşünülmektedir.

Günümüzde yaya ulaşımı, yayaların serbestçe dolaşabilecekleri mekanların varlığı kentsel yaşam kalitesini önemli ölçüde etkileyen unsurlardır. Bu bağlamda kentlerde yaya bölgeleri çeşitli açılardan değerlendirilmeli, araştırılmalı, planlama ve tasarım açısından daha yaşanabilir mekanlar haline dönüştürülmelidir. Bu çalışma Giresun kenti yaya bölgelerini kullanıcı görüşleri bakımından incelemekte ve kent yaya bölgelerini inceleyen ilk çalışma özelliği taşımaktadır. Bundan sonra daha geniş çaplı çalışmalar yapılmalı, kent için yaya bölgesi potansiyeli taşıyan alanlar ortaya konulmalıdır.

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.

Kaynakça

- [1] Çıracı, H., Kubat, S., Aydın, S., 1991. Tarihsel Çevrede Kamu Mekanları Tasarım Ölçütleri; Beyazıt Meydanı Örneği. Kamu Mekanları Tasarımı ve Kent Mobilyaları Sempozyumu
- [2] Bayraktar, A., Aslanboğa, İ., Özkan, B., Güney, A., Türkyılmaz, B., 1987. İzmir kenti içinde halkın açık alan gereksinimini karşılamak amacı ile bazı yol ve meydanların taşıt trafiğinden arındırılması olanakları üzerinde araştırmalar. Ege Üniversitesi Araştırma Fonu Proje, (063).
- [3] Şişman, E.E., Kırzioğlu, L., 2002. Erzurum Kent Merkezinde Yaya Bölgesi Olabilecek Kent Mekân Birimlerinin Saptanması ve Projelendirilmesi Üzerinde Bir Araştırma. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 3(2), 127-139.
- [4] Çay, RD., Aşılıoğlu, F., 2014 Ankara Kent İçi Yaya Bölgelerinde Yaya Tasarım Etkileşimi. Journal of Tekirdag Agricultural Faculty, 11(3), 91-99.
- [5] Kürkcüoğlu, E., Ocakçı, M., 2015. Kentsel Dokuda Mekânsal Yönelme Üzerine Bir Algı-Davranış Çalışması: Kadıköy Çarşı Bölgesi. Megaron, 10(3).

- [6] Şahin, E., 2017. Yaya bölgelerinin İzmit kent merkezi örneğinde irdelenmesi. Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 112s, Tekirdağ.
- [7] Gehl, J., 2010. *Cities for People*; Island Press: Washington, DC, USA, 266–278.
- [8] Dringelis, L., 2011. Town squares: Experience and results of the reconstruction. *Town Plan. Arch.*, 35, 200–211.
- [9] Brunnberg, L., Frigo, A., 2012. Placemaking in the 21st-century city: Introducing the funfair metaphor for mobile media in the future urban space. *Digit. Creat.* 2012, 23, 113–125.
- [10] Jankauskaite, A., Olšauskait Urbonien, R., Abromas, J., 2014. The City Public Spaces (Squares) Planning Features after Lithuania's Restoration of Independence. Klaipeda Square "Atgimimas" example. *Form. Urban Green Areas*, 1, 90–98.
- [11] Mehta, V., 2014. Evaluating Public Space. *J. Urban Des.*, 19, 53–88.
- [12] Carmona, M., 2015. London's local high streets: The problems, potential and complexities of mixed street corridors. *Prog. Plan.*, 100, 1–84.
- [13] Maliene, V., Diciunaitė-Rauktienė, R., Valciukiene, J., Parsova, V., 2018. The importance of environmental criteria for Kaunas City pedestrian zones. Opportunities and Constraints of Land Management in Local and Regional Development.
- [14] Dičiūnaitė-Rauktienė, R., Gurskienė, V., Burinskienė, M., Maliene, V., 2018. The usage and perception of pedestrian zones in Lithuanian cities: Multiple criteria and comparative analysis. *Sustainability*, 10(3), 818.
- [15] Monheim, R., 2003. 'The Role of Pedestrian Precincts in Adapting City Centers to New Lifestyles' in Tolley, R.S. (ed.), *Sustainable Transport: Planning for Walking and Cycling in Urban Environments*, Cambridge: Woodhead Publishing, 326-338.
- [16] Blaga, O.E., 2013. Pedestrian zones as important urban strategies in redeveloping the community-case study: Alba Iulia Borough Park. *Transylvanian Review of Administrative Sciences*, 9(38), 5-22.
- [17] Rubenstein, H.M., 1992. *Pedestrian malls, streetscapes, and urban spaces*. John Wiley & Sons
- [18] Çağlar, N., 1992. Konut Alanları ve Alışveriş Merkezlerindeki Kent Sokaklarının Çağdaş Tasarımları Üzerine Bir Araştırma. A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Peyzaj Mimarlığı Anabilim Dalı, Doktora Tezi (Basılmamış), Ankara.
- [19] Zafer, B., 1996. Yaya bölgeleri planlama ilkeleri. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ofset Atölyesi, İzmir.
- [20] Erdoğan, A., 2016. Kayseri Cumhuriyet Mahallesi Yaya Bölgesi Tasarımının İrdelenmesi Ve Kullanıcı Tercihlerinin Belirlenmesi. *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 16(1).
- [21] Yamane, T., 2001. *Temel Örneklemeye Yöntemleri*. Çevirenler: Esin A, Aydın C, Bakır MA, Gürbüzsel E. İstanbul: Literatür Yayıncılık.

Eşdüzey Kavşak Düzenleme Projelerinde Bir Algoritma Önerisi: Yalova İli Örneği

Mert BECERİKLİ¹, Berk GÜRSEL², Gürcan SARISOY², Yavuz DELİCE^{*2}

¹Yalova Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ulaştırma ve Lojistik Mühendisliği, 77200, Yalova, Türkiye

²Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Ulaştırma Mühendisliği Bölümü, 77200, Yalova, Türkiye

(Alınış / Received: 20.05.2021, Kabul / Accepted: 19.10.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Eşdüzey kavşak,
Simülasyon,
Mikro-simülasyon,
Sinyal optimizasyonu,
Hizmet düzeyi,
Ortalama gecikme

Özet: Ulaştırma sektöründeki talepleri karşılamak adına sürekli gelişen teknolojik yöntemlerin kullanılmasıyla ulaşımdaki sorunları çözmek ve ulaşımı en faydalı hale getirmek amaçlanmaktadır. Buna göre, mikro-simülasyon programları kavşak düzenlemelerinde kullanılan araçların başında gelmektedir. Mikro-simülasyon programlarının kullanılması gerçek dünyada meydana gelen durumların gerçeğe çok yakın şekilde uyarlanmasına ve insan emeğinden zaman tasarrufuna, ekonomik anlamda kazançtan, kazaların önlenmesine kadar birçok konuda katkı sağlamaktadır. Çalışmanın özgün tarafı mikro-simülasyon programları ile eşdüzey kavşak düzenleme sürecinin geliştirilen iş akış şemasına göre yapılmasıdır. Bu bağlamda, saha çalışması için Yalova ilindeki bir eşdüzey kavşak seçilerek iş akış şeması test edilmiştir. Çalışmada verilen iki öneriden daha iyi olan seçeneğin mikro-simülasyon sonuçlarına göre; ortalama gecikme süresinde %84, ortalama hızda %58, ortalama kuyruk uzunluğunda %93, zararlı gaz salınımlarında ve yakıt tüketiminde %58 oranında iyileşme elde edilmiştir. Bu doğrultuda, eşdüzey kavşak düzenleme önerilerinde mikro-simülasyon programlarının kullanılmasının verimliliği saha çalışması ile gösterilmiş, bu hususta ilerleyen çalışmaları destekleyecek çıktılar sunulmuştur.

An Algorithm Approach for Intersection Design Projects: The Case of Yalova Province

Keywords

Intersection,
Simulation,
Micro-simulation,
Signal optimization,
Level of service,
Average delay

Abstract: In order to meet the demands in the field of transportation, it is aimed to solve the problems in transportation and to make transportation most beneficial by using constantly developing technological methods. Accordingly, micro-simulation programs are one of the main tools used in intersection designs. The usage of micro-simulation programs enables real-world situations to be modeled very close to reality. This contributes to many issues, from human labor to time saving, from economic benefit to accident prevention. One of the original aspects of the study is that the process of designing intersections with micro-simulation programs is carried out according to the developed workflow diagram. In this context, the workflow diagram was tested by selecting an intersection in Yalova province for the field study. According to the micro-simulation results of the option that is better than the two alternatives given the study, improvements were achieved by 84% in average delay time, 58% in average speed, 93% in average queue length, 58% in fuel consumption and harmful gas emissions. In this direction, the efficiency of using micro-simulation programs in intersection design alternatives is demonstrated through fieldwork, and outputs are presented to support future studies in this issue.

1. Giriş

Son yıllarda Türkiye’de ulaştırma altyapısının gelişmesi ve artan nüfus ile otomobil sahipliğinde önemli bir yükseliş gözlenmiştir. 2021 yılı Türkiye İstatistik Kurumundan (TÜİK) alınan verilere göre Türkiye’deki trafiğe kayıtlı taşıt sayısı son 10 yılda

%52 artmıştır [1]. Bu artış ile trafik sorunlarının da doğru orantılı bir şekilde arttığı görülmektedir. Farklı ulaşım türlerine olan talebin her geçen gün artması birtakım sorunları beraberinde getirmektedir. Bu sorunların başında trafik tıkanıklığı gelmektedir. Trafik tıkanıklığı sonucu seyahat sürelerinin artması insanların yaşam kalitesinde negatif yönde bir etki

*İlgili yazar: yavuz.delice@yalova.edu.tr

bırakmaktadır. Diğer önemli sorunlar arasında ekonomik anlamda yakıt tüketimindeki yükseliş ve çevre açısından doğaya salınan zararlı gazlardaki artış yer almaktadır [2].

Günümüzde ulaşım sorunlarını ortadan kaldırmak ya da olumsuz etkilerini en aza indirmeyi sağlamak için birçok çalışma yapılmaktadır ve ulaşımı en faydalı formuna getirmek hedeflenmektedir. Bu kimi zaman klasik yöntemlerle kimi zaman da daha verimli sonuçlar alınan teknolojik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Ulaşım planlamasında kullanılan makro ve mikro-simülasyon programları bu teknolojik yöntemlerin başında gelmektedir. Trafik simülasyonları trafik ağlarının ve sistemlerinin planlanması ve tasarımında kullanılan yaygın yöntemlerdendir [3]. Mikro-simülasyon programlarının sağladığı ekonomik faydalar ve zaman tasarruflarının yanı sıra risksiz ve verimli olması bu programların kullanımını her geçen gün artırmaktadır. Mikro-simülasyon programlarının sağladığı bu avantajlardan dolayı alternatif çözümler etkili bir şekilde analiz edilebilmektedir [4].

Kentsel ulaşım ağı ve sistemlerinin modellenmesi gibi çeşitli planlama unsurlarında kullanılan simülasyon programları, ulaşımın kilit noktaları olan kavşak düzenlemelerinde de sıklıkla kullanılmaktadır [5]. Bir kavşağın düzenleme sonrası performansının analizi, gerçek hayatta düzenleme yapılmadan simülasyon programları ile risksiz ve güvenilir bir şekilde elde edilebilmektedir. Karşılaşılabilecek olası sorunlar ve olumsuz durumlar önceden tespit edilerek bunlara uygun çözüm önerileri geliştirilebilmektedir.

Günümüzde kavşak düzenlemeleri yapılırken mikro-simülasyon programları sıklıkla kullanılmakta ve bu programlar ile kavşak düzenleme önerisi geliştirilirken farklı yollar izlenebilmektedir. Bu çalışma kapsamında, mikro-simülasyon programı ile eşdüzey kavşak düzenlemesi sırasında takip edilmesi gereken bir iş akış şeması önerilmiştir. Buna göre, önerilen iş akış şemasının seçilen eşdüzey kavşak üzerinde denenerek işlevselliğinin kanıtlanması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, Yalova ilinde belirlenen Orman İşletme kavşağının performans analizleri yapılmıştır. Kavşak sayım verileri hafta içinde sabah, öğle ve akşam zirve saatlerinde toplanmıştır. Kavşağın mevcut durumdaki geometrisi modellenerek gözlenen verilerden elde edilen zirve saat taşıt hacimleri mikro-simülasyon programına girilmiştir. Simülasyonun gerçeği en doğru şekilde yansıtması ve daha doğru sonuçlar vermesi için model üzerinde kalibrasyon çalışmaları yapılmıştır. Analiz sonuçlarında kavşağın performansını etkileyen ortalama gecikme, ortalama hız, ortalama kuyruk uzunluğu, zararlı gaz salınımı ve yakıt tüketimi gibi parametrelerin iyileştirilmesi ve kavşağın hizmet düzeyini yükseltmek hedeflenmektedir. Bu amaçla, mevcut kavşak türünün korunarak sinyal optimizasyonunun yapıldığı ve mevcut kavşak

türünün değiştirilerek dönel kavşak tasarımının uygulandığı iki farklı öneri geliştirilmiştir. Bu önerilerin geliştirilmesinde PTV Vissim mikro-simülasyon programı ve PTV Vistro sinyal optimizasyon programı kullanılmış ve önerilerin analiz sonuçları karşılaştırılmıştır.

1.1. Literatür araştırması

Kavşakların mevcut durum analizinde ve düzenleme önerilerinde mikro-simülasyon ve sinyal optimizasyon programlarının kullanıldığı birçok çalışma görülmüştür. Konu ile ilgili bazı çalışmalara ait bilgiler kronolojik sıraya göre verilmiştir.

Konya ilinde 2012 yılında yapılan çalışmada trafik yoğunluğu yüksek olan üç kavşak üzerinde incelemelerde bulunulmuştur. Bu üç kavşağın isimleri sırasıyla Kule, Nalçacı-Sille ve Kabataş sinyalize kavşaklarıdır. Kavşakların mevcut durum analizleri için video kamera tekniği ile kavşaklarda çekim alınarak trafik sayımları yapılmıştır. Akım değerleri Sidra mikro-simülasyon programına girilerek kavşakların mevcut durumu analiz edilmiştir. Analizler sonucu tespit edilen sorunları gidermek, gecikmeleri azaltmak ve kapasiteyi artırmak amacıyla optimum devre süreleri önerilmiştir. Buna göre önerilerle, her üç kavşakta da gecikme süresi ve doyumluk derecesi azalırken kapasite artmıştır. Kule kavşağı bazında mevcut duruma göre ortalama gecikme süreleri %35 ve doyumluk derecelerinin %20 azaldığı, kapasitenin ise %25 arttığı gözlenmiştir [6]. Bu çalışma, sinyal optimizasyonu yapılırken teknolojik yöntemler kullanılmasının kavşak düzenlemeleri için önemli olduğunu göstermektedir.

Zonguldak ilinde 2017 yılında trafik yoğunluğunun yüksek olduğu 100. Yıl Şehirlerarası Otobüs Terminali kavşağında yapılan çalışmada sinyal süresi kaynaklı taşıt bekleme sürelerinin çevreye salınan zararlı gaz emisyonunu nasıl etkilediği irdelenmiştir. Bu amaçla, sabah zirve saatte video çekim ile kavşak görüntüsü kaydedilerek trafik akım değerleri saptanmıştır. Bu trafik akım değerleri Sidra Intersection mikro-simülasyon programına girilerek mevcut durum sonuçları alınmıştır. Mevcut durumdaki değerleri iyileştirmek için kavşağın sinyal süreleri için optimum süreler hesaplanmıştır. Yeni sinyal süreleri, mikro-simülasyon programında kavşak yeniden modellenerek analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre tüketilen yakıt miktarında %22 oranında bir azalma olduğu görülmüştür. Doğaya salınan zararlı gaz emisyonlarında (CO ve NOx) ise sırasıyla %35 ve %12 oranlarında azalma olduğu belirlenmiştir [7].

2017 yılında Ürdün'ün Amman ilinde bulunan şehrin önemli sinyalize kavşaklarından biri olan Tabarbour sinyalize kavşağında oluşan uzun taşıt kuyrukları, taşıt gecikmeleri ve doğaya salınan zararlı gaz emisyonları gibi sorunları çözmek için bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada Synchro sinyal optimizasyon

ve PTV Vissim mikro-simülasyon programları kullanılmıştır. Kavşağa uygulanmak istenen geometrik tasarım mikro-simülasyon programında modellenmiş, kavşağın sinyal süreleri ise sinyal optimizasyon programı kullanılarak belirlenmiştir. Önerilen tasarım ile kavşağın mevcut durumu mikro-simülasyon programında karşılaştırılarak analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre ortalama gecikmenin %87 ve maksimum kuyruk uzunluğunun %97 oranında azaldığı gözlenmiştir. Kavşak hizmet düzeyinin ise F'den C'ye yükseldiği belirtilmiştir [8]. Çalışmada hem mikro-simülasyon programının hem de sinyal optimizasyon programının kullanılması ve çözüm önerileri üretilmesi ulaşım teknolojik yöntemlerin sağlayabileceği faydanın somut kanıtlarından biridir.

Erzurum ilinde 2018 yılında yapılan bir çalışmada Erzurum-Bingöl devlet yolu üzerinde, Atatürk Üniversitesi kampüsünü bu yola bağlayan noktada planlanan bir kavşağın mevcut durum analizleri, PTV Vissim mikro-simülasyon programı kullanılarak yapılmıştır. Karşılaşılan sorunlara yönelik geliştirilen çözüm önerileri de bu program üzerinden irdelenmiştir. Çalışmada kavşaktaki gecikme süreleri, kuyruk uzunlukları, yakıt tüketimleri ve çevreye verilen zararlı gaz emisyonları gibi parametreler mevcut ile öneri durumlar arasında karşılaştırılmıştır. Mikro-simülasyon programından alınan sonuçlara göre gecikme süresinde %35, kuyruk uzunluğunda %83 ve zararlı gaz salınımlarında %23 oranlarında azalma gözlenmiştir [9].

2018 yılında yapılan bir çalışmada Denizli ilinde bulunan kentin en büyük dönel kavşaklarından biri olan Albayrak kavşağı ve yaklaşım kolunda bulunan Emniyet kavşağı irdelenmiştir. Çalışmanın amacı, kavşakların mevcut durumdaki sorunlarını belirleyip bu sorunları gidererek kavşağın performansını artıracak çözüm önerileri sunmaktır. Trafik sayımları yapılan kavşakların mevcut durumu, PTV Vissim mikro-simülasyon programında analiz edilmiştir. Mikro-simülasyon programında analizleri yapılan Emniyet kavşağına üç çözüm önerisi geliştirilmiştir. Sinyal sürelerinin düzenlenmesi ve optimizasyonunda TRANSYT-7F sinyal optimizasyon programı kullanılmıştır. Geliştirilen çözüm önerileri 4 fazlı öneri, 3 fazlı öneri ve dönel kavşak, mevcut durum ile PTV Vissim mikro-simülasyon programı kullanılarak karşılaştırılmıştır. Analiz sonuçlarına göre en fazla iyileşme dönel kavşak tasarımında alınmıştır. Çalışmanın diğer bölümünde Albayrak kavşağının dönel kavşak yerine sinyalize kavşak olarak işletilmesi önerilmiştir [10]. Bu çalışmada geometrik düzenleme ve sinyal optimizasyonu içeren çözüm önerileri geliştirilip birbirleriyle kıyaslanmıştır.

2018 yılında Malezya'nın George Town şehrinde yapılan çalışmada trafik sıkışıklığının en yüksek olduğu iki kavşak ele alınmıştır. Çalışmanın amacı kavşaklardaki trafik tıkanıklığını çözmek için ilk

kavşağa uygulanması planlanan dönel kavşak tasarımının iki kavşağı da nasıl etkileyeceğinin saptanmasıdır. Çalışmada her iki kavşağın mevcut durum modeli ve analizi için PTV Vissim mikro-simülasyon programı kullanılmıştır. Sonrasında, dönel kavşak tasarımı uygulaması ile kavşaklar tekrar mikro-simülasyon programında modellenerek analiz edilmiştir. İlk kavşağa uygulanan dönel kavşak tasarımı kavşaktaki ortalama gecikmeyi %98 oranında azaltmış, hizmet düzeyini ise F'den A'ya çekmiştir. İkinci kavşakta ise ortalama gecikme %76 azalmış, hizmet düzeyi de E'den A'ya yükselmiştir [11].

2019 yılında Irak'ın başkenti olan Bağdat'ın kuzeydoğusundaki Al-Fallah kavşağında yaşanan trafik tıkanıklığına çözüm bulabilmek için bir çalışma yapılmıştır. Kavşağın mevcut durumdaki gecikme sürelerinin ve hizmet düzeyinin belirlenmesinde Synchro sinyal optimizasyon programı kullanılmıştır. Analizler sonucu ortaya çıkan performans değerlerini iyileştirmek için geometrik düzenleme önerilmiş ve bu öneri aynı program üzerinde incelenmiştir. Mevcut durum ile öneri karşılaştırıldığında ortalama gecikmenin %87 oranında azaldığı hizmet düzeyinin ise F'den D'ye yükseldiği görülmüştür [12]. Bu çalışmada gelecek planlaması çerçevesinde, öneri projede kullanılan taşıt hacimleri hedef yıla göre artırılmış ve bu doğrultuda kavşak geometrisinde önemli düzenlemeler yapılmıştır.

Endonezya'da 2019 yılında yapılan çalışmada, Yogyakarta şehrinde bulunan trafik sıkışıklığının yoğun olduğu Imogiri Timur ve Wirosaban yollarının kesişiminde bulunan kavşak ele alınmıştır. Kavşak mevcut durumda sinyalizasyon olmadan işletilmektedir ve çalışmanın amacı kavşağı sinyalize kavşağa dönüştürerek mevcut durumla karşılaştırmaktır. Kavşağı sinyalize kavşağa dönüştürürken üç farklı çözüm önerisi sunulmuş her bir öneri PTV Vissim mikro-simülasyon programında modellenerek analiz sonuçları alınmıştır. Buna göre, en iyi sonucu veren öneri mevcut durumdaki ortalama kuyruk uzunluğunu %16, maksimum kuyruk uzunluğunu ise %7 oranlarında azaltmıştır. Kavşağın hizmet düzeyi D'den C'ye yükselmiştir [13].

Erzurum ilinde 2020 yılında yapılan bir çalışmada AIMSUN mikro-simülasyon programı kullanılarak kent içi kavşakların modellenmesi konusu ele alınmıştır. Çalışmada ele alınan Tebrizkapı kavşağı, Erzurum ilinin en işlek noktası olan Cumhuriyet caddesi ve Kars Kapı caddesinde bulunan trafiğin en yoğun olduğu kavşaklardan birisidir. Mikro-simülasyon programı kullanılarak irdelenen bu kavşakta gecikme sürelerini azaltarak kavşağın performansını artırmak amaçlanmıştır. Mevcut durumdaki sorunlara çözüm önerisi olarak kavşak türünün değiştiği iki farklı senaryo sunulmuştur. İlk senaryo olan modern dönel kavşak tasarımı mikro-simülasyon programında modellenmiş ve analizleri

yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre kavşaktaki gecikme sürelerinde %78'e varan bir azalma görülmüştür. İkinci senaryo olarak farklı düzey kavşak önerisi sunulmuş ve mikro-simülasyon programında modellenerek analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre mevcut durumdaki gecikme sürelerinde %88 oranında bir iyileşme görülmüştür. Çalışmada, farklı düzey kavşağın performans sonuçları daha iyi olmasına karşın modern dönel kavşak ekonomik açıdan da değerlendirildiğinde daha uygun bulunmuştur [14].

2020 yılında Slovakya'nın Košice şehrinde yapılan çalışmada mikro-simülasyon programı kullanılarak bir kavşağın performansını artırmak hedeflenmiştir. Bu çalışmada PTV Vissim mikro-simülasyon programı kullanılmıştır. Kavşağın mevcut durumu ve öneri projeleri bu mikro-simülasyon programında modellenerek performans analizleri gerçekleştirilmiş ve çıktılar karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre geliştirilen öneri ile ortalama kuyruk uzunluğunda %75, maksimum kuyruk uzunluğunda %30 azalmanın olduğu görülmüştür [15].

2. Materyal ve Metot

Bu bölümde çalışmada kullanılan mikro-simülasyon ve sinyal optimizasyon programlarına, önerilen iş akış şemasına ve bu iş akış şemasının test edilmesi için seçilen kavşağa ait bilgiler detaylıca anlatılmıştır.

2.1. Mikro-simülasyon ve sinyal optimizasyon programlarına ait bilgiler

Çalışmada mikro-simülasyon programı olarak PTV Vissim v10 sürümünden faydalanılmıştır. Bu programın dünya genelinde 2500'den fazla şehirde ulaşım ve trafik analizlerinde kullanıldığı görülmektedir [16]. Ulaştırma ve trafik mühendisliğinde bu tür mikro-simülasyon programlarının kullanılması, yapılması planlanan yatırımların zor saha çalışmalarına gerek kalmadan test edilebilmesini mümkün hale getirmektedir. Bu durum ekonomik açıdan da yüksek fayda sağlamaktadır. Ayrıca mikro-simülasyon programına entegre bir sinyal optimizasyon programı kullanmak çalışmayı daha efektif bir hale getirmektedir. Bu doğrultuda çalışmada sinyal optimizasyon programı olarak PTV Vistro v6 sürümü kullanılmıştır. Bu programlar sayesinde kavşak performans çıktıları ile gerekli görülen düzenlemelerin kararı daha doğru verilebilirken, karar sürecinde de daha az efor ve zaman harcanmaktadır.

2.2. Öneri iş akış şeması

Bir kavşağın performansını analiz ederek artırmak için farklı uygulamalar bulunmaktadır. Bunların en başında öneri projelerinin gerçek hayatta uygulanmadan önce test edilebilmesini sağlayan, ekonomik ve iş gücü anlamında yüksek miktarda fayda

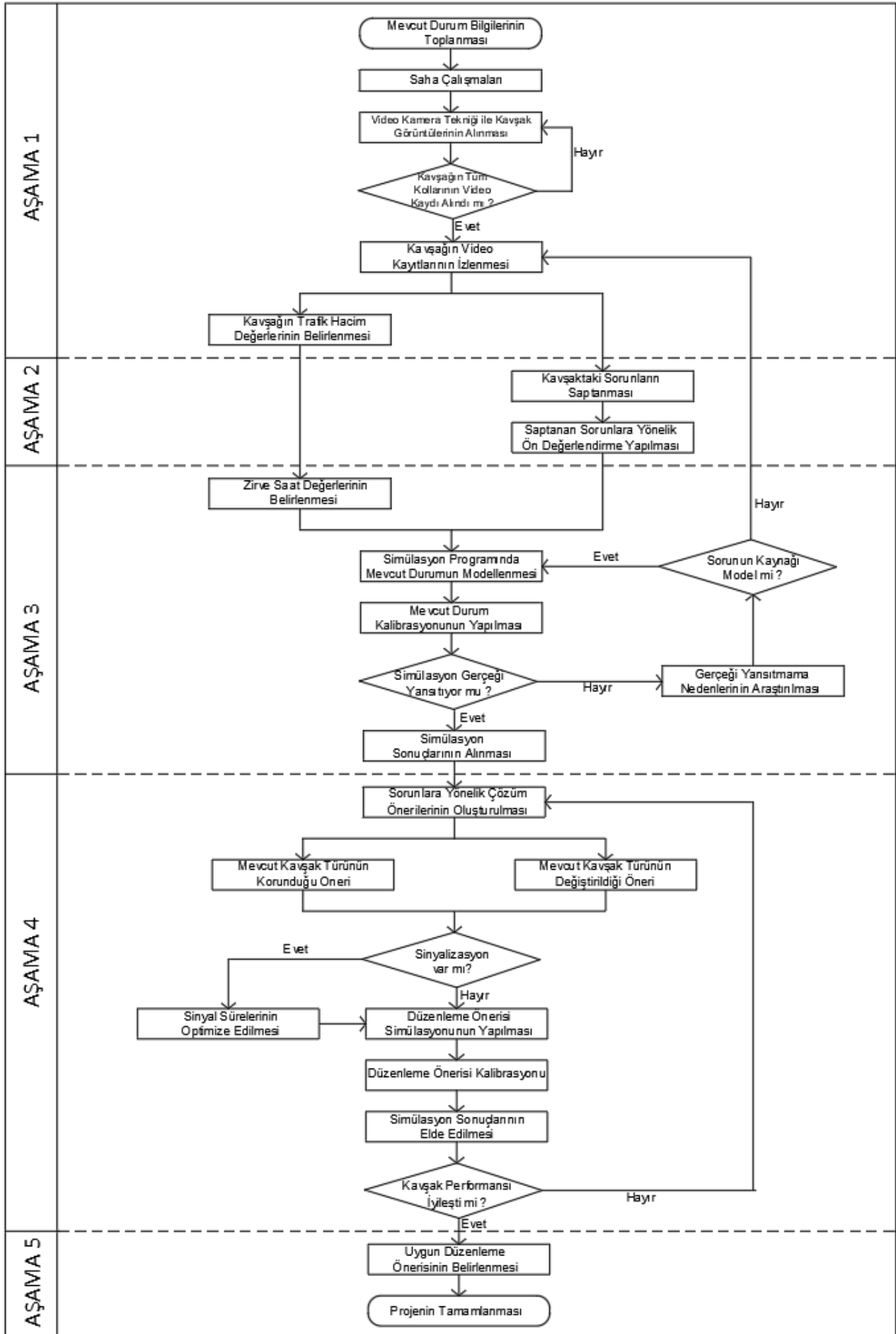
getiren mikro-simülasyon programları gelmektedir. Bu programlar ile eşdüzey kavşaklarda düzenleme önerileri geliştirme süreci beş aşamalı bir iş akış şemasında ayrıntılı olarak anlatılmıştır (Şekil 1).

AŞAMA 1- Saha sayım ve gözlemlerinin yapılarak mikro-simülasyon girdilerinin hazırlanması: Mikro-simülasyon programları ile gerçek hayattaki girdiler ve veriler sanal ortama aktarılarak gerçek durumun bir modeli oluşturulabilmektedir. Bir eşdüzey kavşağın analizinde ve düzenleme önerilerinin geliştirilmesinde kullanılan girdiler ve veriler, kavşağın trafik hacimlerini ve yolların niceliksel bilgilerini gösteren unsurlardır. Trafik hacimleri saha çalışmalarında farklı yöntemler ile saptanabilmektedir. Video kamera tekniği ile gün içerisinde zirve saatlerde görüntüleri alınan kavşaktan geçen taşıtlar elle veya programlarla sayılarak sayısallaştırılmakta ya da yol çevresine monte edilen dedektörler yardımı ile trafik hacimleri belirlenebilmektedir. Ayrıca kavşağın her bir kolundan geçen taşıt sayıları türlerine göre sınıflandırılarak sayım föylerine not edilmekte ya da teknolojik yöntemlerle doğrudan belirlenmektedir.

AŞAMA 2- Mevcut durumdaki sorunların ve güvenlik problemlerinin tespit edilmesi: Gerek video kayıtlar izlenirken gerek sahada gözlem yapılırken tespit edilen mevcut durumdaki herhangi bir sorunun ya da standartlara uymayan tasarımsal hataların oluşturabileceği tehlikeleri ortadan kaldırmak için bu sorunların çözüm önerileri geliştirilme sürecinde göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

AŞAMA 3- Mevcut durumun mikro-simülasyon programında modellenmesi, kalibrasyonu ve hizmet düzeyinin belirlenmesi: Mikro-simülasyon programına veri olarak girilmesi için en çok taşıtın geçtiği zaman diliminde (sabah, öğle, akşam) yer alan saatteki taşıt sayısı yani zirve saat değerini belirlemek gerekmektedir. Model oluşturulduktan sonra simülasyonun kavşağın gerçek hayattaki halini en doğru şekilde yansıtması için kalibrasyonu yapılmalıdır. Kalibrasyon sürecinde birçok yöntem kullanılabilmektedir. Bunlar simülasyon – gözlem değeri uygunluğu, Geoffrey E. Havers istatistiği (GEH), bağlı hata gibi yöntemlerdir [14].

Kalibrasyon tamamlandıktan sonra simülasyon artık gerçeği yansıtıyorsa mevcut durumun analizlerine başlanmaktadır ve kavşak performansında etkili olan ana parametreler ortalama gecikme, ortalama hız, ortalama kuyruk uzunluğu, zararlı gaz emisyonu, yakıt tüketimi hesaplanmaktadır. Bu parametrelerden ortalama gecikme süresi ile eşdüzey kavşağın hizmet düzeyi belirlenebilmektedir. Ortalama gecikme süresi genel olarak Avustralya, Webster ya da HCM yöntemleri ile hesaplanabilmektedir. Ayrıca sinyalizasyon ve sinyalizasyon olmayan kavşaklarda hizmet düzeyini belirlemek için kullanılan ortalama gecikme sınır değerleri farklılık göstermektedir.



Şekil 1. Eşdüzey kavşak düzenlemeleri için önerilen iş akış şeması

AŞAMA 4- Eşdüzey kavşak düzenleme önerilerinin geliştirilmesi: Mevcut durum analizleri yapıldıktan sonra eşdüzey kavşağın performansını ve hizmet düzeyini artırmak için kavşağın geometrisinde birtakım düzenlemeler yapılabilmektedir. Geometrik düzenlemeler ile mevcut kavşak türü korunabilmekte ya da değiştirilebilmektedir. Bu düzenleme çalışmaları esnasında Karayolları Genel Müdürlüğü'nün ilgili standartlarına uyulması gerekmektedir [17]. Bu konu ile ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında geometrik düzenlemeler sonucu kavşakların performansında iyileşmeler olsa da bazı durumlarda sadece geometrik düzenlemelerden istenilen verimin alınmadığı görülmektedir. Bu gibi durumlarda sinyalizasyon sürelerini optimize etmek de söz konusu olmaktadır. Sinyal optimizasyonu birçok tekniğin yanı sıra bu işlevi gerçekleştiren bazı sinyal optimizasyon programları yardımıyla da yapılabilmektedir. PTV Vistro, Synchro, Sidra vb. programlar bunlardan bazılarıdır. Bu programlarda da temel hedef trafik hacim değerlerini veri olarak programa işleyerek gecikme değerlerini ve optimum sinyal sürelerini saptamaktır.

AŞAMA 5- Uygun eşdüzey kavşak düzenleme önerisinin belirlenmesi: Hesaplanan sinyal sürelerinin ve yapılan geometrik düzenlemelerin kavşağın performansı üzerindeki etkisi Aşama 3'te belirtilen performans parametre değerleri karşılaştırılarak analiz edilebilmektedir. Sunulan eşdüzey kavşak düzenleme önerileri mevcut durumla olduğu gibi

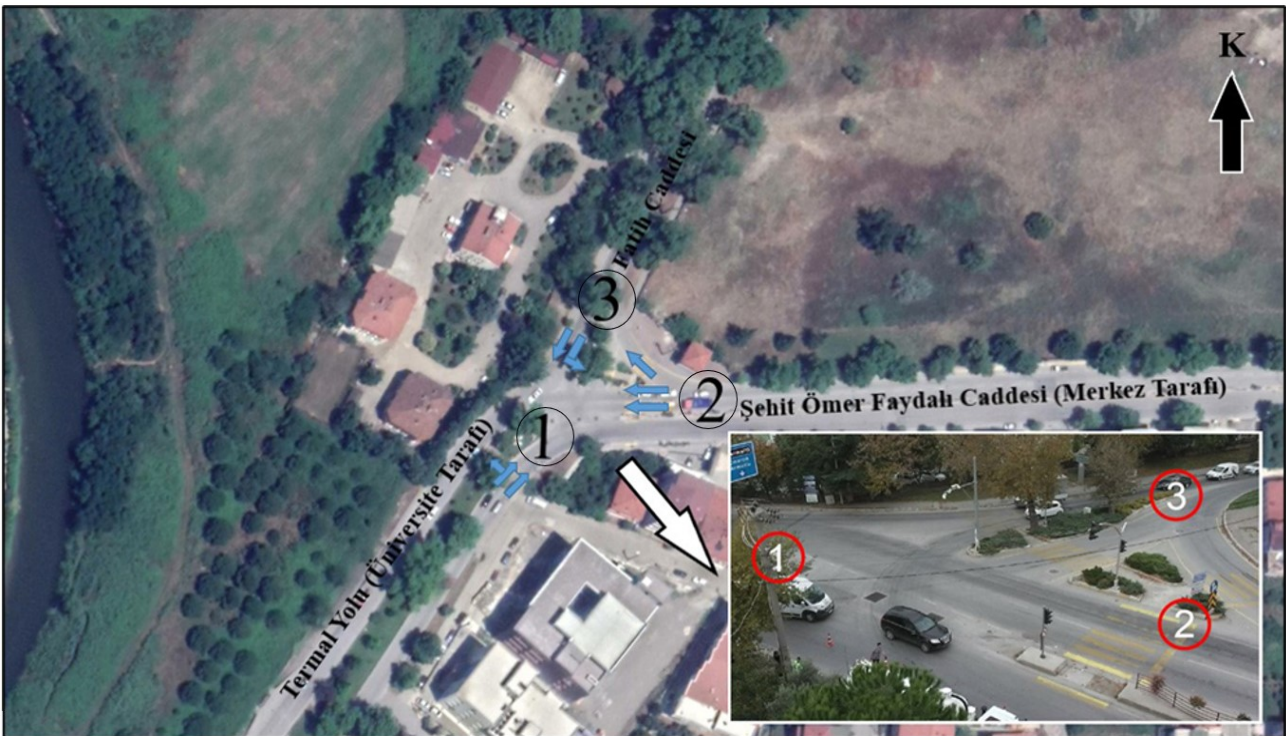
kendi aralarında da karşılaştırılmalıdır. Karşılaştırılan performans parametrelerinin yanı sıra ekonomik açıdan da düşünüldüğünde en iyi koşulları sağlayan öneri belirlenmelidir.

2.3. Seçilen kavşağa ait bilgiler

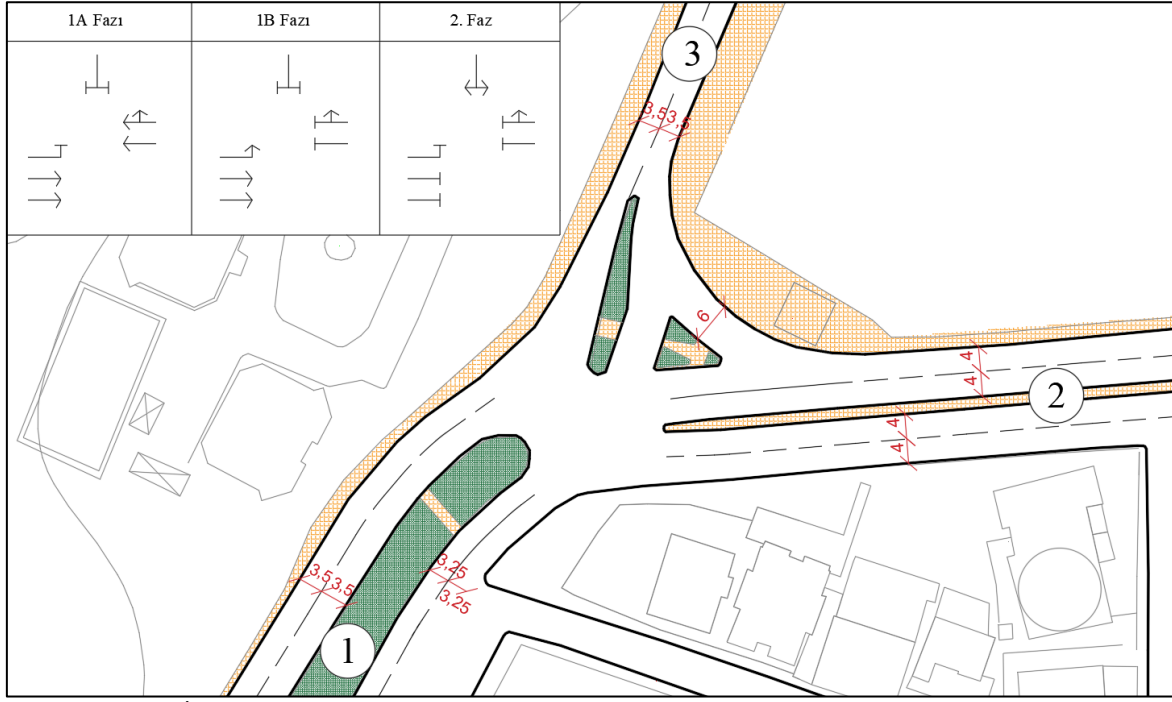
Önerilen iş akış şemasının test edilmesi için öncelikle çalışma alanı içerisinde bir eşdüzey kavşak belirlenmiştir. Seçilen kavşak, Yalova ili merkez sınırları içerisindeki Termal yolu ile Şehit Ömer Faydalı caddesi ve Fatih caddesi kesişiminde bulunan Orman İşletme kavşağıdır. Bu kavşağın seçilmesindeki en önemli etken Yalova ilinin turistik ilçelerine gidenlerin bu kavşağı kullanmasıdır. Ayrıca Yalova Üniversitesi merkez yerleşkesine ulaşım Yalova merkezinden bu kavşak ile sağlanmaktadır. Bu sebeplerden dolayı Orman İşletme Kavşağı önemli bir konumdadır. Kavşağa ait uydu görüntüsü ve trafik akım yönleri Şekil 2'de verilmiştir. Orman İşletme kavşağı üç kollu sinyalize bir kavşaktır. Mevcut durumda kavşak 100 saniye devre süresi ile işletilmektedir. Bu kavşağın detaylı geometrik yapısı ve faz düzeni Şekil 3'te verilmiştir.

3. Bulgular

Eşdüzey kavşak düzenlemeleri için önerilen beş aşamalı iş akış şeması seçilen kavşakta test edilmiş ve elde edilen bulgular bu bölümde sunulmuştur.



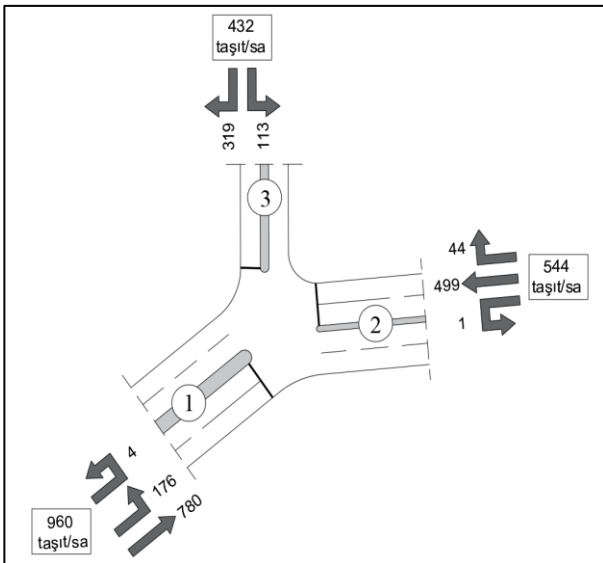
Şekil 2. Yalova Orman İşletme kavşağı uydu görüntüsü



Şekil 3. Yalova Orman İşletme kavşağı mevcut durumu

3.1. Saha sayım ve gözlemlerinin yapılarak mikro-simülasyon girdilerinin hazırlanması

Eşdüzey kavşak düzenlemeleri için sunulan iş akış şemasının birinci aşamasıdır. Çalışma sınırları belirlendikten sonra trafik sayımları ile ilgili veriler ve kavşağın mevcut durumundaki niceliksel değerleri (şerit genişliği, sinyal planları vb.) elde edilmektedir. Bu işlem gerek video kaydı gerek de diğer teknolojik işlemlerle yapılabilmekte olup amacı mikro-simülasyona girdi oluşturan verilerin belirlenmesidir. Buna göre, Orman İşletme kavşağının mevcut durumunun trafik hacim değerlerini, mevcut durumdaki yatay ve düşey işaretleme eksikliklerini, yanlış konumlandırılan sinyal direklerini, uygunsuz taşıt hareketlerini ve yapılan trafik ihlallerini saptamak için video kamera tekniği kullanılmıştır.



Şekil 4. Akım yönlerine göre gözlemlenen taşıt hacimleri

Bu kapsamda 5 Aralık Perşembe 2019 tarihinde sabah 07:00-09:00, öğle 12:00-14:00 ve akşam 17:00-19:00 saatlerinde kavşağın video kaydı alınmıştır. Eş zamanlı alınan kayıtlar için iki kişilik bir ekip kullanılmıştır.

Elde edilen video görüntüler izlenmeden önce üç kollu olan eşdüzey kavşağın her bir koluna numara verilmiştir. Böylece taşıt hareketleri daha iyi takip edilmektedir. Sonrasında video görüntüler izlenerek kavşağın trafik hacim değerleri saptanarak veri setine dönüştürülmüştür. Trafik hacimleri belirlenirken kavşağı kullanan taşıtlar türlerine (otomobil, taksi, kamyonet, otobüs, ağır taşıt vb.) göre de sınıflandırılmıştır. Trafik hacim değerleri belirlendikten sonra mikro-simülasyon programına girilecek zirve saat değerleri tüm akım kolları için hesaplanabilmektedir. Seçilen kavşakta en yüksek taşıt hacimleri akşam sayımında görülmüştür. Bu doğrultuda, zirve saat değeri belirlenmiş ve akım yönlerine göre taşıt hacimleri Şekil 4'te verilmiştir.

Zirve saat taşıt hacimlerinin akım kolu bazlı taşıt türleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Taşıt türlerine göre zirve saat taşıt hacimleri

| Akım Kolu | Otomobil | Ağır Taşıt | Otobüs | Toplam (taşıt/sa) |
|-----------|----------|------------|--------|-------------------|
| 1 | 952 | 8 | - | 960 |
| 2 | 534 | 5 | 5 | 544 |
| 3 | 432 | - | - | 432 |
| Toplam | 1918 | 13 | 5 | 1936 |

3.2. Mevcut durumdaki sorunların ve güvenlik problemlerinin tespiti

Eşdüzey kavşak düzenlemeleri için sunulan iş akış şemasının ikinci aşamasıdır. Kavşaklarda yapılan

düzenlemelerin temel amacı kavşağın mevcut durumdaki sorunlarını çözmek ve kavşak performansını artırmaktır. Geliştirilen çözüm önerilerinde bu sorunların giderilmesine yönelik çalışmalar yapılmakta, ancak bunu gerçekleştirmek için öncelikle sorunların tespit edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla Orman İşletme kavşağının mevcut durumdaki sorunları ve güvenlik problemleri sahada yapılan gözlemler ve incelenen video görüntüler yardımıyla saptanmıştır. Buna göre:

- Durum 1: Yaya geçitleri sinyalizasyon direklerinin önüne yerleştirilmiş olup taşıtlar ışıkta dururken yaya geçitlerinin üzerinde beklemesi ve bu durumun yaya güvenliği tehlikeye atması.
- Durum 2: Refüj ve trafik adalarının bitiş noktalarından yasak u dönüşü ve uygunsuz hareketler yapılmasının tasarım eksikliklerinden dolayı müsait olması.
- Durum 3: Sola dönüş cebinin olmamasının düz giden akımı da etkilemesi ve kavşaktaki kuyrukların uzaması.
- Durum 4: Kavşak içi geçişlerde iki şeritten tek şeride düşüşler nedeniyle darboğaz oluşması.

Bahsedilen dört duruma ait görseller Şekil 5'te verilmiştir.

3.3. Mevcut durumun mikro-simülasyon programında modellenmesi, kalibrasyonu ve hizmet düzeyinin belirlenmesi

Eşdüzey kavşak düzenlemeleri için sunulan iş akış şemasının üçüncü aşamasıdır. Mikro-simülasyon girdilerinin tamamı hazır hale geldikten sonra kavşağın mevcut durum simülasyonu modellenmelidir. Sonrasında simülasyon modelinin kalibrasyonu yapılarak kavşağın mevcut durumdaki performans parametrelerinin değerleri elde edilmektedir. Bu doğrultuda, Orman İşletme kavşağının zirve saat değerlerini simülasyon programına girmeden önce kavşağın mevcut durumdaki geometrisi PTV Vissim mikro-simülasyon programında uygun şekilde modellenmiştir. Gerçek durumu birebir yansıtmaları için yaya yolları, binalar ve kavşak çevresindeki her bir detay mikro-simülasyon programına aktarılmıştır. Ardından zirve saat değerleri ve mevcut durumdaki sinyal süreleri programa işlenip modelin kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyonlar, simülasyon ile gözlenen taşıt sayısı uygunluğu bazında yapılmıştır. Eşdüzey kavşağa ait mevcut durum simülasyon görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir.

Mevcut durum analizi kavşağın taşıtlar tarafından kullanımının daha yüksek olduğu akşam zirve saati için gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucu kavşakta; ortalama gecikme, ortalama hız, ortalama kuyruk

uzunluğu, zararlı gaz emisyonu ve yakıt tüketimi parametrelerinin değerleri elde edilmiştir. Eşdüzey kavşağın mevcut durumdaki hizmet düzeyinin ortalama gecikme süresine bakıldığında 27,6 saniye ile C olduğu belirlenmiştir. Orman İşletme kavşağının mevcut durumuna ait simülasyon sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.

3.4. Eşdüzey kavşak düzenleme önerilerinin geliştirilmesi

Eşdüzey kavşak düzenlemeleri için sunulan iş akış şemasının dördüncü aşamasıdır. Bu aşamada, eşdüzey kavşaklarda düzenleme önerilerinin geliştirilmesi süreci ilkiye ayrılmıştır. İlkinde, mevcut kavşak türü korunarak maliyeti düşük tutmak amaçlanmaktadır. İkincisinde, sağlanan faydanın talep edilen ihtiyacı karşılamadığı durumlarda, mevcut kavşak türü değiştirilmekte ve farklı geometrik tasarımlar uygulanmaktadır. Bu doğrultuda, Orman İşletme kavşağının mevcut durumda tespit edilen sorunlarını çözmek, kavşağın hizmet düzeyini yükseltmek ve kavşağın performans parametrelerini iyileştirmek için iki farklı öneri geliştirilmiştir.

3.4.1. Öneri 1: Mevcut kavşak türünün korunduğu öneri

Dördüncü aşama kapsamında yapılan kavşak düzenleme önerisinin ilkidir. Bu öneride kavşağın mevcut geometrisi genel olarak korunmuş olup ikinci aşamada belirtilen sola dönen taşıtların kavşakta kuyruk yapmaması için Termal tarafından (2) gelerek Fatih caddesine (3) giden trafik akımına sola dönüş cebi tasarlanmıştır. Sola dönüş cebi uzunluğu, Poisson dağılımına göre %85 güven aralığında taşıt boyunun 5 metre olarak kabul edilmesiyle 40 metre olarak hesaplanmıştır. Diğer bir düzenleme ise Fatih caddesinden (3) gelerek Termal tarafına (2) giden trafik akımına kontrollü geçiş uygulanmasıdır. Ayrıca darboğaz olan yol kesimlerinde (3) şerit sayısı teke düşürülerek şerit genişliği artırılmıştır. Geometrik düzenlemelerde Karayolları Tasarım El Kitabındaki standartlara uyulmuştur [17]. Mevcut kavşak türünün korunduğu öneriye ait trafik akım kolları, faz düzeni, sinyal planlaması ve yeşil süreler Şekil 7'de verilmiştir.

İlk öneride, geometrik düzenlemelerin yanı sıra kavşağın mevcut durumdaki sinyal süreleri de optimize edilmiştir. Sinyal sürelerinin optimizasyonu için PTV Vistro programı kullanılmıştır. Mikro-simülasyon programında olduğu gibi sinyal optimizasyon programında da kavşak geometrisi tasarlanmış, akşam zirve saat taşıt hacim değerleri programa girilmiştir. PTV Vistro programı sinyal optimizasyonun HCM 2010 yöntemi çerçevesinde gerçekleştirip yeni sinyal süreleri belirlenmiştir [18]. Kavşak geometrisine göre sarı süre 3 saniye, ortak kırmızı süre 1 saniye girilmiş olup, devre süresi 60 saniye olarak hesaplanmıştır. Kavşağın sinyal

optimizasyonu tamamlandıktan sonra ilgili önerinin analizini yapmak için PTV Vissim mikro-simülasyon programında kavşağın düzenlenmiş geometrisi modellenmiş ve optimize edilmiş sinyal süreleri programa girilmiştir. Sonrasında model kalibre edilerek simülasyon doğrulanmıştır. İlk önerinin simülasyon görüntüleri Şekil 8'de verilmiştir.

Mikro-simülasyon sonuçlarına göre ilk öneri ile kavşağın hizmet düzeyi A'ya çıkmıştır. Ortalama gecikme süresi 8,7 saniyeye gerilemiş, ortalama hız 36,2 km/sa'e yükselmiştir. Ortalama kuyruk uzunluğu ise 2 metre olarak belirlenmiştir. Doğaya salınan zararlı gaz emisyonlarında (CO ve NOX) ve yakıt tüketiminde de ciddi azalmalar meydana gelmiştir.

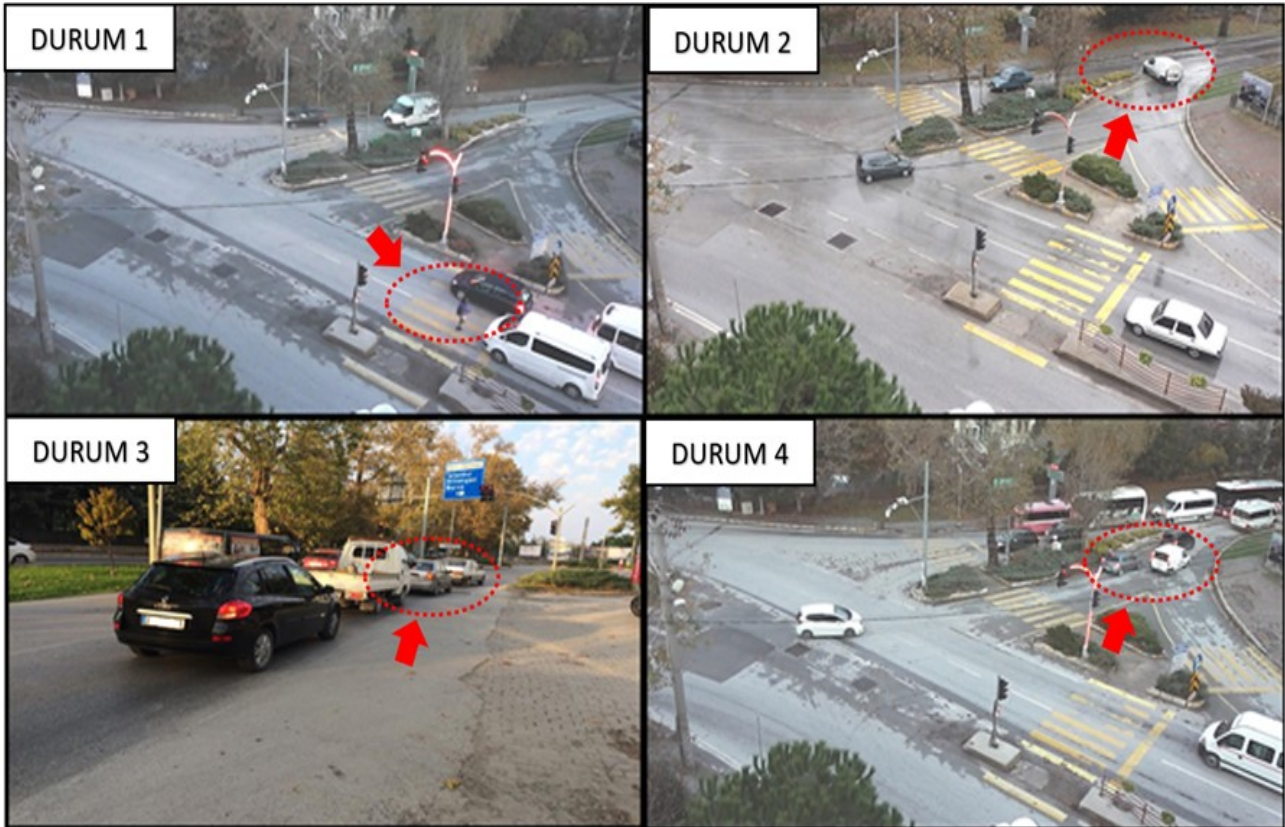
3.4.2. Öneri 2: Mevcut kavşak türünün değiştirildiği öneri

Dördüncü aşama kapsamında yapılan kavşak düzenleme önerisinin ikincisidir. Bu öneri, Orman İşletme kavşağının mevcut durumda tespit edilen sorunlarını çözmek, kavşağın hizmet düzeyini yükseltmek ve kavşağın performans parametrelerini iyileştirmek için sunulmuştur. İkinci öneride kavşak türü değiştirilmiş, üç kollu dönel kavşak tasarımı uygulanmıştır. Dönel ada çapı 14 metre, dönel kavşak içerisindeki şerit genişlikleri ise 3,5 metre olarak tasarlanmıştır. Dönel kavşak tasarımı yapılırken Karayolları Tasarımı El Kitabındaki dönel kavşaklar ile ilgili standartlara uyulmuştur [17]. Mevcut kavşak türünün değiştirildiği öneri Şekil 9'da verilmiştir.

Orman İşletme kavşağı için sunulan ikinci önerinin analizlerini yapmak amacıyla dönel kavşak geometrisi mikro-simülasyon programında modellenerek akşam zirve saat değerleri programa girilmiş ve sonrasında model kalibre edilmiştir. İkinci önerinin simülasyon görüntüleri Şekil 10'da verilmiştir. Mikro-simülasyon sonuçlarına göre ikinci öneri ile kavşağın hizmet düzeyi A'ya çıkmıştır. Ortalama gecikme süresi 4,3 saniyeye düşerken, ortalama hız 40,4 km/sa'e yükselmiştir. Ortalama kuyruk uzunluğu 1,1 metreye kadar azalmıştır. Doğaya salınan zararlı gaz emisyonlarında (CO ve NOX) ve yakıt tüketiminde ise önemli derecede düşüşler görülmüştür.

3.5. Uygun eşdüzey kavşak düzenleme önerisinin belirlenmesi

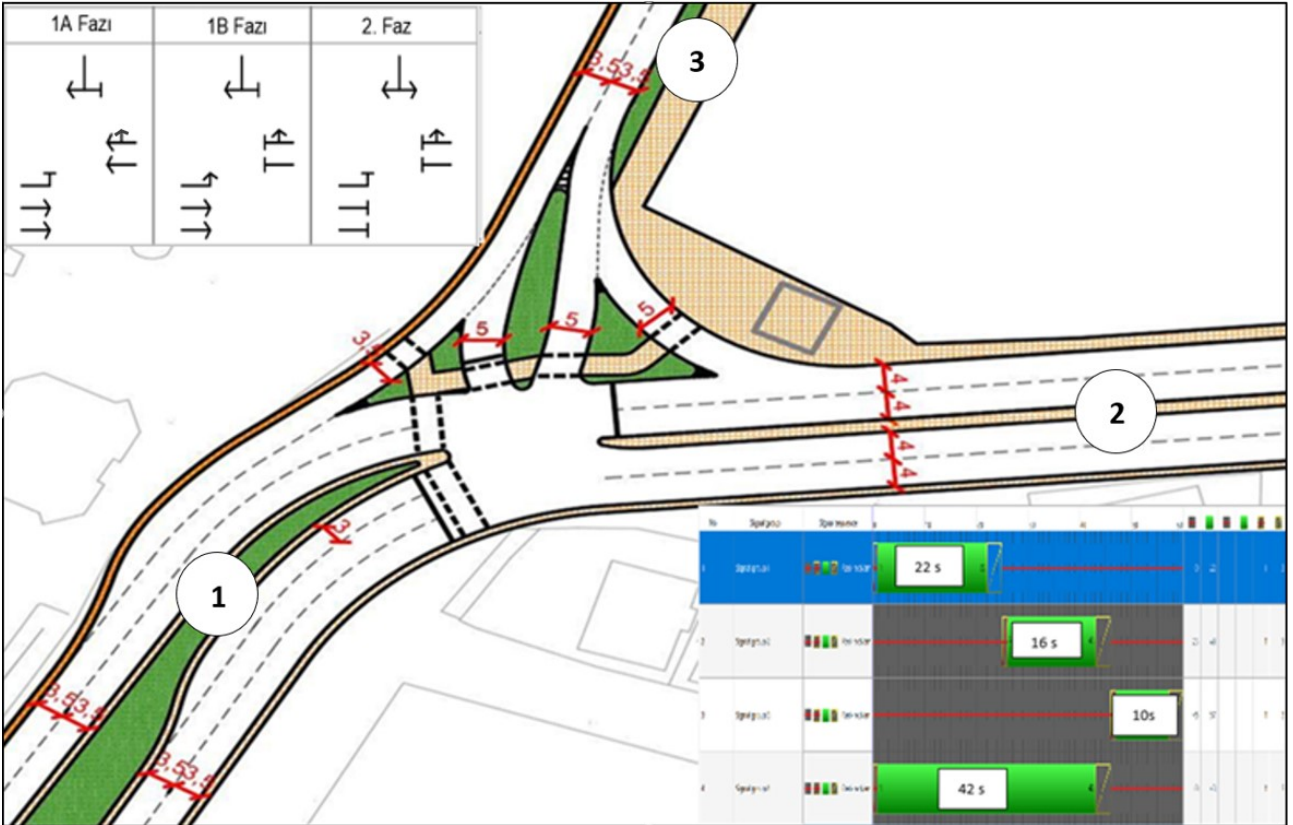
Eşdüzey kavşak düzenlemeleri için sunulan iş akış şemasının beşinci ve son aşamasıdır. Kavşak düzenlemelerindeki temel amaç daha önceden de belirtildiği gibi kavşağın sorunlarını çözmek ve performansını artırmaktır. Bu doğrultuda, geliştirilen kavşak düzenleme önerilerinin mevcut durumdaki sorunlara ne düzeyde cevap verdiği irdelenmelidir. Sonrasında, bu önerilerin sağladığı faydalar ile yapım, işletme ve bakım maliyetleri karşılaştırılarak seçim yapılmaktadır. Mikro-simülasyon programı analiz çıktıları ile sağlanan faydalar sunulmaktadır. Bu doğrultuda Orman İşletme kavşağının mevcut durumu ve geliştirilen önerilere ait simülasyon sonuçları Tablo 3'te gösterilmiştir.



Şekil 5. Eşdüzey kavşakta tespit edilen sorunlar



Şekil 6. Eşdüzey kavşağın mevcut durum simülasyon görüntüleri



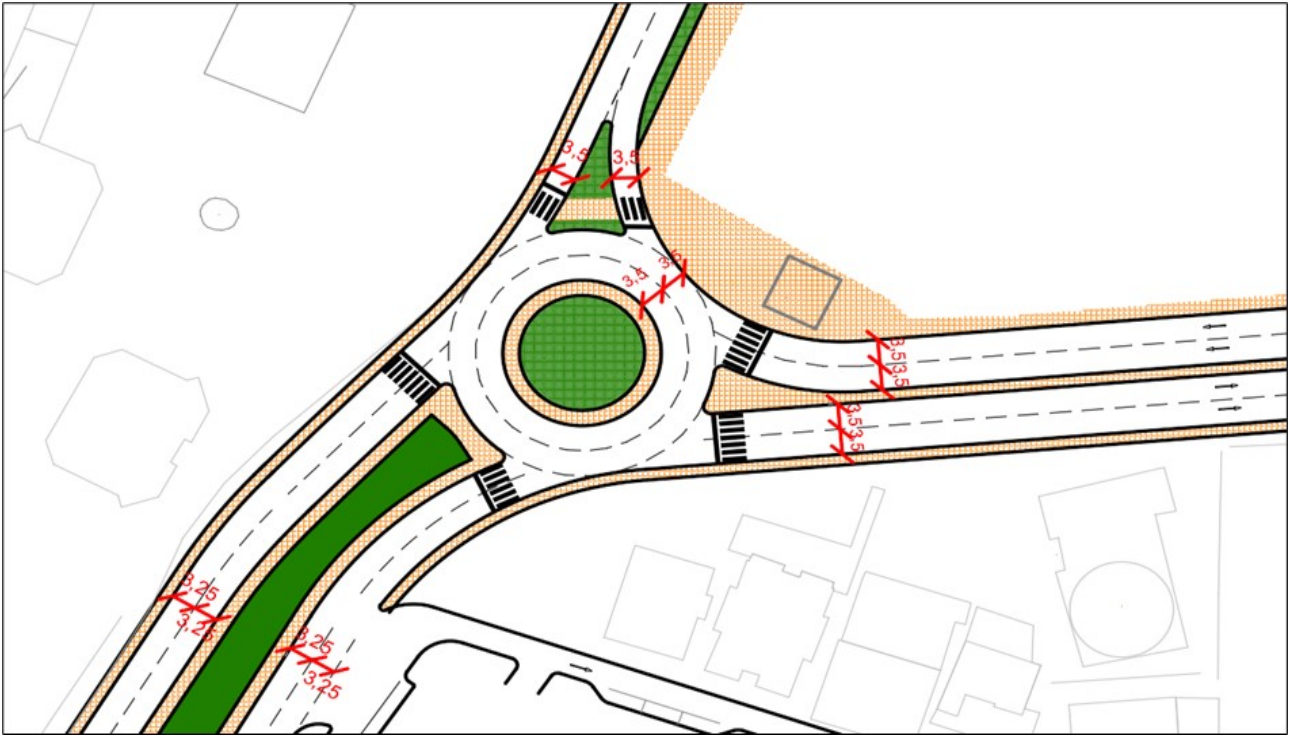
Şekil 7. Öneri 1: Mevcut kavşak türünün korunduğu öneri

Tablo 2. Mevcut durum simülasyon sonuçları

| | Hizmet Düzeyi | Ortalama Gecikme (s) | Ortalama Hız (km/sa) | Ortalama Kuyruk Uzunluğu (m) | Zararlı Gaz Emisyonu CO (gr) | Zararlı Gaz Emisyonu NOX (gr) | Yakıt Tüketimi (galon) |
|---------------------|---------------|----------------------|----------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------|
| Mevcut Durum | C | 27,6 | 25,5 | 15,8 | 2186,4 | 425,4 | 31,3 |



Şekil 8. Öneri 1: Mevcut kavşak türünün korunduğu önerinin simülasyon görüntüleri



Şekil 9. Öneri 2: Mevcut kavşak türünün değiştirildiği öneri

Tablo 3. Mevcut durum ve önerilere ait simülasyon sonuçları

| | Hizmet Düzeyi | Ortalama Gecikme (s) | Ortalama Hız (km/sa) | Ortalama Kuyruk Uzunluğu (m) | Zararlı Gaz Emisyonu CO (gr) | Zararlı Gaz Emisyonu NOX (gr) | Yakıt Tüketimi (galon) |
|---------------------|---------------|----------------------|----------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------|
| Mevcut Durum | C | 27,6 | 25,5 | 15,8 | 2186,4 | 425,4 | 31,3 |
| Öneri 1 | A | 8,7 | 36,2 | 2,0 | 1249,6 | 243,1 | 17,9 |
| Öneri 2 | A | 4,3 | 40,4 | 1,1 | 926,0 | 180,2 | 13,2 |



Şekil 10. Öneri 2: Mevcut kavşak türünün değiştirildiği önerinin simülasyon görüntüleri

Analiz sonuçlarına göre ilk öneri ile mevcut durum karşılaştırıldığında;

- Kavşağın hizmet düzeyinin A'ya yükseldiği,
- Ortalama gecikme süresinin %68 azaldığı,
- Ortalama hızın %42 arttığı,
- Ortalama kuyruk uzunluğunun %87 azaldığı,
- Karbonmonoksit (CO), Nitrik oksit (NOX) salınımının ve yakıt tüketiminin %43 azaldığı

görülmüştür. İkinci öneri ile diğer durumlar karşılaştırıldığında ise;

- Kavşağın hizmet düzeyinin A'ya yükseldiği,
- Ortalama gecikme süresinin ilk öneriye göre %51, mevcut duruma göre %84 azaldığı,
- Ortalama hızın ilk öneriye göre %12, mevcut duruma göre %58 arttığı,
- Ortalama kuyruk uzunluğunun ilk öneriye göre %45, mevcut duruma göre %93 azaldığı,
- Karbonmonoksit (CO), Nitrik oksit (NOX) salınımının ve yakıt tüketiminin ilk öneriye göre %26, mevcut duruma göre %58 azaldığı

belirlenmiştir. Geometrik düzenleme açısından ikinci önerideki kavşak türü değişikliğinin yapım maliyetini artıracığı, sinyalizasyon sisteminin kaldırılmasının ise işletme ve bakım maliyetini düşüreceği öngörülmektedir. Buna göre, performans kriterleri karşılaştırılırken mutlaka ekonomik kısıtlar da dikkate alınmalıdır. Çalışma kapsamında, sadece kavşak performans iyileştirmelerine ait sonuçlar dikkate alınmıştır. Bu açıdan analiz sonuçlarına bakıldığında kavşak performansının iyileştirilmesi açısından ikinci önerinin seçilmesi daha uygun görülmektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Mikro-simülasyon programlarının kullanılması ile ulaşım sorunlarını çözerek ulaşım performansını değerlendirmek kolaylaşmıştır. Özellikle kavşak düzenlemelerinde kullanılan mikro-simülasyon programları birçok açıdan önemli faydalar sağladığı için bu programların kullanıldığı çalışmaların sayısı giderek artmaktadır. Bu doğrultuda, çalışmada eşdüzey kavşaklarda düzenleme önerileri geliştirmek için bir iş akış şeması önerilmiştir. Sunulan iş akış şemasındaki adımlar doğru ve uygun şekilde yapıldığında, bir eşdüzey kavşağın sorunlarını tespit ederek bu sorunları çözmek ve kavşağın performansını artırmak mümkün ve daha kolay hale gelmektedir.

İş akış şemasını test etmek için saha çalışması kapsamında Yalova ili sınırları içerisinde bulunan Orman İşletme kavşağı seçilmiştir. Çalışma ile kavşağın mevcut durumdaki sorunlarını çözmek ve performansını artırmak hedeflenmiştir. Saha çalışmaları yapılmış ve mikro-simülasyon programı kullanılarak mevcut kavşak türünün korunduğu ve mevcut kavşak türünün değiştirildiği iki farklı kavşak düzenleme önerisi sunulmuştur. Sunulan ilk öneride geometrik düzenlemelerin yanı sıra sinyal optimizasyon programı yardımıyla kavşağın sinyal süreleri de optimize edilmiştir. İlk öneride mevcut duruma göre ortalama gecikme süresinde %68, ortalama kuyruk uzunluğunda %87 oranında azalma; ortalama hızda ise %42 oranında artma gözlenmiştir. Doğaya salınan zararlı gazlara (CO ve NOX) ve tüketilen yakıt miktarına bakıldığında ise her biri için %43 oranında azalma olduğu görülmüştür. Sunulan ikinci öneride ise Orman

İşletme kavşağının mevcut geometrisi tamamen değiştirilmiş ve 3 kollu dönel kavşak tasarlanarak sinyalizasyon sistemi kaldırılmıştır. Bu öneride ise mevcut duruma göre ortalama gecikme süresinde %84 ve ortalama kuyruk uzunluğunda %93 oranında azalma gözlenmiştir. Ortalama hızda ise %58 oranında artma görülmüştür. Doğaya salınan zararlı gazlarda (CO-NOX) ve yakıt tüketiminde %58 oranında iyileşme elde edilmiştir. Kavşak performansı açısından en uygun çözümün ikinci öneri olduğuna karar verilmiştir.

Eşdüzey kavşaklarda yapılan çalışmalarda mikro-simülasyon programları kullanılmakta, fakat bu çalışmaların bazılarının belirli bir düzene göre yapılmadığı görülmektedir. Bu doğrultuda, çalışmada verilen iş akış şemasının eşdüzey kavşak düzenleme önerilerini geliştirme sürecinde kullanılması fayda sağlayacaktır. Ayrıca ilerleyen çalışmalarda, araştırmacıların sunulan iş akış şeması üzerine eklemeler (kavşak türlerine göre ayırım, ekonomik karşılaştırma vb.) yapmaları katkı düzeyini artıracaktır.

Teşekkür

2019-2020 eğitim öğretim yılında, Yalova Üniversitesi, Ulaştırma Mühendisliği bölümünde lisans bitirme tezi olarak yapılan 'Yalova Orman İşletme Kavşağının Düzenleme Önerileri ve Simülasyon Analizleri' bu makalenin içeriğini oluşturmaktadır. Bu kapsamda çalışma sürecinde PTV Group tarafından sağlanan Vissim ve Vistro programları kullanılmıştır. PTV Vissim mikro-simülasyon ve PTV Vistro sinyal optimizasyon programlarının lisansları 08.01.2020 - 06.07.2020 tarihleri arasında sağlanmıştır. Bundan dolayı, bu çalışmaya katkıda buldukları için PTV Group'a teşekkür ederiz.

Yalova Belediyesi, Ulaşım Hizmetleri Müdürlüğünden ilgili kavşağa ait hali hazır haritalar ve sinyal planları temin edilmiştir. Çalışmaya verdikleri destekler için Yalova Belediyesi, Ulaşım Hizmetleri 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] Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK). 2021. Trafığe Kayıtlı Motorlu Kara Taşıt Sayısı. <https://data.tuik.gov.tr> (Erişim Tarihi: 10.05.2021).

- [2] Lejri, D., Can, A., Schipre, N. and Leclercq, L. 2018. Accounting for Traffic Speed Dynamics when Calculating COPERT and PHEM Pollutant Emissions at the Urban Scale. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 63, 588-603.
- [3] Kotusevski, G., Hawick, K.A. 2009. A Review of Traffic Simulation Software. *Research Letters in the Information and Mathematical Sciences*, 13, 35-54.
- [4] Park, B., Schneeberger, J.D. 2003. Microscopic Simulation Model Calibration and Validation: Case Study of VISSIM Simulation Model for a Coordinated Actuated Signal System. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 1856(1), 185-192.
- [5] Bloomberg, L., Dale, J. 2000. Comparison of VISSIM and CORSIM Traffic Simulation Models on a Congested Network. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 1727(1), 52-60.
- [6] Akmaz, M. M. 2012. Konya'nın önemli sinyalizasyon kavşaklarının bilgisayar programı ile incelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 103s, Konya.
- [7] Zeydan, Ö., Polat, M., Bayık, G. D., Tanış, M. 2017. Sidra Intersection Programı ile Kavşak İyileştirmesinin Taşıt Emisyon Miktarlarına Etkisi: Zonguldak Örneği, VII. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 1-3 Kasım, Antalya, 438-449.
- [8] Naghawi, H., Alsoud, A., Alhadidi, T. 2018. The Possibility for Implementing the Superstreet Unconventional Intersection Design in Jordan. *Periodica Polytechnica Transportation Engineering*, 46(3), 122-128.
- [9] Bayata, H. F., Bayrak, O. Ü. 2018. Yeni Yapılması Planlanan Bir Kavşağın Mikro-Simülasyon ile Değerlendirilmesi. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11(3), 550-559.
- [10] Erol, D. 2018. Kent içi ışıklı ve dönel kavşak uygulamalarının performans kriterlerine etkisi: Denizli örneği. *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 89s, Denizli.
- [11] Zainuddin, N. I., Shah, S. M. R., Hashim, M. Z., Roslam, M. S., Tey, L. S. 2018. Comparison of Operational Performance Before and After Improvement: Case Study at Pengkalan Weld, Pulau Pinang, AIP Conference Proceedings, 2020(1), 020027(1) - 020027(8).
- [12] Ziboon, A. R. T., Qasim, Z. I., Yousif, M. A. 2019. Traffic Performance Evaluation and Analysis of Al-Fallah Intersection in Baghdad City Utilizing Synchro 10 Software. *Journal of Engineering and Sustainable Development*, 23(06), 25-34.

- [13] Muchlisin, I. T., Widodo, W. 2019. Optimization Model of Unsignalized Intersection to Signalized Intersection Using PTV Vissim: Study Case in Imogiri Barat and Tritunggal Intersection, Yogyakarta, Indonesia. *International Journal of Integrated Engineering*, 11(9), 11-25.
- [14] Baş, F. İ., Çolak, M. A., Demiriz, A. O., Bayata, H. F., Bayrak, O. Ü., Keleş, Ö. F., Mazlum, Y., Gürel, M. O., Demircioğlu, M. S. 2020. Kent içi Kavşakların Mikro-Simülasyon Yöntemiyle Modellenmesi: Erzurum İli Örneği. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Özel Sayı, 444-451.
- [15] Fabianova, J., Michalik, P., Janekova, J., Fabian, M. 2020. Design and Evaluation of a New Intersection Model to Minimize Congestions using VISSIM Software. *Open Engineering*, 10(1), 48-56.
- [16] <https://your.vissim.ptvgroup.com/comparison-software-for-traffic-simulation> (Erişim Tarihi: 07.09.2021).
- [17] KGM, 2005. Karayolu tasarım el kitabı. Karayolları Genel Müdürlüğü, 297s.
- [18] National Research Council, 2010. Highway capacity manual 2010. 5th ed., Transportation Research Board, Washington, D.C.

Günlük Hasta Sayısı ile Google Topluluk Hareket Raporları Arasındaki İlişkilerin Negatif Binom Regresyonla İncelenmesi: Covid-19 Türkiye Örneği

Serkan AKOGUL*¹, Enes FİLİZ²

¹Pamukkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, İstatistik Bölümü, 20000, Denizli, Türkiye

²Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, 23000, Elâzığ, Türkiye

(Alınış / Received: 02.06.2021, Kabul / Accepted: 16.08.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Covid-19,
Günlük hasta sayısı,
Google topluluk hareket raporları,
Negatif binom regresyon analizi.

Özet: Dünyayı etkisi altına alan yeni tip koronavirus (Covid-19) salgınından dolayı sosyal mesafe ve hareketliliğin azaltılması en önemli tedbirler olarak uygulanmaktadır. Dünya genelinde daha az hareketliliğin daha düşük Covid-19 vaka ve hasta sayıları ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Özellikle ülkemizde Covid-19 vaka ve hasta sayılarında; kısmen ya da tam kapanmalar ile düşüş, kademeli ya da tam normalleşme adımları ile de artış gözlemlenmiştir. Bu çalışmada, Türkiye Covid-19 günlük hasta sayısı ile Türkiye Google topluluk hareket raporları arasındaki ilişkinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Betimleyici ve ilişki arayıcı türde gerçekleştirilmiş olan araştırma da Türkiye’de ilk Covid-19 hastasının görüldüğü 11 Mart 2020 ile 11 Mart 2021 tarihleri arasındaki bir yıllık verilerden yararlanılmıştır. Araştırmadan elde edilen verilerin değerlendirilmesinde, betimsel istatistikler ve negatif binom regresyon analizi kullanılmıştır. Analiz sonuçlarına göre insan hareketliliğinin artması hasta sayısının artmasına neden olduğu gibi konutlardaki hareketliliğinde yine hasta sayısına pozitif etki yaptığı bulunmuştur.

Examining the Relationships between Number of Daily Patients and Google Community Mobility Reports with Negative Binomial Regression: The Case of Covid-19 Turkey

Keywords

Covid-19,
Number of daily patient,
Google Community Mobility Reports,
Negative binomial regression analysis.

Abstract: Due to the new type of coronavirus (Covid-19) epidemic that affects the world, social distance and reducing mobility are implemented as the most important measures. It shows that less mobility is associated with lower Covid-19 cases and patient numbers worldwide. Especially in the number of Covid-19 cases or patients in our country; A decrease was observed with partial or full closures, and an increase was observed with gradual or full normalization steps. In this study, it is aimed to reveal the relationship between Turkey Covid-19 the number of daily patients and Turkey Google community mobility types. Descriptive and relationship-seeking research was conducted using one-year data between March 11, 2020 and March 11, 2021, when the first Covid-19 patient was seen in Turkey. Descriptive statistics and negative binomial regression analysis were used to evaluate the data obtained from the study. According to the results of the analysis, it was found that the increase in human mobility caused an increase in the number of patients, as well as a positive effect on the number of patients in the mobility in the residences.

1. Giriş

Covid-19, Aralık 2019’un ortasından ilk defa Çin’de görülen ve dünyaya hızla yayılan bir salgın olarak tanımlanmıştır [1]. Türkiye’de ise ilk Covid-19 vakası 11 Mart 2020’de görüldü ve şu anda salgının neden olduğu çok sayıda hasta ve ölüm sayıları kaydedilmektedir [2]. Ayrıca Türkiye, salgını kontrol altında tutmak ve halk sağlığını korumak için

hareketliliğin azaltılması yönünde bazı önlemler uygulamaktadır. Bu nedenle Google topluluk hareket türlerinin, Türkiye’de Covid-19’un yayılması üzerindeki etkisinin incelenmesi faydalı olacaktır. Hareketliliğin hasta sayısı ile doğrudan bağlantılı olduğu düşüncesinden yola çıkılarak; Türkiye’deki Covid-19 hasta sayısı ile hareketlilik türleri arasındaki regresyon modelinin analiz edilmesi düşünülmüştür.

*İlgili yazar: sakogul@pau.edu.tr

Regresyon analizinde farklı veri setleri için farklı regresyon modelleri kullanılabilir. Arzu ve Önder (2013), çalışmalarında farklı veri setleri için kullanımı uygun regresyon yöntemlerini derlemişlerdir [3]. Literatürde sayma veri setleri için poisson ve negatif binom regresyon yöntemleri kullanılmış ve karşılaştırmalar yapılmıştır [4-6]. Kibar (2015) çalışmasında, poisson, negatif binom ve sıfır değer ağırlıklı negatif binom regresyon modellerini kullanmış ve model parametresi tahmininde negatif binom regresyonun iyi sonuç verdiğini belirlenmiştir [7].

Literatürde, güncel olarak Covid-19 virüsünden dolayı topluluk hareket raporlarının sıklıkla incelendiği belirlenmiştir. Saha vd. (2020), Hindistan'ın farklı eyaletleri için mekânsal zaman serisi değişiminin Covid-19 için Google topluluk hareketliliği üzerindeki etkisini incelemişlerdir [8]. Sulyok ve Walker (2020), Covid-19 ile topluluk hareketliliği arasında ilişki olup olmadığını incelemek için çapraz korelasyonlardan ve bayes bilgi kriterlerinden yararlanmışlardır [9]. Wang ve Yamamoto (2020), Amerika'nın Arizona eyaletinde, Google topluluk hareket türleri ile Covid-19 vakaları için bir tahmin modeli sağlamayı amaçlamışlardır [10]. Vokó ve Pitter (2020), Covid-19 salgınının akışındaki değişimin 28 Avrupa ülkesinin sosyal mesafe endeksi ile ilişkisi Google topluluk hareket türleri ile incelenmiştir [11]. Huynh (2020), Covid-19 Google topluluk hareket türlerinden yararlanarak sosyal mesafenin uygulanmasında kültürel boyutun rolünü incelemeyi amaçlamıştır [12]. Savaris vd. (2021) çalışmalarında, matematiksel bir model ile evde kalmanın Covid-19 bulaşmasını azaltmada baskın bir rol oynamadığını ortaya koymuştur [13]. Yilmazkuday (2021), çalışmasında Google topluluk hareket türlerinden yararlanmış ve günlük vaka ve ölümler ile ilişkili olduğunu ortaya koymuştur [14]. Kartal vd. (2021) çalışmalarında, gelişmekte olan bir ülke örneği için Türkiye'ye odaklanarak hareketlilik ile COVID-19 salgını arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir [15].

Bu çalışmada Türkiye Google topluluk hareket türleri ile Türkiye Covid-19 günlük hasta sayısı arasındaki ilişkilerin negatif binom regresyon ile incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda Türkiye'de Covid-19 vakasının ilk görüldüğü günden itibaren (11 Mart 2020) bir yıllık zaman diliminde Türkiye Google topluluk hareket türleri ile ilişkilendirme yapılacaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Veri seti

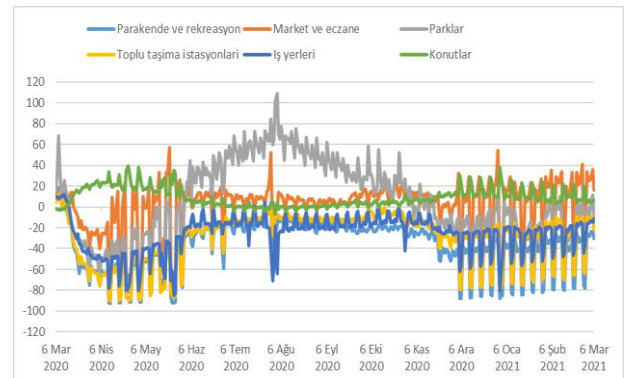
Türkiye Covid-19 günlük hasta sayılarının incelenmesi için Google topluluk hareket türlerinden yararlanılacaktır. Google tarafından açıklanan topluluk hareketlilik türleri "perakende ve rekreasyon" (Restoran, eğlence parkı, kafe, alışveriş merkezi, sinema vb.), "market ve eczane" (Market, pazar, gıda deposu, özel ürünlerin satıldığı gıda

dükkanı ve eczane vb.), "parklar" (Milli parklar, halka açık parklar, yat limanları, köpek parkları, halk plajları, plazalar vb.), "toplu taşıma istasyonları" (otobüs, metro ve tren istasyonları vb.), "iş yerleri" ve "konutlar" olarak altı kategoriye ayrılmıştır. Bunlar belirlenen başlıklar altında insanların hareket trendini göstermektedir. Günlük olarak açıklanan veriler referans değerine göre değerlendirilmektedir. Referans değeri, 3 Ocak-6 Şubat 2020 tarihleri arasındaki 5 haftalık döneme ait ortanca olarak belirlenmektedir [16]. Bu değişkenlerin yanı sıra T.C. Sağlık Bakanlığı tarafından açıklanan günlük hasta sayıları kullanılmıştır [2]. Ayrıca çalışmada Türkiye'de ilk hastanın görüldüğü 11 Mart 2020 ile 11 Mart 2021 tarihleri arasındaki bir yıllık verilerden yararlanılmıştır.

Literatür incelendiğinde Covid-19 virüsün kuluçka (inkübasyon) süresi 2 ila 14 gün arasında olup ortalama sürenin 5 gün olduğu ortaya konmuştur [2,17,18]. Bu nedenle çalışmada ilk hastanın görüldüğü 11 Mart 2020 hasta sayısına karşılık olarak 5 gün önceki 6 Mart 2020 Google topluluk hareket türleri verileri ilişkilendirilmiş olup diğer tarihlerde benzer şekilde ayarlanmıştır. Çalışmada kullanılacak olan bağımlı ve bağımsız değişkenlere ait 1 yıllık değişim grafiği Şekil 1 ve Şekil 2 de verilmiştir.



Şekil 1. 11 Mart 2020-11 Mart 2021 tarihleri arasında günlük hasta sayısı değişimindeki günlük değişim

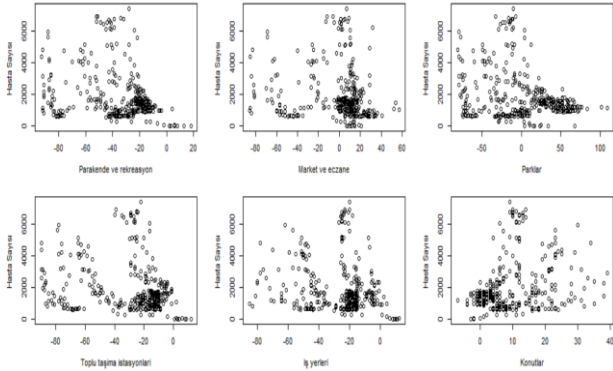


Şekil 2. 6 Mart 2020-6 Mart 2021 tarihleri arasında Türkiye Google topluluk hareket değişimindeki günlük değişim

Türkiye'de ilk koronavirus vakası 11 Mart 2020'de görülmüştür. Hasta sayısı 2020'nin Nisan ayına kadar artmış olup, uygulanan tedbirlerin etkisiyle rakamlarda ciddi düşüşler olmuştur. Belirli bir süre rakamlar yatay bir eğilim göstermiş olup uygulanan

kademeli normalleşme adımları ile hasta sayılarında artış olmuştur. İkinci bir pik dediğimiz Kasım 2020'de tekrardan kısıtlamalara gidilmiş olup hasta sayılarında önemli düşüşler gözlemlenmiştir.

Şekil 2'de görüldüğü üzere Google topluluk hareket türleri, zaman içinde artan ve azalan eğilimlere sahiptir. Ayrıca vatandaşların hareketliliğini etkileyen tedbirler doğrultusunda hareketlilik zaman içerisinde değişkenlik göstermiştir. Genel olarak tedbirlerin başında hareketliliğin azaltılması düşüncesi olduğu için Türkiye Google topluluk hareket türleri günlük hasta sayısı üzerinde etkisinin incelenmesi dikkat edilmesi gereken bir husustur. Şekil 3'de Covid-19 hasta sayısı ile Google topluluk hareket türleri arasındaki saçılım grafiği verilmiştir.



Şekil 3. Covid-19 hasta sayısı ile Google topluluk hareket türleri arasındaki saçılım grafiği

2.2. Negatif binom regresyon analizi

Sayma verisinin bir türü, bir olayın belirli bir zaman aralığında kaç kez gerçekleştiğini gösteren negatif olmayan kesikli değerler alan verilerdir. Sayma verisindeki bağımlı değişkene ait varyansın ortalamaya eşit olduğu durumlarda Poisson regresyon modeli, büyük olduğu durumlarda ise negatif binom regresyon modeli önerilmiştir [3-5]. Eğer varyans ortalamaya eşit ise eşit yayılım, büyük ise aşırı yayılım, küçük ise eksik yayılım olarak adlandırılır [19-21]. Negatif binom regresyon modelindeki katsayıların tahmini için sıklıkla en çok olabilirlik tahmini kullanılmaktadır [5].

Negatif binom modeli Poisson-Gama karışımı bir dağılıma dayanmaktadır. Negatif binom dağılımının en yaygın kullanımı μ ortalamalı $\mu + \alpha\mu^2$ varyanslı NB2 modelidir. $\alpha \geq 0$ ve $y = 0,1$ olmak üzere modelin yoğunluk fonksiyonu;

$$f(y|\mu, \alpha) = \frac{\Gamma(y + \alpha^{-1})}{\Gamma(\alpha^{-1})\Gamma(y + 1)} \left(\frac{\alpha^{-1}}{\alpha^{-1} + \mu} \right)^{\alpha^{-1}} \left(\frac{\mu}{\alpha^{-1} + \mu} \right)^y \quad (1)$$

şekindedir. Burada Γ , gamma fonksiyonu olup α da yayılım parametresidir. $\mu_i = e^{x_i\beta}$ üstel ortalama için log olabilirlik fonksiyonu

$$\ln L(\alpha\beta) = \sum_{i=1}^n \left\{ \left(\sum_{j=0}^{y_i-1} \ln(j + \alpha^{-1}) \right) - \ln y_i! - (y_i + \alpha^{-1}) \ln(1 + \alpha e^{x_i\beta}) + y_i \ln \alpha + y_i x_i' \beta \right\} \quad (2)$$

şeklinde olup NB2 modelinde α ve β parametrelerin en çok olabilirlik tahmini log olabilirlik fonksiyonunun parametrelere göre türevi sıfıra eşitlenerek bulunur [5-7].

Negatif binom regresyon modellerinin uyum iyiliğinin sınanmasında sapma istatistiği, Pearson istatistiği, olabilirlik oran testi ve Akaike Bilgi kriterleri yaygın olarak kullanılan ölçütler olup kısaca aşağıdaki şekilde yorumlanır:

- Sapma (Değer/sd) nın 1'e eşit olması eşit yayılımı gösterirken 1'den büyük olması aşırı yayılımı ve 1'in altında olması eksik yayılımı gösterir.
- Pearson Ki-Kare (Değer/sd) değeri verilerin modele uyumunu gösteren bir uyum iyiliği ölçütüdür. Bu değer 0.05'ten küçük ise, model verilere tam olarak uymaz, eğer 0.05'den büyük ise, model verilere iyi uyuyordur şeklinde yorumlanır.
- Olabilirlik oran testi, modelin boş model ile karşılaştırılmasını sağlayan testtir. Eğer testin p değeri 0.05'ten küçük ise modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu söylenebilir.
- Akaike Bilgi kriterlerinin en küçük olduğu model, mevcut modeller arasında en uygun model olarak seçilir.

İstatistiksel değerlendirme, bilgisayar ortamında IBM SPSS Statistics 25 yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Analizler için anlamlılık seviyesi $\alpha = 0.05$ kabul edilmiştir.

3. Bulgular

Çalışmada Türkiye Covid-19 günlük hasta sayıları ile Google topluluk hareket türleri arasındaki ilişkinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda 11 Mart 2020 ile 11 Mart 2021 tarihleri arasındaki bir yıllık veri seti kullanılarak bağımlı değişken (Günlük hasta sayısı) ile bağımsız değişkenler (Google topluluk hareket türleri) arasındaki regresyon modeli incelenmiştir.

Bağımlı değişken sayma sayılarından oluşmakta olup veri setinde aşırı yayılım tespit edildiği için veri seti negatif binom regresyon modeli ile modellenenektir. Öncelikle regresyon modeli uyum iyiliği ölçütleri tarafından test edilecek, daha sonrada parametre tahminlerinde bulunulacaktır. Böylece bağımlı değişken ile bağımsız değişken arasındaki regresyon modeli ortaya konmuş olacaktır.

Çalışmada Türkiye Covid-19 günlük hasta sayısı ile Google topluluk hareketlilik türleri arasındaki ilişki negatif binom regresyon ile incelenmiştir. Bağımlı değişken olarak T.C. Sağlık Bakanlığı tarafından açıklanan Covid-19 günlük hasta sayıları kullanılmıştır. Bağımsız değişkenler olarak Google topluluk hareketlilik türleri “perakende ve rekreasyon”, “market ve eczane”, “parklar”, “toplu taşıma istasyonları”, “iş yerleri” ve “konutlar” alınmıştır. Bağımlı ve bağımsız değişkenlere ait tanımlayıcı istatistikler Tablo 1 de verilmiştir.

Tablo 1. Veri setine ait tanımlayıcı istatistikler.

| | Min. | Maks. | Ort. | Std. Sapma |
|---------------------------|------|-------|---------|------------|
| Hasta Sayısı | 0 | 7381 | 1913.96 | 1540.23 |
| Perakende ve rekreasyon | -93 | 18 | -36.64 | 23.99 |
| Market ve eczane | -86 | 57 | -0.74 | 27.48 |
| Parklar | -81 | 109 | 1.97 | 42.48 |
| Toplu taşıma istasyonları | -90 | 12 | -29.43 | 24.76 |
| İş yerleri | -85 | 12 | -25.97 | 18.41 |
| Konutlar | -7 | 39 | 8.95 | 9.15 |

Çalışmada kullanılan veriler için bağımlı değişken olan hasta sayısına ait varyans, ortalamadan büyüktür. Bu nedenle aşırı yayılım olduğunu ve negatif binom regresyonu kullanımının daha uygun olduğunu söylenebilir. Negatif binom regresyon modeli için elde edilen sonuçlar Tablo 2 ve Tablo 3 de verilmiştir.

Tablo 2. Negatif binom regresyonu için uyum iyiliği ve olabilirlik oran testi sonuçları.

| | Değer | S.d. | Değer/S.d. |
|-----------------|-----------|------|-------------|
| Sapma | 401.414 | 358 | 1.121 |
| Pearson Ki-kare | 337.364 | 358 | 0.942 |
| Log Olabilirlik | -3069.980 | | |
| AIC | 6155.961 | | |
| Ki-Kare | 76.394 | | $p = 0.000$ |

Tablo 2’ye göre sapma (değer/s.d.) 1.121 olup veri setinde aşırı yayılımın olduğu söylenir. Böylece Negatif binom regresyon modeli veri setine uygulanabilir. Uyum İyiliği için Pearson Ki-Kare (değer/s.d.) değeri 0.942 olup modelin verilere iyi uyduğu söylenebilir. Ayrıca Olabilirlik oran testi sonucuna göre Ki-Kare değeri 76.394 ve $p=0.000$ olup model istatistiksel olarak anlamlıdır.

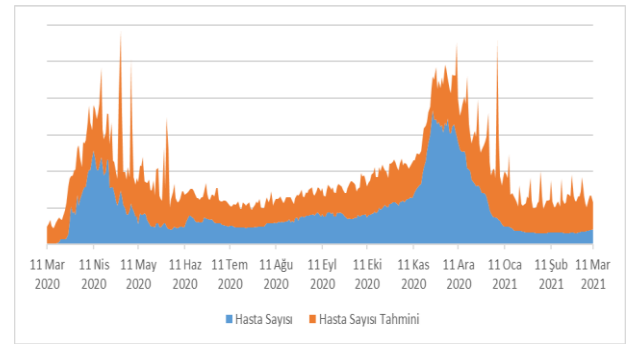
Tablo 3’te Negatif binom regresyon model parametre tahminlerinden “market ve eczane” değişkeni istatistiksel olarak anlamsız olup ($p \geq 0.05$), diğer bağımsız değişkenler istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p < 0.05$). Bu durumda Negatif binom regresyon modeli;

$$\text{hasta sayısı} = \exp(6.856 - 0.025 * \text{Perakende ve rekreasyon} + \dots + 0.123 * \text{Konutlar}) \quad (3)$$

şeklinde ifade edilir. Elde edilen model ile yapılan tahminler ve gerçek değerlere ilişkin grafik Şekil 4’te verilmiştir.

Tablo 3. Negatif binom regresyonu için parametre tahminleri

| | B | Std. Hata | Exp(B) | P- değeri |
|---------------------------|--------|-----------|---------|-----------|
| Sabit | 6.856 | 0.2598 | 949.777 | 0.000 |
| Perakende ve rekreasyon | -0.025 | 0.0091 | 0.976 | 0.006 |
| Market ve eczane | -0.002 | 0.0034 | 0.998 | 0.616 |
| Parklar | 0.010 | 0.0035 | 1.010 | 0.004 |
| Toplu taşıma istasyonları | 0.032 | 0.0081 | 1.032 | 0.000 |
| İş yerleri | 0.017 | 0.0063 | 1.018 | 0.006 |
| Konutlar | 0.123 | 0.0213 | 1.131 | 0.000 |



Şekil 4. Covid-19 hasta sayısı ile Regresyon model tahmini yığılmış alan grafiği

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışmada Türkiye Covid-19 günlük hasta sayısı ile Türkiye Google topluluk hareketlilik türleri arasındaki ilişki negatif binom regresyon ile modellenmiştir. Bu doğrultuda Türkiye’de Covid-19 vakasının ilk görüldüğü günden itibaren bir yıllık zaman diliminde Türkiye Google topluluk hareketlilik türleri ile ilişkilendirme yapılmıştır.

Covid-19 salgını, Dünya üzerinde görüldüğü ilk günden itibaren tüm ülkelerin başlıca gündem maddesi olmaya devam etmektedir. Bu doğrultuda odaklanılan en önemli noktalardan biri de insan hareketliliğinin hastalığın bulaş durumuna ne denli etkili olduğunun ortaya konmasıdır. Çalışmanın amacına yönelik yapılan analizler ile önemli sonuçlar elde edilmiştir. Regresyon modeli incelendiğinde perakende ve rekreasyon ile market ve eczane değişkenleri hasta sayısını negatif etkilemekte olup diğer değişkenler pozitif etkilemektedir. Hasta sayısına bağımsız değişkenlerin yüzdesel etkisi ($100[\text{Exp}(B)-1]$) incelendiğinde; diğer değişkenler sabitken

- Perakende ve rekreasyondaki hareketlilik bir birim arttığında hasta sayısını %2.4 azaltmakta,
- Market ve eczanedeki hareketlilik bir birim arttığında hasta sayısını %2 azaltmakta,

- Parklardaki hareketlilik bir birim arttığında hasta sayısını %1 artırmakta,
 - Toplu taşıma istasyonlarındaki hareketlilik bir birim arttığında hasta sayısını %3.2 artırmakta,
 - İş yerlerindeki hareketlilik bir birim arttığında hasta sayısını %1.8 artırmakta
 - Konutlardaki hareketlilik bir birim arttığında hasta sayısını %13.1 artırmakta,
- olduğu belirlenmiştir.

Türkiye’de ilk görülen vakadan itibaren alınan önlemler gerek sokak kısıtlamaları gerekse işyerlerindeki esnek çalışma gibi uygulamalar elde edilen sonuçları desteklediği görülmektedir. Genel olarak analiz sonuçlarına insan hareketliliğinin artması hasta sayısının artmasına neden olduğu gibi konutlardaki hareketliliğinde yine hasta sayısına pozitif etki yaptığı bulunmuştur. Bu durum Sağlık Bakanı tarafından açıklanan mutasyon geçiren virüsün daha hızlı bulaşarak ev içi bulaşın artması durumunu desteklediğini göstermektedir [22].

Dünya genelinde mutasyonlarla birlikte etkisini devam ettiren Covid-19 salgını için yapılan çalışmada Covid-19 hasta sayısının değişimi için insan hareketliliği ile ilgili tatminkâr sonuçlar belirlenmiştir. Bu çalışma Google topluluk hareket raporları ile negatif binom analizi literatürüne katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Ayrıca hasta sayısını arttırdığı belirlenen insan hareketliliği değişkenleri ile ilgili alınacak önlemler salgının kontrol altında tutulmasını ve geleceğe daha umutla bakılmasını sağlayacaktır.

Çalışmada bazı sınırlamalar mevcuttur. Öncelikle sadece Türkiye çerçevesinde konu ele alınmıştır. T.C. Sağlık Bakanlığı tarafından açıklanan günlük hasta sayıları verileri ve Google tarafından açıklanan topluluk hareketlilik türlerinden yararlanılmıştır. Ayrıca çalışma da 11.03.2020-11.03.2021 tarihleri arasındaki veriler kullanılmıştır.

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] World Health Organization, Coronavirus disease (COVID-19).2020. <https://www.who.int/emergencies/diseases/new-covid-19>. (Erişim Tarihi: 15.03.2021).
- [2] T.C. Sağlık Bakanlığı, COVID-19 Bilgilendirme Platformu, 2020. <https://covid19.saglik.gov.tr/> (Erişim Tarihi: 15.03.2021).

- [3] Banica, Arzu, A.R.I., Onder, H., 2013. Farklı veri yapılarında kullanılacak regresyon yöntemleri. Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi, 28(3), 168-174.
- [4] Durmuş, A., Yeşilova, A., Çelik, E., Kara, R., 2018. Dönemeç Deltası’ndaki Kuş Populasyonları Üzerine Poisson ve Negatif Binom Regresyon Modelinin Uygulanması. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 28(1), 78-85.
- [5] Güneri, Ö.İ., Durmuş, B., 2020. Aşırı ya da Eksik Yayılım Durumunda Poisson ve Negatif Binom Regresyon Modellerinin Karşılaştırılması. Uluslararası Doğu Anadolu Fen Mühendislik ve Tasarım Dergisi, 2(1), 48-66.
- [6] Yeşilova, A., Yılmaz, A., Kaki, B., 2006. Norduz erkek kuzularının bazı kesikli üreme davranış özelliklerinin analizinde doğrusal olmayan regresyon modellerin kullanılması. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 16(2), 87-92.
- [7] Kibar, F.T., 2015. Türkiye’de kamyon kazaları ile trafik ve karayolu geometrik özellikleri arasındaki ilişkinin istatistiksel ve yapay sinir ağları yöntemleri ile modellenmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 154s, Trabzon.
- [8] Saha, J., Barman, B., Chouhan, P., 2020. Lockdown for COVID-19 and its impact on community mobility in India: An analysis of the COVID-19 Community Mobility Reports, 2020. Children and youth services review, 116, 105160.
- [9] Sulyok, M. and Walker, M., 2020. Community movement and COVID-19: a global study using Google’s Community Mobility Reports. Epidemiology & Infection, 148.
- [10] Wang, H., Yamamoto, N., 2020. Using a partial differential equation with Google Mobility data to predict COVID-19 in Arizona. Mathematical Biosciences and Engineering, 17(5).
- [11] Vokó, Z., Pitter, J.G., 2020. The effect of social distance measures on COVID-19 epidemics in Europe: an interrupted time series analysis. GeroScience, 42(4), 1075-1082.
- [12] Huynh, T.L.D., 2020. Does culture matter social distancing under the COVID-19 pandemic?. Safety Science, 130, 104872.
- [13] Savaris, R.F., Pumi, G., Dalzochio, J. and Kunst, R., 2021. Stay-at-home policy is a case of exception fallacy: an internet-based ecological study. Scientific reports, 11(1), 1-13.
- [14] Yilmazkuday, H., 2021. Stay-at-home works to fight against COVID-19: international evidence from Google mobility data. Journal of Human Behavior in the Social Environment, 31(1-4), 210-220.

- [15] Kartal, M.T., Depren, ., Depren, S.K., 2021. The relationship between mobility and COVID-19 pandemic: Daily evidence from an emerging country by causality analysis. *Transportation Research Interdisciplinary Perspectives*, 10, 100366.
- [16] COVID-19 Topluluk Hareket Raporları, 2020. <https://www.google.com.tr/covid19/mobility/> (Erişim Tarihi: 15.03.2021).
- [17] Lauer, S.A., Grantz, K.H., Bi, Q., Jones, F.K., Zheng, Q., Meredith, H.R., Azman, A.S., Reich, N.G., Lessler, J., 2020. The incubation period of coronavirus disease 2019 (COVID-19) from publicly reported confirmed cases: estimation and application. *Annals of internal medicine*, 172(9), 577-582.
- [18] Vikipedi, zgr ansiklopedi. COVID-19 pandemisi, 2020. https://tr.wikipedia.org/wiki/COVID-19_pandemisi, (Erişim Tarihi: 15.03.2021).
- [19] Miaou, S.P., Hu, P.S., Wright, T., Rathi, A.K., Davis S.C., 1992. Relationship between truck accidents and highway geometric design: a Poisson regression approach. *Transportation Research Record*, 1376.
- [20] Knuiman, M.W., Council, F.M., Reinfurt, D.W., 1993. Association of median width and highway accident rates (with discussion and closure). *Transportation Research Record*, 1401:70-82.
- [21] Hadi, M.A., Aruldas, J., Chow, L.F., Wattleworth, J.A., 1995. Estimating safety effects of cross-section design for various highway types using negative binomial regression. *Transportation Research Record*, 1500, 169.
- [22] Twitter (@drfahrettinkoca),2021. <https://twitter.com/drfahrettinkoca/status/1341450917430906882>, (Erişim Tarihi: 15.03.2021).

2-((2-Hidroksibenziliden)amino)-4-Nitrofenol Schiff Bazının Teorik Olarak İncelenmesi ve Bazı Quantum Kimyasal Parametrelerinin Hesaplanması

Halil BERBER*¹, Ülkü Dilek UYSAL¹

¹Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 26470, Eskişehir, Türkiye

(Alınış / Received: 08.07.2021, Kabul / Accepted: 04.11.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Konformasyon analizi,
Schiff bazı,
Tautomerizm,
H-bağı,
NBO,
DFT

Özet: 2-((2-Hidroksibenziliden)amino)-4-nitrofenol Schiff bazı bileşiğinin konformasyon analizi; DFT yönteminde, B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile yapılmış ve bileşiğin *cis* ve *trans* izomerlerinin konformasyonları teorik olarak hesaplanarak en kararlı konformasyonlar belirlenmiştir. Toplam enerjileri ve dihedral açıları hesaplanarak *keto* ve *enol* formlarının tautomer kararlılıkları belirlenmiştir. *Enol* tautomer formundaki molekülün *keto* tautomer formuna dönmesi sürecindeki enerji değişimleri yorumlanmıştır. Bileşiğin kararlı konformasyonu ile IR, ¹H ve ¹³C NMR, UV-Vis., dipol moment, H-bağları, atomik yükleri (NBO), HOMO, LUMO ve bant aralığı enerjileri (E_{GAP}), moleküler elektrostatik potansiyel şekli (MEP) ve çözücü erişilebilir yüzey alanı (SASA) hesaplamaları yapılmıştır. Molekülün optik ve metalik iletkenlik gibi elektronik özelliklere sahip aday molekül olduğu düşünülmektedir. SASA şeklinden molekülün polar ve polar protik çözücülerle güçlü etkileşim merkezlerinin olduğu ve biyolojik sistemler için de aktif merkezler içerdiği düşünülmektedir.

The Conformation Analysis and Certain Theoretical Calculations of 2-((2-hydroxybenzylidene)amino)-4-nitrophenol

Keywords

Conformation analysis,
Schiff base,
Tautomerism,
H-bond,
NBO,
DFT

Abstract: A conformation analysis of Schiff base compound 2-((2-hydroxybenzylidene)amino)-4-nitrophenol was done by DFT (B3LYP method and 6-311G++(d,p) basis set) method and possible *cis* and *trans* conformations were also calculated theoretically. Then the most stable conformation was determined. By calculating total energies and dihedral angles, the tautomer stabilities of *keto* and *enol* forms of the molecules were determined. The energy changes during conversion of the molecule in the form of an *enol* tautomer, to the *keto* form has been interpreted. The IR, ¹H, ¹³C NMR and UV-Vis. spectra, dipole moment, H-bond, natural bond orbital (NBO), HOMO, LUMO and band gap energy (E_{GAP}), solvent accessibility surface (SASA) and molecular electrostatic potentials values (MEP) were calculated for the most stable conformation of the molecule. From its SASA shape, the molecule is thought to have strong interaction centers with polar and polar protic solvents and to contain active centers for biological systems. The molecule is thought to be a candidate molecule with electronic properties such as optical and metallic conductivity.

1. Giriş

Schiff bazları gibi küçük organik moleküller kolay ve düşük maliyetle sentezlenebilmeleri nedeniyle uzunca yıllardır büyük ilgi çekmektedir. Çözücülerle etkileşim kapasitesi ve farklı yük taşımaları onların optoelektronik uygulamalarına olanak sağlar [1-3]. Bu moleküller; diodlar, fotovoltaikler, laserler, mikroelektronikler, transistörler ve dedektörler gibi fonksiyonel optoelektroniklerin dizaynında büyük rol alır [4]. Bu küçük moleküllerin moleküller arası

etkileşimlerini arttırmak için çeşitli heteroatomların bağlanmasıyla elektron delokalizasyonu ve yüksek yük taşıma kapasitesi kolaylıkla artırılabilir. Literatürde Schiff bazları ve komplekslerinin kemosensör [5], katalitik [6], solvatokromik [7], boyar madde [8] olarak kullanımlarına ve sıvı kristal özellikleri [9] nedeniyle de birçok alanda kullanımlarına yönelik çalışmalar mevcuttur. Ayrıca Schiff bazları biyolojik aktivite çalışmalarında da kullanılmaktadır [10-12]. Ancak aktivite mekanizması tam olarak aydınlatılmadığından Schiff bazı ile ilgili

*İlgili yazar: hlberber@eskisehir.edu.tr

yapı-aktivite çalışmaları son yıllarda ağırlık kazanmıştır [13-17].

Bu makale kapsamında çalışılan 2-((2-hidroksibenziliden)amino)-4-nitrofenol (8S5) Schiff bazı bir azometin bağı, bir süstitüe -NO₂ grubu ve iki süstitüe -OH grubu içermektedir. Söz konusu ligant ilk kez Argauer ve arkadaşları tarafından metal şelatlarının floresans çalışmalarında kullanılmak üzere sentezlenmiştir [18]. Literatürde 8S5 ligandının Vanadyum (IV) ile oluşturduğu Schiff bazlarının sentez, spektroskopi, elektrokimya ve termal uygulamalarına [19], Fe³⁺, Mn²⁺ ve Ru²⁺ iyonları ile ekstraksiyonuna dayalı spektrofotometrik tayinlerine [20-22] ve antimikrobiyal aktivitesinin araştırılmasına [23] yönelik çalışmalar mevcuttur. Ancak literatürde 8S5 kodlu Schiff bazına ait herhangi bir teorik çalışmaya rastlanamamıştır.

Grubumuz tarafından bu çalışmada kullanılan Schiff bazı ve ilgili bir seri Schiff bazı daha önceki çalışmalarımızda sentezlenmiş, deneysel ve teorik çalışmalardan oluşan çeşitli çıktılarla literatüre katkı sağlanmıştır [13-17, 24-27]. Bu çalışmada, 2-((2-hidroksibenziliden)amino)-4-nitrofenol (8S5) Schiff bazının en kararlı *cis* ve *trans* izomerlerinin konformasyonları (Tablo 1) teorik hesaplamalarla belirlenerek olası en kararlı konformasyonlar belirlenmiştir. Toplam enerjileri ve dihedral açıları hesaplanarak *keto* ve *enol* tautomer formlarının tautomer kararlılıkları belirlenmiştir.

Molekülün *enol* formundaki (8S5_m1_1_E) H17 ve H18'in *keto* formuna (8S5_m1_1_K1 ve 8S5_m1_1_K2) dönüşümünde N8'e bağlanması sürecinde bağ uzunluğu ile enerji değişimine ait konformasyon incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Teorik hesaplamalarda; CS ChemBioDraw Ultra 16.0.1.4, Microsoft Windows [28], Gaussian09 [29] ve GaussView 5.0.9 [30] programları kullanılmıştır. Tüm hesaplamalar DFT yönteminde, B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel setleri kullanılarak yapılmıştır. Optimizasyon, scan konformasyon (Scanning Potential Energy Surfaces) ve NBO (Natural Bond Orbital) hesaplamaları vakumda yapılmıştır. NMR hesaplamaları DMSO'da yapılmıştır. Uyarma enerjileri (UV-Vis.); aseton (AS), asetonitril (ASCN), kloroform (CHCl₃), diklorometan (DCM), N,N-dimetilformamit (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), etil alkol (ETOH), metil alkol (METOH) ve vakum (V) fazlarında yapılmıştır.

3. Bulgular

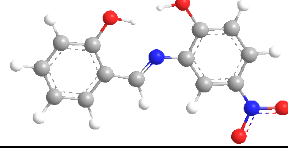
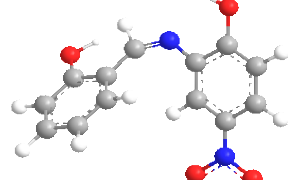
3.1. Cis-Trans izomerliği analizi

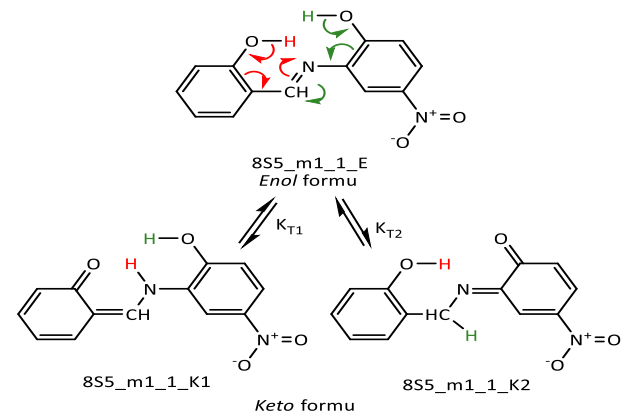
Konformasyon analizi için; ChemDraw programında çizilen *cis* ve *trans* izomer bileşiklerinin

geometrilerine ait enerjileri Chem3D programında MM2 ile minimize edilerek belirlenmiştir. Ayrıca moleküllerin *cis* ve *trans* izomerlerinin konformasyonları; MarvinSketch 19.27.0 programında [31] konformasyon hesaplaması ile belirlenmiştir. Bu konformasyonlar tekrar Chem3D programında MM2 ile minimize edilerek enerjileri belirlenmiştir. Bu çalışmalar sonunda en kararlı *trans* izomeri (8S5_m1_1) ve en kararlı *cis* izomeri (8S5_m50_50) konformasyonları belirlenmiştir (Ek A-D) ve Tablo 1'de verilmiştir.

8S5_m1_1 kararlı *trans* izomere ait konformasyonu kullanılarak olası tautomer formları çizilmiştir. Çizilen *enol* tautomer formu 8S5_m1_1_E, *keto* tautomer formları ise 8S5_m1_K1 ve 8S5_m1_K2 olarak isimlendirilmiştir (Şekil 1). *Keto* tautomer formları da Chem3D programında MM2 ile minimize edilmiş ve enerjisi hesaplanmıştır (Ek D).

Tablo 1. Schiff bazının en kararlı *cis* ve *trans* izomerleri

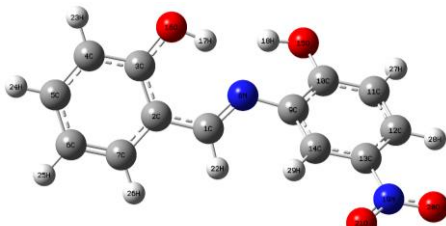
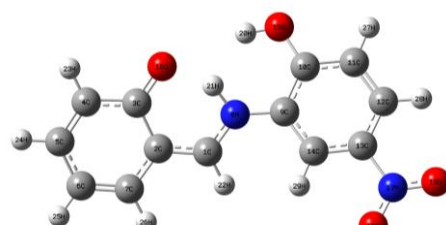
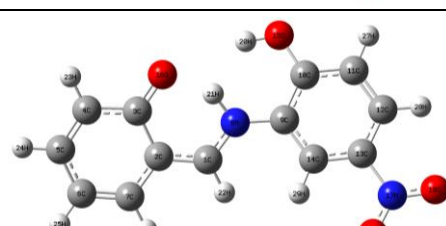
| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
|  | 8S5_m1_1 <i>Trans</i> Konformasyon Toplam Enerji: 1,869 kcal/mol |
|  | 8S5_m50_50 <i>Cis</i> Konformasyon Toplam Enerji: 20,7601 kcal/mol |



Şekil 1. Çalışılan bileşiğin *enol* ve *keto* tautomer formları. (E: Enol formu, K1: Olası tautomer formu, K2: Olası tautomer formu)

Belirlenen *enol* (8S5_m1_1_E) ve *keto* (8S5_m1_1_K1 ve 8S5_m1_1_K2) tautomer formu bileşiklerinin optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin scan konformasyon hesaplamaları yapılarak kararlı konformasyonları tekrar araştırılmıştır. Yapılan tüm konformasyon hesaplamaları sonunda 3_8S5_m1_1_E_opt (Ek E), 2_8S5_m1_1_K1_opt (Ek F) ve 1_8S5_m1_1_K2_opt (Ek G) en kararlı konformasyonlar olarak belirlenmiştir (Tablo 2). Hesaplamalarda bu konformasyonlar kullanılmıştır.

Tablo 2. Schiff bazı bileşiğin *enol* ve *keto* formlarının konformasyon hesaplamaları

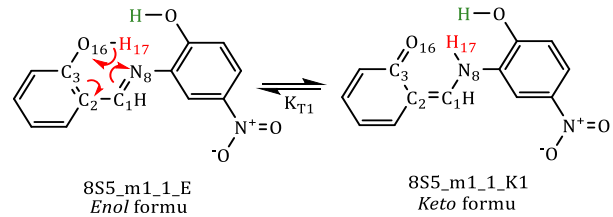
| Molekül | Dihedral açı (Å) | Enerji (kcal/mol) | Konformasyon |
|-------------------|------------------|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 3_8S5_m1_1_E_opt | 3C-2C-1C-8N | -4,2 |  |
| | 9C-10C-15O-18H | 0,7 | |
| | 2C-3C-16O-17H | -1,2 | |
| 2_8S5_m1_1_K1_opt | 22H-1C-8N-21H | -180 |  |
| | 9C-10C-15O-20H | -6 | |
| | | -572255,530 | |
| 1_8S5_m1_1_K2_opt | 21H-1C-8N-9C | 58 |  |
| | 2C-3C-16O-20H | 24 | |
| | | -572255,530 | |

3.2. Keto-enol tautomerlik analizi

Moleküllerin olası tautomer formlarının bilinmesi, reaksiyonların ve spektroskopik analizlerin sonuçlarının anlaşılabilirliği açısından önemlidir. Molekülünün (3_8S5_m1_1_E_freq) ve olası tautomer formlarının (3_8S5_m1_1_K1 ve 3_8S5_m1_1_K2) vakum ve çözücü fazında yapılan hesaplama sonuçları Tablo 3'de verilmiştir.

K_{T1} tautomeri, *enol* formu (3_8S5_m1_1_E_freq) ile K1 *keto* formu (3_8S5_m1_1_K1) arasındaki tautomer denge değerlerini göstermektedir. K_{T2} tautomeri ise, *enol* formu (3_8S5_m1_1_E_freq) ile K2 *keto* formu (3_8S5_m1_1_K2) arasındaki tautomer denge değerlerini göstermektedir.

Molekülün *enol* formundaki (8S5_m1_1_E) H17'nin *keto* formuna (8S5_m1_1_K1) dönüşümünde N8'e bağlanması (proton göçü) ile ilgili enerji değişimi scan hesaplaması ile belirlenmiştir (Şekil 2). Dönüşüm esnasındaki bağ uzunlukları ve toplam enerjileri Tablo 4'de verilmiştir. Bu dönüşüm esnasında elde edilen scan grafiği Şekil 3'de verilmiştir (8scan_8S5_m1_1_E_Scan_O16H17).



Şekil 2. Schiff bazı bileşiğindeki H17'nin K_{T1} tautomerlik dönüşümünde kayması

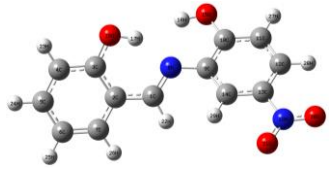
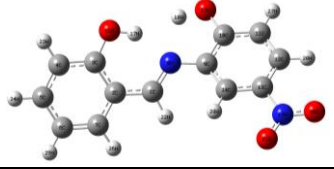
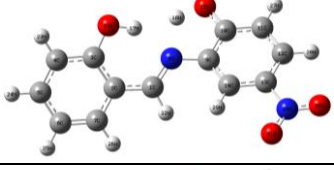
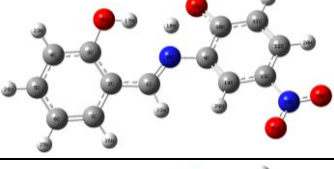
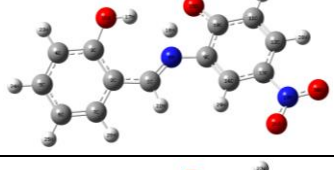
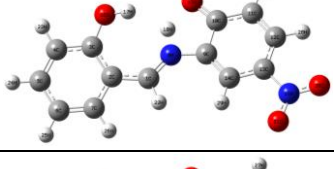
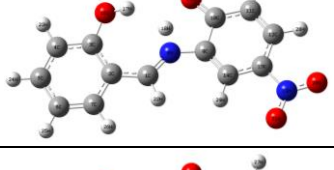
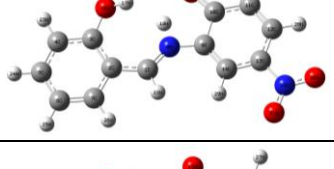
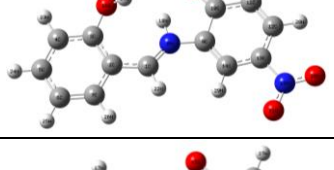
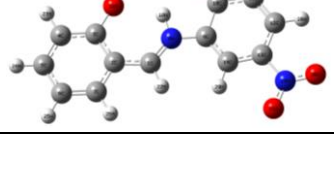
Tablo 3. Schiff bazı tautomerlerinin farklı çözücülerdeki enerjileri

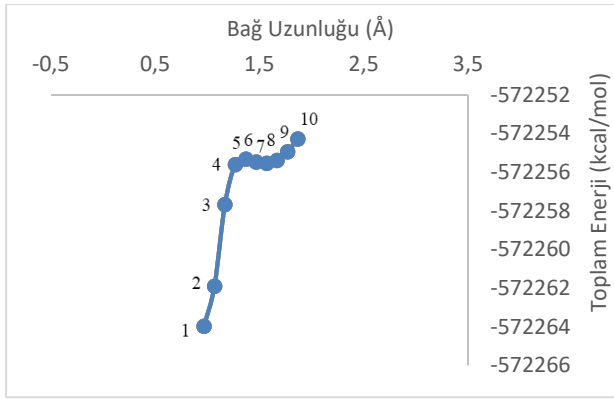
| Molekül | | Molekül | | Tautomer | | Tautomer | |
|-------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|------------------|-----------------------|--------------------------|
| 3_8S5_m1_1_E_freq | 2_8S5_m1_1_K1_freq | 1_8S5_m1_1_K2_freq | E \rightleftharpoons K1 | E \rightleftharpoons K2 | | | |
| Çözücü | SETFE (kcal/mol) | Çözücü | SETFE (kcal/mol) | Çözücü | SETFE (kcal/mol) | K_{T1}^* (kcal/mol) | K_{T2}^{**} (kcal/mol) |
| AS | -572167,233 | AS | -572160,946 | AS | -572131,098 | 6,287 | 36,135 |
| ASCN | -572167,558 | ASCN | -572161,245 | ASCN | -572131,416 | 6,313 | 36,142 |
| CHCl ₃ | -572165,129 | CHCl ₃ | -572158,735 | CHCl ₃ | -572128,751 | 6,394 | 36,378 |
| DCM | -572166,366 | DCM | -572160,059 | DCM | -572130,159 | 6,307 | 36,207 |
| DMF | -572165,659 | DMF | -572159,307 | DMF | -572129,355 | 6,352 | 36,304 |
| DMSO | -572167,667 | DMSO | -572161,343 | DMSO | -572131,519 | 6,324 | 36,148 |
| ETOH | -572167,366 | ETOH | -572161,066 | ETOH | -572131,229 | 6,300 | 36,138 |
| V | -572157,321 | V | -572150,221 | V | -572119,648 | 7,100 | 37,673 |
| METOH | -572167,516 | METOH | -572161,206 | METOH | -572131,375 | 6,310 | 36,140 |

Tablo 4. Schiff bazı bileşiğinin K_{T1} tautomerlik dönüşümde değişen bazı parametreler ve değerleri

| Scan Geometri No | Toplam enerji (kcal/mol) | Molekülün değişen bağ uzunlukları (Å) | | | | | | Scan geometri |
|------------------|--------------------------|---------------------------------------|--------|-------|-------|-------|--------|---------------|
| | | O16-H17 | C3-O16 | C3-C2 | C2-C1 | C1-N8 | N8-H17 | |
| 1 | -572263,960 | 0,97 | 1,35 | 1,42 | 1,45 | 1,29 | 1,83 | |
| 2 | -572261,889 | 1,07 | 1,34 | 1,42 | 1,44 | 1,30 | 1,62 | |
| 3 | -572257,671 | 1,17 | 1,32 | 1,43 | 1,43 | 1,31 | 1,39 | |
| 4 | -572255,596 | 1,27 | 1,30 | 1,45 | 1,42 | 1,35 | 1,22 | |
| 5 | -572255,309 | 1,37 | 1,29 | 1,45 | 1,41 | 1,32 | 1,14 | |
| 6 | -572255,456 | 1,47 | 1,28 | 1,468 | 1,40 | 1,33 | 1,09 | |
| 7 | -572255,523 | 1,57 | 1,27 | 1,47 | 1,40 | 1,33 | 1,06 | |
| 8 | -572255,375 | 1,67 | 1,27 | 1,47 | 1,39 | 1,34 | 1,05 | |
| 9 | -572254,930 | 1,77 | 1,26 | 1,47 | 1,39 | 1,34 | 1,03 | |
| 10 | -572254,263 | 1,88 | 1,26 | 1,48 | 1,39 | 1,34 | 1,03 | |

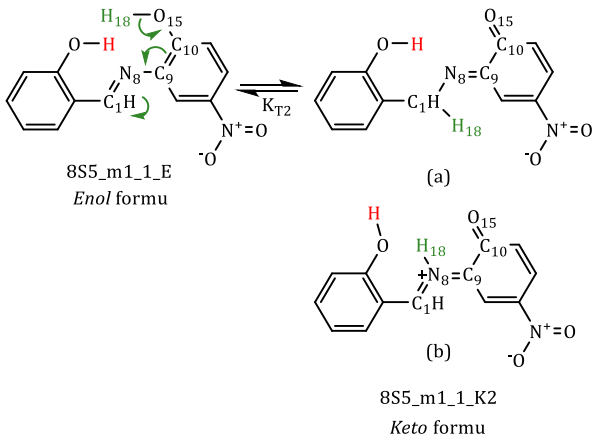
Tablo 5. Schiff bazı bileşiğinin K_{T2} tautomerlik dönüşümde değişen bazı parametreler ve değerleri

| Scan Geometri No | Toplam enerji (kcal/mol) | Molekülün değişen bağ uzunlukları (Å) | | | | | | | Scan geometri |
|------------------|--------------------------|---------------------------------------|---------|--------|-------|-------|--------|--------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| | | H18-O15 | O15-C10 | C10-C9 | C9-N8 | N8-C1 | C1-H18 | N8-H18 | |
| 1 | -572264,067 | 0,97 | 1,35 | 1,42 | 1,41 | 1,29 | - | 2,19 |  |
| 2 | -572259,499 | 1,07 | 1,35 | 1,42 | 1,41 | 1,29 | - | 2,07 |  |
| 3 | -572250,287 | 1,17 | 1,34 | 1,42 | 1,41 | 1,30 | - | 1,83 |  |
| 4 | -572242,893 | 1,72 | 1,31 | 1,43 | 1,40 | 1,30 | - | 1,38 |  |
| 5 | -572240,841 | 1,37 | 1,29 | 1,45 | 1,40 | 1,30 | - | 1,21 |  |
| 6 | -572241,009 | 1,47 | 1,28 | 1,45 | 1,39 | 1,30 | - | 1,29 |  |
| 7 | -572241,703 | 1,57 | 1,27 | 1,46 | 1,39 | 1,30 | - | 1,09 |  |
| 8 | -572242,351 | 1,67 | 1,26 | 1,46 | 1,39 | 1,30 | - | 1,07 |  |
| 9 | -572242,819 | 1,77 | 1,26 | 1,46 | 1,39 | 1,30 | - | 1,05 |  |
| 10 | -572248,837 | 1,87 | 1,25 | 1,46 | 1,39 | 1,31 | - | 1,05 |  |

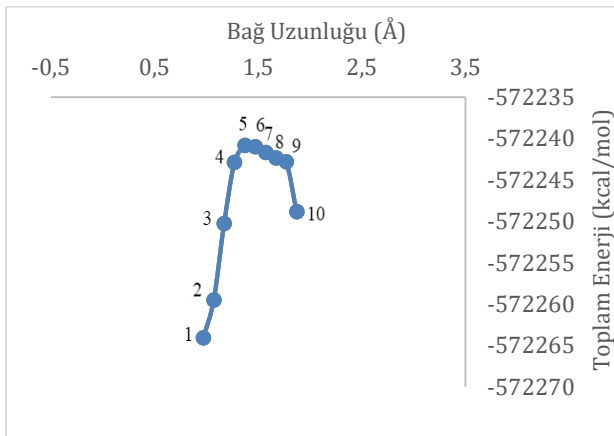


Şekil 3 Schiff bazı bileşiğinin K_{T1} tautomerlik dönüşümünde O16-H17 bağ uzunluğu-toplam enerji ilişkisi

Molekülün *enol* formundaki (8S5_m1_1_E) H18'nin *keto* formuna (8S5_m1_1_K2) dönüşümünde N8'e bağlanması ile ilgili enerji değişimi de scan hesaplaması ile belirlenmiştir (Şekil 4). Dönüşüm esnasındaki bağ uzunluğu ve toplam enerjileri Tablo 5'de verilmiştir. Bu dönüşüm esnasında elde edilen scan grafiği de Şekil 5'de verilmiştir (9scan_8S5_m1_1_E_Scan_O15H18).



Şekil 4. Schiff bazı bileşiğindeki H18'nin K_{T2} tautomerlik dönüşümünde kayması (a) beklenen H18 kayması, (b) gözlenen H18 kayması



Şekil 5 Schiff bazı bileşiğinin K_{T2} tautomerlik dönüşümünde H18- N8 bağ uzunluğu ve toplam enerji ilişkisi

Tautomer hesaplaması ile belirlenen kararlı enol formu (3_8S5_m1_1_E_freq) diğer hesaplamalarda da

kullanılmıştır (UV-Vis., NBO, NMR, HOMO-LUMO, MEP ve SASA).

B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile vakumda frekans hesaplamasındaki geometriden belirlenen H-bağı değerleri Tablo 6'da verilmiştir. Molekül içi H-bağının molekülün kararlılığına etkisi büyüktür. Bu kararlılık *enol* ve *keto* formlarındaki tautomer dengesinde de görülmektedir (Tablo 6). *Enol* formunda iki güçlü H-bağı (1,800 (H17...N8) ve 2,192 (H18...N8)) ve *keto* formlarında ise bir güçlü H-bağı (K1:1,544 (H21...O16) ve K2: 1,943 (H20.....N8)) gözlenmiştir.

Tablo 6. Schiff bazı bileşiğinin tautomerlik dönüşümündeki hidrojen bağı analizi

| Bağ uzunluğu (Å) | H17...N8 | H18...N8 | H17...O15 | H18...O16 |
|------------------|------------|-------------|-----------|-----------|
| 3_8S5_m1_1_E | 1,800 | 2,192 | 3,294 | 3,231 |
| Bağ uzunluğu (Å) | H21...O16 | H21..O15 | H20..O16 | H20..N8 |
| 2_8S5_m1_1_K1 | 1,544 | 2,624 | 2,726 | 2,373 |
| Bağ uzunluğu (Å) | H20.....N8 | H20.....O15 | | |
| 1_8S5_m1_1_K2 | 1,943 | 3,062 | | |

3.4. NBO analizi

Moleküldeki (3_8S5_m1_1_E) elektronca zengin ve elektronca yoksun merkezler atomik yüklerin hesaplanması ile belirlenmektedir. Elektronca zengin ya da yoksun atom ve merkezlerin bilinmesi reaksiyonlarda elektrofillerin veya nükleofillerin atak yapacağı merkezi bilmemize ve reaksiyon mekanizmasını anlamamıza yardımcı olmaktadır. Atomik yüklerin bilinmesinin bir diğer avantajı çözücü-çözünen arasındaki etkileşimi, molekül içi veya moleküller arası H-bağını tahmin etmemize olanak sağlamaktadır. Diğer taraftan bu sayede bazik ve asidik atomları da tahmin edilebilmektedir. Molekülün biyolojik aktif bir özelliğinin olması durumunda aktivitenin hangi atom veya fonksiyonel gruptan olacağı tahmin edilebilmektedir. Molekülün,

kompleks reaksiyonlarda ligant olarak kullanılması durumunda ise koordine kovalent bağın hangi atomlar arasında olacağı anlaşılabilir. NBO hesaplaması kararlı *enol* formu için B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile vakumda Gaussian NBO Version 3.1 ile yapılmıştır. Hesaplanan yükler Tablo 7'de verilmiştir. Bileşiğin, elektrofiller, elektrofilik merkezler ve asitler (protik veya Lewis) ile etkinleşecek elektronca en zengin (nükleofilik) merkezleri O16 (-0,675), O15 (-0,651) ve N8 (-0,574) atomlarıdır. Bileşiğin nükleofiller, nükleofilik merkezler ve bazlar (hidroksi veya Lewis) ile etkinleşecek elektronca en zayıf (elektrofilik) merkezleri H17 (0,500) ve H18 (0,487) atomlarıdır.

Tablo 7. Schiff bazı bileşiğinin doğal atomik yükleri (NBO)

| Atom no | Doğal yük* | Atom no | Doğal yük* |
|---------|------------|---------|------------|
| C1 | 0,178 | O16 | -0,675 |
| C2 | -0,198 | H17 | 0,500 |
| C3 | 0,380 | H18 | 0,487 |
| C4 | -0,254 | N19 | 0,484 |
| C5 | -0,148 | O20 | -0,384 |
| C6 | -0,240 | O21 | -0,393 |
| C7 | -0,139 | H22 | 0,173 |
| N8 | -0,574 | H23 | 0,223 |
| C9 | 0,081 | H24 | 0,210 |
| C10 | 0,354 | H25 | 0,212 |
| C11 | -0,240 | H26 | 0,207 |
| C12 | -0,167 | H27 | 0,228 |
| C13 | 0,051 | H28 | 0,244 |
| C14 | -0,194 | H29 | 0,244 |
| O15 | -0,651 | | |

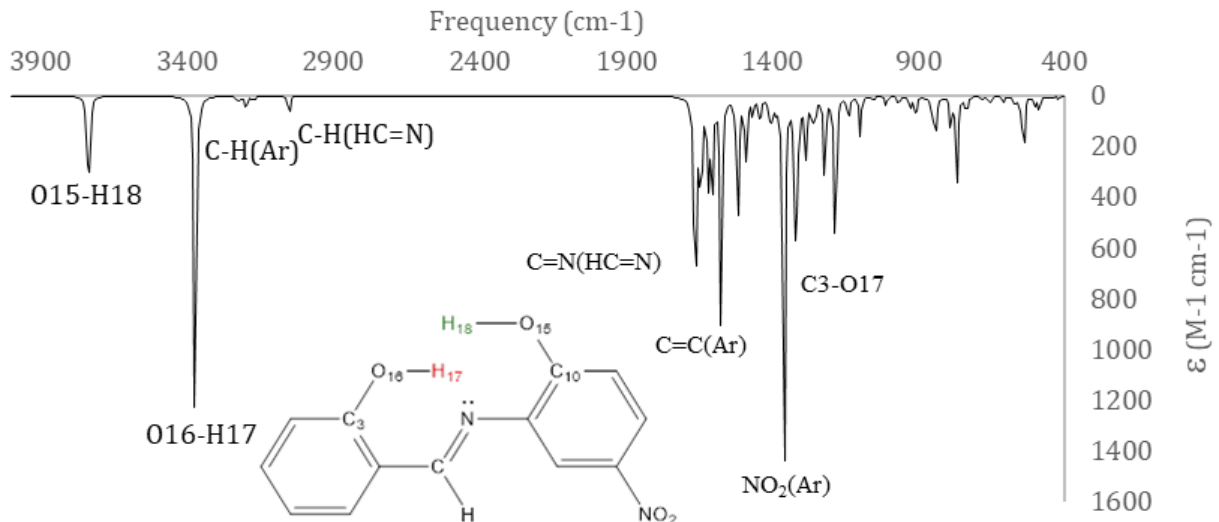
* Negatif yük değerleri elektronca zengin, pozitif yük değerleri ise elektronca yoksun olduğu anlamına gelmektedir.

3.5. IR spektrum analizi

Molekülün teorik olarak IR spektrumunun çizdirilmesi ve frekans değerlerinin bilinmesi, moleküldeki fonksiyonel grupları açıklamak için önemlidir. Özellikle deneysel IR spektrumunda açıklanamayan bazı piklerin, teorik olarak molekülün geometrisinde değişiklikler yapılarak hesaplama ile açıklanabilmektedir. Ayrıca teorik hesaplama ile belirlenen IR frekans değerlerinden, deneysel ortamdaki molekülün geometrisi veya geometrileri tahmin edilebilmektedir. Molekülün (3_8S5_m1_1_E) B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile yapılan frekans hesaplaması sonucunda elde edilen ve Excel programında çizdirilen IR grafiği Şekil 6'da ve seçilmiş titreşim frekans değerleri ise Tablo 8'da verilmiştir. Bileşiğin sentezlendiğini kanıtlayan en belirgin fonksiyonel grup HC=N grubudur ve literatürde gözlenmesi gereken frekans değerinde hesaplandığı gözlemlendi (1642,30 cm⁻¹). Bileşiğin varlığını kanıtlayan diğer pikler ise literatür değerlerine uygun hesaplandığı gözlemlendi.

3.6. NMR spektrum analizi

Teorik NMR ile hesaplanan kimyasal kayma değerlerinin önceden bilinmesi, deneysel NMR kimyasal kayma değerlerini açıklamakta yardımcı olmaktadır. Ayrıca deneysel olarak açıklanamayan bazı kimyasal kayma değerleri teorik hesaplama ile açıklanabilmektedir. Molekülün (3_8S5_m1_1_E) B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile yapılan NMR (DMSO) hesaplaması sonucunda elde edilen kimyasal kayma (ppm) değerleri Tablo 9'da verilmiştir. NMR spektroskopisinde bileşiğin sentezlendiğini kanıtlayan en belirgin kimyasal kayma değeri HC=N grubundaki kimyasal kayma değeridir ve literatürde gözlenmesi gereken ppm değerinde hesaplandığı gözlemlendi (22H:8,970 ve 1C:172,920 ppm). Bileşiğin varlığını kanıtlayan diğer kimyasal kayma değerleri ise literatür değerlerine uygun hesaplandığı gözlemlendi.



Şekil 6. Schiff bazı bileşiğinin teorik IR spektrumu

Tablo 8. Schiff bazı bileşiğinin seçilmiş teorik IR spektrum verileri ($\nu \text{ cm}^{-1}$)

| O15-H18 | O16-H17 | C-H(Ar) | C-H (HC=N) | HC=N | C=C(Ar) | Ar-NO ₂ (C13-N19) | Ar-OH (C3-O16) | Ar-OH (C10-O15) |
|---------|---------|---------|---------------|---------|---------|---------------------------------|-------------------|--------------------|
| | | 3277,00 | | | 1618,33 | | | |
| | | 3217,97 | | | 1604,47 | | | |
| | | 3201,33 | | | 1573,61 | | | |
| 3736,98 | 3371,90 | 3200,91 | 3051,94 | 1642,30 | 1525,71 | 1359,53 | 1319,13 | 1310,89 |
| | | 3194,28 | | | 1514,76 | | | |
| | | 3175,11 | | | 1489,13 | | | |
| | | 3164,28 | | | 1464,44 | | | |

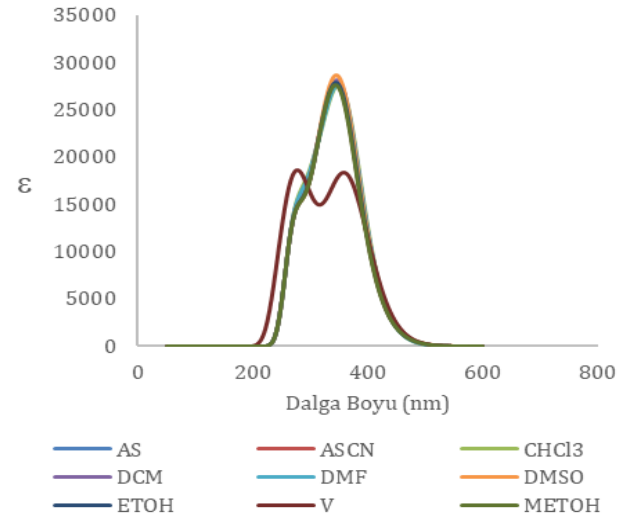
Tablo 9. Çalışılan molekülün ¹³C ve ¹H NMR kimyasal kayma değerleri

| Atom no | Kimyasal kayma (ppm) |
|---------|----------------------|
| 1C | 172,920 |
| 3C | 169,132 |
| 10C | 164,465 |
| 13C | 149,067 |
| 9C | 142,686 |
| 5C | 141,264 |
| 7C | 140,250 |
| 12C | 129,768 |
| 2C | 124,052 |
| 6C | 124,031 |
| 4C | 121,159 |
| 14C | 119,099 |
| 11C | 118,816 |
| 17H | 11,659 |
| 22H | 8,970 |
| 28H | 8,368 |
| 29H | 8,314 |
| 26H | 7,779 |
| 24H | 7,740 |
| 23H | 7,246 |
| 27H | 7,230 |
| 25H | 7,204 |
| 18H | 6,900 |

3.7. UV spektrum analizi

Teorik olarak UV-Vis. hesaplamalarından molekülün vakum ve çözücü fazlarında dalga boyu (λ_{max}), değerleri ve çözücü-çözünen etkileşimleri tahmin edilebilmektedir. Önceden sentezi gerçekleştirilmemiş bir molekülün istenen dalga boyuna (λ_{max}) ait molekül, hesaplamalar ile tasarlanabilir ve daha sonra sentezi gerçekleştirilebilir. Bu ve buna benzer veriler önceden teorik hesaplama ile tahmin edilebilmektedir. Molekülün (3_8S5_m1_1_E) TD-SCF B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile yapılan UV-Vis. hesaplaması sonucunda elde edilen veriler kullanılarak Excel programında UV-Vis. spektrumu çizilmiştir ve Şekil 7'de verilmiştir. Bu grafikten

okunan dalga boyu (λ_{max}) değerleri ise Tablo 10'de verilmiştir.

**Şekil 7.** Çalışılan molekülün vakum ve farklı çözücülerdeki UV-Vis. spektrumları**Tablo 10.** Schiff bazı bileşiğinin vakum ve farklı çözücülerdeki λ_{max} değerleri

| Molekül | Teorik UV-Vis. (nm) | | $\Delta\lambda_{1\text{max}}$ | $\Delta\lambda_{2\text{max}}$ |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | $\lambda_{1\text{max}}$ | $\lambda_{2\text{max}}$ | | |
| DMSO | 275,5 | 348,1 | 4,4 | 12,1 |
| ASCN | 278,8 | 344,8 | 1,1 | 15,4 |
| DMF | 277,8 | 348,1 | 2,1 | 12,1 |
| METOH | 278,8 | 343,7 | 1,1 | 16,5 |
| ETOH | 278,8 | 348,8 | 1,1 | 11,4 |
| AS | 279,9 | 344,8 | 0,0 | 15,4 |
| DCM | 277,7 | 348,1 | 2,2 | 12,1 |
| CHCl ₃ | 278,8 | 349,2 | 1,1 | 11,0 |
| V | 279,9 | 360,2 | 0,0 | 0,0 |

$$\Delta\lambda_{1\text{max}} = \lambda_{1\text{Vakum}} - \lambda_{1\text{Çözücü}}; \Delta\lambda_{2\text{max}} = \lambda_{2\text{Vakum}} - \lambda_{2\text{Çözücü}}$$

Tablo 10 ve Şekil 7'de 343,7-360,2 nm ($\lambda_{2\text{max}}$) dalga boyuna ait elektronik geçişlerin n- π^* geçişlerine, spektrumda omuz olarak görünen (275,5-279,9 nm ($\lambda_{1\text{max}}$) dalga boyuna ait elektronik geçişlerin ise π - π^* geçişlerine ait olması söz konusudur. Bileşiğin çözücü-çözünen etkileşimi belirlemek için, vakum ile çözücü arasındaki kimyasal kayma değerleri hesaplandı ($\Delta\lambda_{1\text{max}}$ ve $\Delta\lambda_{2\text{max}}$). π - π^* elektronik geçişlerinin çözücülerden neredeyse hiç etkilenmediği $\Delta\lambda_{1\text{max}}$ (1,1-4,4) değerlerinden anlaşılmaktadır. n- π^* elektronik geçişlerinin ise çözücülerden etkilendiği $\Delta\lambda_{2\text{max}}$ (11,0-16,5) değerlerinden anlaşılmaktadır.

3.8. Kuantum kimyasal parametrelerin hesaplanması (dipol moment, HOMO ve LUMO)

Dipol moment değeri, moleküldeki yük dağılımı hakkında bilgi verir. Ayrıca dipol momentin yüksek olması yük dağılımının, moleküldeki farklı atom, grup ya da bölgelerde yoğun olması, düşük olması ise az olduğunu anlamına gelmektedir. Dipol moment aynı zamanda çözücü-çözünen etkileşimini de anlamamıza yardımcı olmaktadır. B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile vakumda frekans hesaplamasındaki dipol moment değerleri Tablo 11'de verilmiştir. Bileşiğin enol formunda yüksek (5,078-6,141) ve keto formlarında ise düşük (K1:3,302-3,612; K2:1,609-2,958) dipol moment değerleri gözlenmiştir. Bu sonuçlar bileşiğin enol formunun polar ve keto formlarının ise daha düşük polar karaktere sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 11. Schiff bazı bileşiğin dipol moment değerler

| Molekül | | | | | |
|----------------------|-------|----------------------|-------|----------------------|-------|
| 3_8S5_m1_1_E | | 2_8S5_m1_1_K1 | | 1_8S5_m1_1_K2 | |
| Dipol moment (Debye) | | Dipol moment (Debye) | | Dipol moment (Debye) | |
| AS | 6,103 | AS | 3,602 | AS | 2,901 |
| ASCN | 6,132 | ASCN | 3,609 | ASCN | 2,944 |
| CHCl ₃ | 5,887 | CHCl ₃ | 3,545 | CHCl ₃ | 2,591 |
| DCM | 6,016 | DCM | 3,579 | DCM | 2,775 |
| DMF | 5,943 | DMF | 3,560 | DMF | 2,670 |
| DMSO | 6,141 | DMSO | 3,612 | DMSO | 2,958 |
| ETOH | 6,115 | ETOH | 3,605 | ETOH | 2,919 |
| V | 5,078 | V | 3,302 | V | 1,609 |
| METOH | 6,128 | METOH | 3,608 | METOH | 2,939 |

HOMO, LUMO ve HOMO-LUMO arasındaki enerji boşluğu (E_{GAP}) moleküllerin kimyasal davranışlarını ve reaktivitesini açıklamaya yardımcı olur. Reaksiyonlarda, nükleofilin HOMO'su ile elektrofilin LUMO'su reaksiyona girer. E_{GAP} değerinin sayısal olarak büyük veya küçük olması reaksiyonun mekanizmasını ve reaksiyon koşullarını belirlemektedir.

E_{GAP} değerinin sayısal olarak büyük veya küçük olması görünür bölgedeki molekülün rengini tahmin edebilmek için önemlidir. E_{GAP} değerinin sayısal olarak küçük olması konjugasyon göstermekte ve daha düşük enerjide uyarılmasına neden olmaktadır. E_{GAP} değerinin sayısal olarak yüksek olması ise konjugasyon olasılığı çok daha az olmakta ve daha yüksek enerjide uyarılmasına neden olmaktadır.

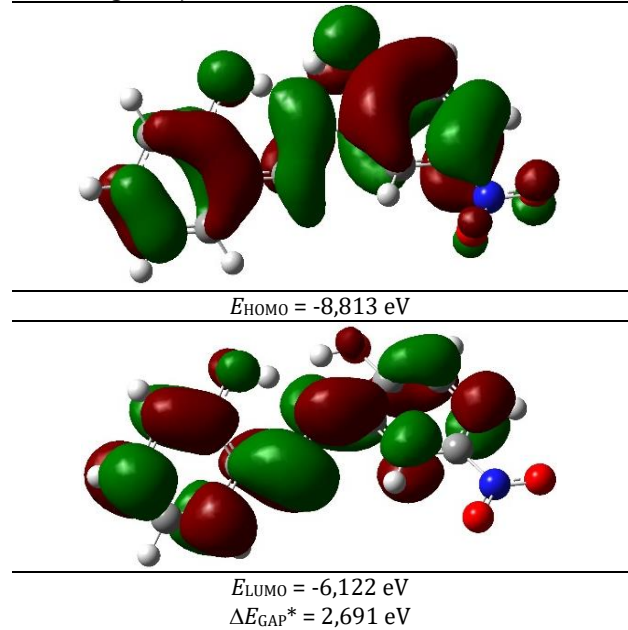
Düşük enerjili E_{GAP} değerlerine sahip moleküller düşük enerjiler tarafından uyarılabildiklerinden, sıklıkla bazı ilginç optik özellikler gösterirler. Ayrıca molekül içi elektron transferi (çözültide) ve metalik iletkenlik (katı halde) gibi elektronik özellik gösterirler.

E_{GAP} değerleri sıfıra yaklaşan moleküller genellikle yüksek oranda konjugasyona sahip özelliklerinden dolayı Güneş pili malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Bu ve buna benzer özelliklerden dolayı HOMO, LUMO

ve E_{GAP} enerji değerlerinin önceden bilinmesi molekülün özelliklerinin tahmin edilebilmesi açısından önemlidir. DFT TD-SCF B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile yapılan hesaplama ile belirlenen HOMO, LUMO ve E_{GAP} enerji değerleri ve şekilleri Tablo 12'de verilmiştir.

Hesaplanan ΔE_{GAP} , 2,691 eV değeri, bileşiğin reaksiyonlarda reaktif olması, metaller için iyi bir ligand, iletken özellikler göstermesi, konjugasyona sahip ve renkli bileşik olması anlamına gelmekte ve bu alanlar için aday bileşik olması anlamına gelmektedir.

Tablo 12. Schiff bazı bileşiğine ait HOMO, LUMO değerleri ve bant aralığı enerjileri

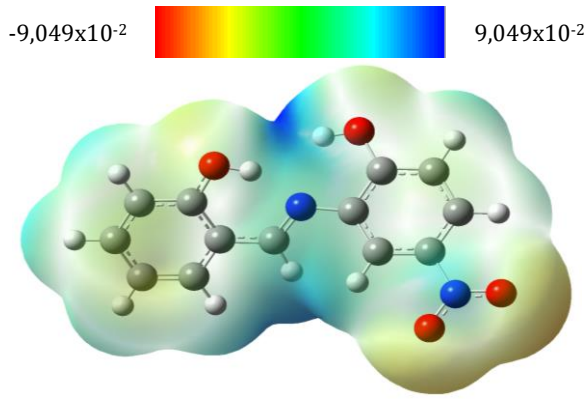


$$*\Delta E_{GAP} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

3.9. MEP yüzey analizi

Moleküler elektrostatik potansiyel enerji haritaları, moleküllerin yük dağılımlarını üç boyutlu olarak ve molekülün yüklü bölgelerini görsel olarak görmemize imkân sağlar. Moleküllerin birbirleriyle nasıl etkileştiğini belirlemek için yük dağılımları bilgisi önemlidir. Ayrıca dipol moment, elektronegatiflik ve kısmi yükler ile ilgili görsel bilgiler verir ve bir molekülün polaritesi tahmin edilebilir. DFT B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile hesaplanan MEP haritası Şekil 8'de verilmiştir.

MEP haritasından bileşiğin elektrofiller ve nükleofiller ile reaksiyon verecek merkezlerinin olduğunu (-OH ve CH=N), -OH ve -NO₂ gruplarından dolayı polarlaşmaya neden olması yük dağılımının eşit olmadığı ve polar merkezlerin oluşması ile bileşiğin polar ve yüksek dipole sahip olması anlamına gelmektedir. Çözücü-çözünen etkileşiminde polar ve polar protik çözücülerini tercih etmesi, moleküller arası etkileşimlerde H-bağı yapabilecek merkezlerin olması biyolojik sistemler açısından da biyolojik aktiviteye sahip aday olması söz konusudur.

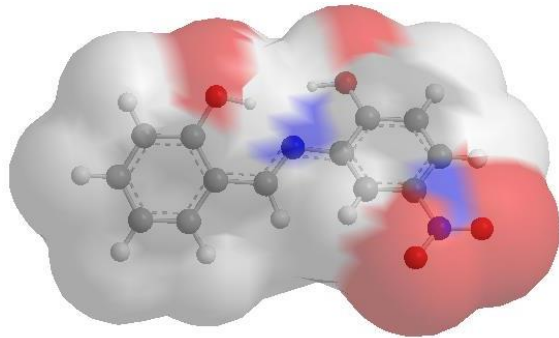


Şekil 8. Schiff bazı bileşiğinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP)

3.10. SASA yüzey analizi

SASA (çözücü erişilebilirlik yüzey alanı; solvent accessible surface area), çözücü ortamında çözünmüş veya çözünecek bir molekülün çözücü molekülü ile nasıl etkileşime girdiğini görmemize yardımcı olan bir görseldir. Çözücü-çözünen etkileşimi dışında biyolojik sistemlerde de molekülün biyolojik sistemle etkileşme derecesini anlamak için önemlidir. DFT B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile hesaplanan SASA haritası Şekil 9'da verilmiştir.

SASA haritası, polar ve polar protik çözücülerin bileşikteki -OH, -NO₂ ve imin azotu (CH=N) ile, apolar çözücülerin ise aromatik halkadaki C ve H'ler ile etkileşeceği anlamına gelmektedir. Özellikle biyolojik sistemlerde de bu merkezler ile aktivite göstereceği anlaşılmaktadır.



Şekil 9. Schiff bazı bileşiğinin çözücü erişilebilirlik yüzey alanı (SASA)

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışılan molekülün tüm konformasyon hesaplamaları sonunda Ek E; Ek F ve Ek G'de ayrıntıları verilen 3_8S5_m1_1_E_opt, 2_8S5_m1_1_K1_opt ve 1_8S5_m1_1_K2_opt konformasyonlarının en kararlı konformasyonlar olduğu belirlenmiştir (Tablo 2). Hesaplamalarda bu konformasyonlar kullanılmıştır.

Tablo 3'deki, bu çalışma kapsamındaki molekülün ve olası tautomer formlarının farklı çözücülerdeki

hesaplamaları incelendiğinde; K_{T1} tautomer değerlerinin vakum ve tüm çözücülerde pozitif sayısal değerlerinde olması (yaklaşık 6-7), *enol* tautomer formlarının kararlı olduğu, dengenin *enol* formuna doğru olduğu anlaşılmaktadır. K_{T1} tautomer dengesinde sayısal değerlerin 6-7 kcal/mol arasında bir değere sahip olması her iki tautomer arasında büyük enerji farkı olmadığını göstermektedir. *Enol* tautomer formundaki molekülün *keto* tautomer formuna dönmesi değişimindeki enerji değişiminin çok az olması, değişen reaksiyon koşullarında (çözücü, sıcaklık ve basınç gibi) iki tautomer formunda reaksiyon ortamında bulunabileceği anlamına gelmektedir. K_{T2} tautomer değerlerinin tüm fazlarda pozitif ve sayısal değerlerinin de yüksek olması (36-37 kcal/mol), bu tautomer form için de *enol* tautomer formlarının kararlı olduğu, dengenin *enol* formuna doğru olduğu anlaşılmaktadır. K_{T2} tautomer dengesinde sayısal değerlerin tüm fazlar için yaklaşık 36 kcal/mol gibi bir değere sahip olması her iki tautomer arasında büyük enerji farkı olmadığını göstermektedir. Bu sonuçlardan, K_{T2} tautomer formunun reaksiyon ortamında oluşma olasılığının düşük ihtimal olduğu anlamına gelmektedir.

Molekülün *enol* formundaki (8S5_m1_1_E) H17'nin *keto* formuna (8S5_m1_1_K1) dönüşümünde N8'e bağlanması (proton transferi) ile ilgili enerji değişimine ait hesaplamalar (Şekil 2, Tablo 4 ve Şekil 3) incelendiğinde 2.scan geometride -572261,889 kcal/mol enerjisinde O16'ya bağlı hidrojenin (H17) 1,07Å bağ uzunluğunda koptuğu ve C3 ve O16 arasında 1,34Å bağ uzunluğunda ise karbonil oluşmaya başladığı görülmektedir. Şekil 3 incelendiğinde H17 hidrojeninin kopması sürecinde enerjinin 4.scan geometrisine kadar yükseldiği N8 bağlanma süreci başladığında ise düşmeye başladığı görülmektedir. 6.Scan geometride karbonilin oluştuğu (*keto* formu) ve 8.scan geometride ise H17'nin N8 bağlandığı görülmektedir. *Keto* formunun oluştuğu andaki (8.scan geometri) enerji -572255,375 kcal/mol karbonil bağ uzunluğu (C3-O16) 1,27Å ve protonun göçtüğü N-H bağ uzunluğu ise N8-H17 1,05Å olarak yeniden düzenlendiği görülmektedir. Hidrojenin (H17) beklenildiği gibi oksijenden koparak (O16) bağ oluşumunda kullanılmayan elektronlara sahip elektronca zengin azota (N8) göçtüğü gözlenmiştir.

Molekülün *enol* formundaki (8S5_m1_1_E) H18'nin *keto* formuna (8S5_m1_1_K2) dönüşümünde N8'e bağlanması (proton göçü) ile ilgili enerji değişimine ait hesaplamalar (Şekil 4, Tablo 5 ve Şekil 5) incelendiğinde H18'in rezonans formda bağlanması gereken C1 atomuna (Şekil 4. (a)) göçmediği N8 atomuna (Şekil 4. (b)) göçtüğü gözlenmiştir. Protonun (H18) elektro zayıf bir karbon atomuna (C1) bağlanmayı tercih etmeyeceği tam tersine elektronca zengin olan bağ oluşumunda da kullanılmayan elektronlara sahip azota göçmeyi tercih ettiği gözlenmiştir. Bu durumdan dolayı K2 tautomer formu kararlı olmamaktadır. H18 hidrojeninin olası bir

tautomer formunda azot atomuna (N8) bağlanacağı sonucuna varılmaktadır. H18'in oksijen atomunun 2.scan geometride koştığı enerji 572259,499 kcal/mol ve O15-H18 bağ uzunluğu 1,07Å olarak gözlenmiştir. 6.Scan geometride karbonilin (O15-C10) oluştuğu ve bu geometrideki enerjinin -572241,009 kcal/mol ile bağ uzunluğunun ise 1,28Å olduğu gözlenmiştir. Bu süreçteki enerji değişimi Şekil 5'ten görülmektedir. H18 hidrojenin azota bağlanma sürecinde enerji düşüşü gözlenmiş ve 9.scan geometride protonun (H18) azota göçtüğü enerji -572242,819 kcal/mol N8-H18 bağ uzunluğunun 1,05Å karbonil (C10-O15) bağ uzunluğu ise 1,26Å olduğunda keto formuna döndüğü gözlenmiştir.

B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile vakumda frekans hesaplamasındaki geometriden belirlenen en kararlı enol formunun (3_8S5_m1_1_E_freq) H-bağı değerleri incelendiğinde; 3_8S5_m1_1_E_freq_g enol tautomerinde H17.....N8 arasında güçlü (1,800) ve H18.....N8 (2,192) arasında ise daha az güçlü H-bağı bağlarına sahip olduğu, H17.....O15 (3,294) ve H18.....O16 (3,231)'de ise daha zayıf bir olası H-bağı olduğu söylenebilir. 3_8S5_m1_1_K1_freq_g keto tautomerinde aromatik halkanın bozulmuş olmasına rağmen güçlü molekül için H-bağlarından (H21.....O16: 1,544; H21.....O15: 2,624; H20.....O16: 2,726; H20.....N8:2,373) dolayı kararlı bir tautomer form (K_{T1} yaklaşık 6-7) olarak davrandığı görülmektedir. K_{T2} tautomer formunun kararsız olması yine zayıf molekül içi H-bağlarından H20.....N8 (1,943); H20.....O15 (3,062) kaynaklandığı söylenebilir (Tablo 6).

Moleküldeki (3_8S5_m1_1_E) NBO (Natural Bond Orbital) hesaplamalarından doğal atomik yükler incelendiğinde; C2-C7 karbon atomlarının bulunduğu aromatik halkanın C9-C14 karbon atomların bulunduğu aromatik halkadaki atom yüklerine göre daha fazla elektronca zengin (daha düşük negatif değerlere sahip) olduğu görülmektedir (Tablo 7), C2-C7 karbon atomlarının yüklerinin daha fazla olması O16 atomunun mezomerik olarak halkaya elektron itmesinden kaynaklanmaktadır. C9-C14 karbon atomların bulunduğu aromatik halkada O15 atomu mezomerik olarak elektron iterken NO₂ grubu ise elektron çekmektedir. Bu durum da aromatik halkadaki atomların yüklerinin daha az olmasına neden olmaktadır (Tablo 7). Tüm hidrojenler arasında en az elektron içeren yani en elektronca yoksun (daha yüksek pozitif değere sahip) hidrojenler H17 (0,500) ve H18 (0,487) hidrojenleridir. Daha yüksek pozitif değere sahip hidrojenler genellikle asidik hidrojenlerdir. Bu sonuçlara göre en asidik iki hidrojenin H17 ve H18 hidrojenlerinin olduğu ve bunların içerisinde ise en asidik olanın ise H17 olduğu sonucuna varılır. MOPAC2016 paket programında [32] PM6 metodu ile teorik pK_a hesaplaması yapılmıştır (H17; pK_a=05,946 ve H18; pK_a=07,741) ve NBO ile olası asidik olarak belirlenen hidrojenlerin asitlikleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (Tablo 7).

Molekülün (3_8S5_m1_1_E) B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile yapılan frekans hesaplaması sonucunda elde edilen teorik IR verilerinden O-H pikleri iki ayrı pik olarak geldiği Şekil 6'da görülmektedir. O-H piklerinden; O15-H18; 3736,98 cm⁻¹'de O16-H17 ise 3371,90 cm⁻¹'de iki keskin pik olarak gözlenmiştir. Aromatik halkadaki C-H pikleri ise beklenildiği gibi 3164-3277 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Özellikle bu bileşiğin sentezlendiğini kanıtlayan HC=N piki yine beklenildiği gibi 1642 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Ayrıca, Ar-NO₂ (C13-N19) ait pik 1359,53 cm⁻¹, Ar-OH (C3-O16) ait pik 1319,13 cm⁻¹ ve Ar-OH (C10-O15) cm⁻¹'de geldiği görülmüştür (Tablo 8; Şekil 6). Teorik olarak hesapla belirlenen fonksiyonel gruplara ait IR frekans değerlerinin literatür değerleri ile uyumlu olduğu ve bu sonuçlara göre de yapının doğruluğunu kanıtlandığı sonucuna varılabilir [33-35].

Molekülün (3_8S5_m1_1_E) B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile yapılan NMR (DMSO) hesaplamasından elde edilen kimyasal kayma (ppm) değerlerinden; molekülün (3_8S5_m1_1_E) yapısında 13 karbon ve 10 hidrojen bulunmaktadır (C₁₃H₁₀N₂O₄). Hesaplama sonunda tüm karbon (¹³C) ve hidrojenlere (¹H) ait pikler gözlenmiştir. Molekülün sentezlendiğini kanıtlayan imin (HC=N) grubundaki hidrojenin 1H pikinin kimyasal kayma değeri (22H: 8,970 ppm) literatürdeki değerler ile uyumlu olarak gelmiştir. 18H ait 1H pikinin (18H:6,900) ise 17H pikine yakın (17H: 11,659) gelmesi beklenirken farklı geldiği gözlenmiştir (Tablo 9). Diğer karbon ve hidrojenlere ait ¹³C ve ¹H NMR kimyasal kayna değerleri incelendiğinde literatür değerleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir [36-38].

Molekülün (3_8S5_m1_1_E) TD-SCF B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile yapılan UV-Vis. hesaplaması sonucunda elde edilen verilerden tüm çözücülere ait spektrumların neredeyse bire bir örtüştüğü görülmektedir (Şekil 7). Tüm çözücülerde moleküle ait biri omuz olmak üzere iki pik gözlenmiştir. Vakum fazında ise çözücülerde omuz olarak gözlenen pikin ayrı olarak geldiği gözlenmiştir. Vakumdaki piklerin, çözücü fazı piklerinden farklı olması çözücü-çözünen etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Farklı çözücü fazındaki spektrumların neredeyse örtüşmüş olmaları molekülün çözücü-çözünen etkileşiminden etkilenmediği anlaşılmaktadır. Tablo 10'de verilen λ_{2max} değerleri (361,3-345,9 nm) n- π^* geçişlerine λ_{1max} değerleri ise (282,1-272,2 nm) π - π^* geçişlerine aittir. Vakum fazı ile çözücü fazları arasında dalga boylarında (λ_{1max} ve λ_{2max}) beklenen kaymalar gözlenmiştir. π - π^* geçişlerine (λ_{1max}) ait kaymaların daha az (3,3-9,9 nm) olması, π - π^* geçişlerinin çözücüden daha az etkilendiği anlamına gelmektedir. Aynı şekilde n- π^* geçişlerine (λ_{2max}) ait değerleri kaymalar ise daha fazla (15,4-6,6 nm) olduğu gözlenmiş ve bu durumun n- π^* geçişlerinin çözücüden daha fazla etkilendiği anlamına gelmektedir.

Vakumdaki B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti ile yapılan frekans hesaplamalarından elde edilen dipol moment değerlerinden 3_8S5_m1_1_E_freq formunda dipol moment değerlerinin yüksek olduğu (yaklaşık 5-6 Debye), 2_8S5_m1_1_K1_freq formunda yaklaşık 3 Debye ve 1_8S5_m1_1_K2_freq ise en düşük olduğu (yaklaşık 1-2 Debye) gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre 3_8S5_m1_1_E_freq formunda yük belli atom, grup ve bölgelerde yoğunlaşmış olduğu diğer iki formda ise moleküle yayıldığı anlaşılmaktadır. Hidrojen ve karbona kıyasla azot ve oksijenin elektronegatiflikleri daha yüksek olmasının molekül yapısındaki değişen fonksiyonel grupların (keto-enol formlarının) yük dağılımının da değişmesine neden olduğunu düşündürmektedir (Tablo 11).

Molekülün HOMO ve LUMO enerjileri sırası ile -8,813 eV (140,683 nm) ve -6,122 eV (202,522 nm) dir. $\Delta E_{GAP} = 2,691$ ise olarak hesaplanmıştır. ΔE_{GAP} enerji değerinin çok büyük olmaması bu molekülün yüksek reaktivite ve daha düşük kararlılık göstermesi, optik ve metalik iletkenlik gibi elektronik özelliklere sahip aday molekül olması anlamına gelmektedir. Ayrıca $\Delta E_{GAP} = 2,691$ (460,737 nm) olması molekülün görünür bölgede ve mor renk aralığında bir renk göstermesi beklenmektedir. Görünür bölge, mor renk: 400 nm (3,10 eV)-435 (2,85 eV) [39].

MEP hesaplama sonunda çizdirilen haritada molekülün elektronca zengin bölgeler kırmızı, elektronca yoksun bölgeler mavi ve aradaki sarı-yeşil renkler ise elektronca orta derecede olduğunu göstermektedir. Elektronca daha zengin halkanın sübstitüent içermeyen fenol halkasının ve elektronca daha az zengin halkanın ise nitro sübstitüe fenol halkasının olduğu görülmektedir. Oksijenlere bağlı hidrojenler ile imin grubun daki hidrojenlerin en fazla elektronca yoksun hidrojenler olduğu görülmektedir. Ayrıca imin grubu azotunun da elektronca yoksun olduğu görülmektedir. İmin azotu sübstitüe içermeyen fenole bağlı muhtemel molekül içi H-bağından dolayı elektronca yoksun olduğu söylenebilir. Ayrıca fenol hidrojeninin H-bağından dolayı fenol oksijeninin de karbonile dönebileceği gösterdiği rezonanstı anlaşılmaktadır. Molekülün bir nükleofil veya elektronca zengin bir merkez varlığında ilk atağın fenol hidrojenlerinin olduğu görülmektedir. Elektrofilik bir atak veya elektronca yoksun bir merkez varlığında ise ilk etkileenecek atomların oksijen atomları ve sübstitüent içermeyen fenol halkası olduğu görülmektedir. Polar ve polar protik çözücü varlığında da bu merkezler etkin rol oynayacak merkezler olacağı söylenebilir. Ayrıca haritadan molekülün çok güçlü elektrofilik veya elektronca zengin ve yoksun merkezlerin olmadığı yük dağılımının molekülün geneline polarlaşma olmadan dağıldığı anlaşılmaktadır.

Şekil 5'te SASA şeklinden görüldüğü gibi, kırmızı bölgeler oksijen atomları üzerinde, mavi bölgeler ise İmin azotu, Nitro azotu ve nitroya bağlı karbon

atomunda olduğu görülmektedir. Bu bölgeler, molekülün polar ve polar protik çözücülerle güçlü etkileşim merkezlerini gösterir. Ayrıca bu bölgeler biyolojik sistemler için de aktif merkezlerdir. Bu merkezler polar protik çözücüler ve protik merkezlerle sahip biyolojik sistemler ile H-bağı yapacak merkezlerdir. Bu moleküllerin uygun merkezler ile etkileşimleri molekülün boyutuna ve geometrisine bağlı olarak değişik aktivite göstereceklerdir.

Teşekkür

Bu çalışmanın yazarları, 20ADP188 numaralı proje çalışmalarını kapsamındaki desteklerinden dolayı Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığına teşekkür ederler. Yazarlar Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP No 1102F027) kapsamında alınan Gaussian 09 ve Gauss View 5.0 programını (Proje No: 1304F064) bu çalışmada kullandıklarından Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığına da teşekkür ederler.

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] Kaltenbrunner, M., White, M.S., Glowacki, E.D., Sekitani, T., Someya, T., Sarıçiftçi, N.S., Bauer, S. 2012. Ultrathin And Lightweight Organic Solar Cells With High Flexibility. Nature Communications, 3(770), 1-7.
- [2] Sidir, I., Gülseven Sidir, Y., Khan, N. Berber, H. 2021. Optoelectronic And Photonic Properties Of Π -Conjugated Benzonitrile Derivative Bis-Schiff Base By Solution Technique, Optik. International Journal for Light and Electron Optics, 241, 166825.
- [3] Sidir, I., Sidir, Y. G., Berber, H., Demiray, F. 2019. Electronic Structure And Optical Properties Of Schiff Base Hydrazone Derivatives By Solution Technique For Optoelectronic Devices: Synthesis, Experiment And Quantum Chemical Investigation. Journal of Molecular Structure, 1176, 31-46.
- [4] Bin, H., Yao, J., Yang, Y., Angunawela, I., Sun, C., Gao, L. Ye, L., Qiu, B., Xue, L., Zhu, C., Yang, C., Zhang, Z. G., Ade, H. 2018. High-Efficiency All-Small-Molecule Organic Solar Cells Based On An Organic Molecule Donor With Alkylsilyl-Thienyl Conjugated Side Chains. Advanced Materials, 30(27) 1706361.

- [5] Berhanu, A. L., Mohiuddin, G. I., Malik, A. K., Aulakh, J. S., Kumar, V., Kim, K. H. 2019. A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 116, 74-91.
- [6] Kajal, A., Bala, S., Kamboj, S., Sharma, N., Saini, V. 2013. Review Article: Schiff bases: A versatile pharmacophore. *Journal of Catalysis*, 893512, 1-14.
- [7] Sidir, Y. G., Pirbudak, G., Berber, H., Sidir, I. 2017. Study on Electronic and Photophysical Properties of Substitute-((2-Phenoxybenzylidene)Amino)Phenol Derivatives: Synthesis, Solvatochromism, Electric Dipole Moments And DFT Calculations. *Journal of Molecular Liquids*, 242, 1096-1110.
- [8] Liua, Y., Maoa, L., Yang, S., Liu, M., Huang, H., Wen, Y., Deng, F., Li, Y., Zhang, X., Wei, Y. 2018. Synthesis and Biological Imaging of Fluorescent Polymeric Nanoparticles with AIE Feature via The Combination of RAFT Polymerization and Post-Polymerization Modification, *Dyes and Pigments*, 158, 79-87.
- [9] Gowda, A., Roy, A., Kumar, S. 2017. Synthesis and Mesomorphic Properties of Novel Schiff Base Liquid Crystalline EDOT Derivatives. *Journal of Molecular Liquids*, 225, 840-847.
- [10] Liu, X., Hamon, J. R. 2019. Recent Developments In Penta-, Hexa- And Heptadentate Schiff Base ligands and Their Metal Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 389, 94-118.
- [11] Abdel-Rahman, L. H., Abu-Dief, A. M., Aboelez, M. O., Hassan Abdel-Mawgoud, A. A. 2017. DNA Interaction, Antimicrobial, Anticancer Activities and Molecular Docking Study of Some New VO(II), Cr(III), Mn(II) And Ni(II) Mononuclear Chelates Encompassing Quaridentate Imine Ligand. *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biolog*, 170, 271-285.
- [12] Utreja, D., Singh, S., Kaur, M., 2015. Schiff Bases and their Metal Complexes as Anti-Cancer Agents: A Review. *Current Bioactive Compounds*, 11(4), 215-230.
- [13] Aydoğdu, A., Uysal, U. D., Berber, H. 2017. Newly Synthesized Schiff Bases: Structure Analysis, Theoretical IR, UV, ¹H, ¹³C-NMR Spectra and Structure-Activity Relationship. *Chemical Sciences Journal Open Access*, 8(2), 98.
- [14] Ercengiz, D., Berber, H., Uysal U. D. 2017. Theoretical IR, UV, ¹H And ¹³C-NMR Spectra Of Certain Schiff Bases Derived Substituted-2-Aminophenol and Hydroxyl Benzaldehyde. *Chemical Sciences Journal Open Access*, 8(2), 102.
- [15] Uysal, U. D., Berber, H., Ercengiz, D. 2018. Theoretical Investigation on Solvent Dependent Shift and Electronic Transition Properties of Certain Schiff Bases. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A*, 4(1), 111-130.
- [16] Berber, H., Aydoğdu Erdönmez, A., Uysal, U. D. 2020. 2-Etoksi-6-[(E)-[(2-Hidroksifenil)imino]metil]fenol Türevi Schiff Bazlarının Sentezi ve Teorik Çalışmalar (Synthesis and Theoretical Studies of 2-Ethoxy-6-[(E)-[(2-Hydroxyphenyl)imino]methyl]phenol Derivative Schiff Bases). *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 24(2), 419-431.
- [17] Uysal, U. D., Ercengiz, D., Karaosmanoğlu, O., Berber, B., Sivas, H., Berber, H. 2021. Theoretical And Experimental Electronic Transition Behaviour Study of 2-((4-(Dimethylamino)Benzylidene)Amino)-4-Methylphenol and Its Cytotoxicity. *Journal of Molecular Structure*, 1227.
- [18] Argauer, R. J., White, C. E. 1964. Effect of Substituent Groups on Fluorescence of Metal Chelates. *Analytical Chemistry*, 36(11), 2141-2144.
- [19] Kianfar, A. H., Paliz, M., Roushani, M., Shamsipur, M. 2011. Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry and Thermal Study of Vanadyl Tridentate Schiff Base Complexes. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 82(1), 44-48.
- [20] Mandhare, D. B., Barhate, V. D. 2016. Development of Extractive Spectrophotometric Method For The Determination Of Iron (III) With Schiff Base 2-[(2-Hydroxyphenylimino) Methyl]-4-Nitrophenol. *International Journal of Current Pharmaceutical Research*, 8(4), 89-91.
- [21] Mandhare, D. B., Barhate, V. D. 2016. Development of Extractive Spectrophotometric Method for The Determination of Manganese (II) with Schiff Base 2-[(2-Hydroxyphenylimino)Methyl]-4-Nitrophenol. *European Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences*, 3(3), 421-423.
- [22] Mandhare, D. B., Barhate, V. D. 2015. Development of Extractive Spectrophotometric Method for The Determination Of Ruthenium (III) with Schiff Base 2-[(2-Hydroxyphenylimino) Methyl]-4-Nitrophenol. *Journal of Applicable Chemistry*, 4 (4), 1243-1247.
- [23] Fasina, T. M., Ejiah, F. N., Dueke-Eze, C. U., Idika, N. 2013. Substituent Effect on The Antimicrobial Activity of Schiff Bases Derived from 2-Aminophenol and 2-Aminothiophenol. *International Journal of Biological Chemistry*, 7 (2), 79-85.
- [24] Ercengiz, D. 2019. Alüminyumun orto hidroksi schiff bazları kullanılarak spektrofotometrik tayinleri, Eskişehir Teknik Üniversitesi,

- Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 84s, Eskişehir.
- [25] Aydoğdu Erdönmez, A. 2019. Sübstitüe 2-aminofenol ve hidroksi benzaldehitten türetilen Schiff bazı ile alüminyumun spektrofotometrik tayini, Anadolu Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 83s, Eskişehir.
- [26] Sübstitüe 2-aminofenol ile sübstitüe hidroksi benzaldehit türevi bileşiklerinden oluşan bazı Schiff bazlarının sentezi, spektroskopik çalışması ve çeşitli numunelerde metal tayininde kullanımının araştırılması. 1509F633 Proje Yürütücülüğü (genel amaçlı proje), 25.12.2015-01.12.2017.
- [27] Berber, H., Uysal, U. D., Aydoğdu, A. 2017. Theoretical Study on The Stability, Acidity Constants and Molecular Electronic Properties of Certain O-Hydroxy Schiff Bases and Their Tautomers. Journal of the Turkish Chemical Society, Section A', 4 (1), 77-92.
- [28] CS ChemBioDraw Ultra 16,0,1,4 for Microsoft Windows.
- [29] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato, M., Li X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J., 2009. Gaussian, Inc., Wallingford CT 06492 USA.
- [30] Dennington, R., Keith, T. A., Millam, J. M. 2009. GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.
- [31] MarvinSketch 19.27.0, <https://chemaxon.com/> (Erişim Tarihi: 02.07.2021).
- [32] MOPAC2016, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2016) (Erişim Tarihi: 02.07.2021).
- [33] Erdik, E. 2015. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. 5. Baskı, Gazi Kitabevi Ankara.
- [34] Infrared Spectroscopy Absorption Table, https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table (Erişim Tarihi: 02.07.2021).
- [35] IR Spectrum Table & Chart, <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table> (Erişim Tarihi: 02.07.2021).
- [36] Balcı, M. 2015. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi. ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık-Akademik Kitaplar, ISBN: 97897570642372007, Ankara, Ender Erdik, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, 5. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [37] https://www2.chemistry.msu.edu/courses/cem251/SS13_HOVIG/Spectroscopy%20tables.pdf (Erişim Tarihi: 02.07.2021).
- [38] <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/orgpage/nmr.htm> (Erişim Tarihi: 02.07.2021).
- [39] Christie, R. M. 2001. Colour Chemistry. 2nd edition. Heriot-Watt University, Scottish Borders Campus, Galashiels, UK, The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge, CB40WF, UK, 333s.

Al-10Si-xMg Alaşımının CALPHAD Metodolojisi ile Termodinamik Karakterizasyonu

Yağız AKYILDIZ^{1,2}, Onur ÖZTÜRK¹, Bartu SİMSAR³

¹Onatus Öngörü Teknolojileri, 41400, Kocaeli, Türkiye

²Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 41380, Kocaeli, Türkiye

³Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 35040, İzmir, Türkiye

(Alınış / Received: 16.08.2021, Kabul / Accepted: 17.11.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Alüminyum,
CALPHAD Metodolojisi,
Thermo-Calc,
Al-Si-Mg Alaşımları,
Isıl İşlem

Özet: Alüminyum ve alaşımları düşük yoğunluk, yüksek spesifik mukavemet, korozyon dayanımı, yüksek elektriksel ve ısı iletkenlik özelliklerinden dolayı otomotiv, havacılık ve uzay, savunma sanayilerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Genellikle malzemelerin mukavemetlerinin artırılması bakımından, alüminyum alaşımlarında ısıl işlem ve deformasyon prosesleri uygulanmaktadır. Magnezyum ve bakır alaşım elementlerinin ilavesi ile alüminyum alaşımlarında kayda değer bir mukavemet artışı sağlanabilmektedir. Malzemelerin özellikleri; malzemelerin kimyasal kompozisyonlarına, proseslerine ve mikroyapılarına bağlı olarak değişmektedir. Bu modelleme ve simülasyon çalışmasında, Al-10Si-xMg alaşımında değişen % ağırlıkça Mg oranlarının malzeme üzerindeki etkisi incelenmiş ve CALPHAD metodolojisinin kullanımı ile termodinamik analizleri gerçekleştirilmiştir. Modelleme ve simülasyon çalışmalarında Thermo-Calc yazılımı 2021a versiyonundaki TCAL7.1 alüminyum veri tabanı kullanılmıştır. Al-10Si-xMg alaşımında değişen % ağırlıkça Mg oranının liküdüs, solidüs ve Al-Si alaşımlarında görülen ötektik reaksiyon sıcaklıklarına etkisi incelenmiştir. Ayrıca ısıl işlem ile mukavemet artışı sağlayan Mg₂Si çökeltilerinin oluşum sıcaklıkları ve miktarları belirlenerek Türkçe literatüre katkı sağlanması düşünülmüştür.

Thermodynamic Characterization of Al-10Si-xMg Alloy with CALPHAD Methodology

Keywords

Aluminum,
CALPHAD Methodology,
Thermo-Calc,
Al-Si-Mg Alloy,
Heat Treatment

Abstract: Aluminum and its alloys are widely used in the automotive, aerospace space, and defence industries due to their low density, high specific strength, corrosion resistance, high electrical and thermal conductivity properties. Generally, heat treatment and deformation processes are applied in aluminum alloys in order to increase the strength of the materials. A significant increase in strength can be achieved in aluminum alloys with the addition of magnesium and copper as alloying elements. The properties of the materials vary depending on their chemical compositions, processes, and microstructures. In this modeling and simulation study, the effect of varying wt.% Mg ratios in Al-10Si-xMg alloy on the material was investigated and thermodynamic analyzes were carried out using the CALPHAD methodology. TCAL7.1 aluminum database in the Thermo-Calc software version 2021a was used in the modelling and simulation studies. The effect of varying wt.% Mg ratio in Al-10Si-xMg alloy on liquidus, solidus, and eutectic reaction temperatures observed in Al-Si alloys was investigated. In addition, it is thought to contribute to the Turkish literature by determining the formation temperatures and amounts of Mg₂Si precipitates, which increase strength with heat treatment.

1. Giriş

Alüminyum ve alaşımları düşük yoğunluk, yüksek spesifik mukavemet, korozyon dayanımı, geri dönüşümü, yüksek elektriksel ve ısı iletimi, deformasyon ve ısıl işlemle mukavemet artışı gibi

özellikleri nedeniyle otomotiv, havacılık ve uzay, savunma, gıda, enerji sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır [1-5]. Yüksek akıcılık, yüksek korozyon dayanımı, kaynaklanabilirlik, mukavemet artışı, dar katılma aralığına sahip olma gibi özelliklerinden dolayı alüminyum alaşımları

içerisinde Al-10Si-Mg ve Al-7Si-Mg gibi hipo-ötektik Al-Si-Mg alaşımları dikkat çekmektedir [6-8]. Magnezyum ve bakırın alüminyum alaşımlarına ilave edilmesi durumunda, çökelti sertleşmesi ısıl işlemi ile Mg₂Si ve Al₂Cu gibi çökelti oluşturarak alüminyum alaşımlarında mukavemet artışı sağlanmaktadır [9-11]. Alüminyum alaşımlarında çökelti sertleşmesi prosesi üç aşamada gerçekleşmektedir. Bu aşamalar çözeltili alma, su verme ve yaşlandırma adımlarını içermektedir [12].

Çökelti sertleşmesi prosesinde, alüminyum döküm alaşımlarında oluşan kaba α -Al tane sınırlarında bulunan sürekli formdaki çökelti oluşum sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta çözeltili olarak, alüminyum yüzey merkezli kübik yapı içerisinde çözünmesi ile birlikte homojen bir yapı oluşturulur. Bu işlem genellikle yüksek sıcaklıkta difüzyon ile gerçekleştirilerek yüzey merkezli kübik alüminyum kristali içerisinde Cu, Mg gibi alaşım elementlerinin çözünmesi durumunda çözeltili alma ısıl işlemi ile başlamaktadır [13-15]. Yüzey merkezli kübik yapıda yüksek sıcaklık ve difüzyon ile homojen bir yapı oluşturulduktan sonra, su verme işlemi gerçekleştirilir. Sıcaklığın ani düşürülmesi ile birlikte difüzyon engellenerek yüksek sıcaklıktaki homojen, yüzey merkezli kübik yapı korunmuş olur. Çözeltili alma ve su verme işlemi ile aşırı doymuş α -Al tanelerinin solvüs eğrisi altındaki bir sıcaklıkta belirli bir süre tutulması ile birlikte Cu ve Mg atomlarının difüzyonuna izin verilmiş olur. Bu sayede Al₂Cu ve Mg₂Si gibi çökelti oluşturularak malzemede mukavemet artışı sağlanır [16]. Yapı içerisinde oluşturulan çökelti boyutu ve dağılımı, malzemenin mukavemetini etkilemektedir. Alüminyum alaşımlarında bu ısıl işlem prosesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Isıl işlem proseleri malzemelerin kimyasal kompozisyonuna göre belirlenirken, termodinamik ve termokinetik modeller yaygın olarak kullanılmaktadır [17, 18]. Güvenilir termodinamik ve termokinetik veriler CALPHAD metodolojisi ile sağlanarak gerekli alaşım ve proses tasarımları gerçekleştirilebilmektedir.

Malzemelerin özellikleri kimyasal kompozisyon, proses ve mikroyapılarına bağlı olarak değişmektedir. Ar-Ge ve Ür-Ge çalışmalarında ilk olarak malzemelerin kimyasal kompozisyonu belirlenmektedir. Malzemelerin kimyasal kompozisyonu ve proseslerinin belirlenmesi durumunda nihai olarak mikroyapıları hakkındaki öngörüler çeşitli CALPHAD ve sonlu elemanlar metotları ile modelleme-simülasyon çalışmaları yapılarak çeşitli malzeme özellikleri belirlenmektedir [19, 20]. CALPHAD metodolojisi, alaşımların kimyasal kompozisyonuna göre mikroyapı ve üretim proses parametrelerinin belirlenmesinde güvenilir termodinamik veriler sağlamaktadır. Termodinamik veriler kullanılarak; kararlı ve yarı kararlı fazları, faz bileşenleri ve miktarı, kritik dönüşüm sıcaklıkları, Scheil-Gulliver yaklaşımı ile denge dışı katılaşma analizi gibi hesaplamalar

sonucunda alaşımlar hakkında çeşitli veriler elde edilmektedir. Malzemeleri oluşturan fazlar, karbürler, çökelti, intermetalikler ve oluşum sıcaklıkları hakkında elde edilen veriler ile üretim, şekillendirme ve ısıl işlem proses sıcaklıkları belirlenerek proses dizaynları yapılmaktadır [21-23].

Bu modelleme ve simülasyon çalışmasında CALPHAD metodolojisi kullanılarak farklı oranda Mg içeren Al-10Si-xMg alaşımları ($x=0.2, 0.4, 0.6$ % ağırlıkça) incelenmiştir. İlk olarak Al-Si ikili denge sisteminin analizi yapılmıştır. Daha sonra Al-Si alaşımına Mg ilavesi ile birlikte alaşımı oluşturan α -Al, ötektik silisyum ve Mg₂Si fazları ve bu fazların oda sıcaklığındaki dağılımları hesaplanmıştır. Bu faz bölgelerini birbirinden ayıran liküdüs, solidüs, ötektik reaksiyon ve çökelti meydana geldiği kritik dönüşüm sıcaklıkları belirlenmiştir. Böylece endüstriyel olarak yaygın kullanılan Al-10Si-xMg alaşımlarında Mg oranının üretim, şekillendirme ve ısıl işlem sıcaklıkları gibi kritik sıcaklıkları nasıl etkilediği incelenerek literatüre katkı sağlanacağı düşünülmektedir.

2. Materyal ve Metot

Modelleme ve simülasyon çalışmalarında Thermo-Calc yazılımı 2021a versiyonundaki TCAL7.1 termodinamik veri tabanı kullanılmıştır. Termodinamik modelleme süreçlerinde, alaşımların kimyasal kompozisyonlarından yola çıkarak Gibbs Serbest Enerji denklemine göre çözüm yapılmaktadır. Gibbs Serbest Enerjisi'ni etkileyen üç ana bileşen vardır. Bunlar sıcaklık, basınç ve kimyasal kompozisyonudur. Parametrelerin etkileşimleri sonucunda, Gibbs Serbest Enerjisi minimizasyonu ile faz bölgeleri oluşturulmaktadır. Endüstriyel olarak yapılan deneysel çalışmalar sabit sıcaklık ve basınç altında yapılmaktadır. Dolayısıyla Gibbs Serbest Enerjisi'ni minimize etmenin yolu kimyasal kompozisyon değişimleri ile meydana gelmektedir. Alaşımların çok bileşenli sistemlerinde, Gibbs Serbest Enerjisi'nin minimizasyonunda, Denklem 1'de verilen formül kullanılmaktadır. Denkleme göre elementlerin referans durumları (G_m^0), karışım durumundaki enerjileri (G_m^{ideal}) ve ikili, üçlü, dördü gibi çoklu etkileşimlerindeki (G_m^{xs}) enerjilerin toplamı sistemin çözeltili durumundaki mol başına Gibbs Serbest Enerjisi'ni vermektedir [24, 25].

$$G_m = G_m^0 + G_m^{ideal} + G_m^{xs} \quad (1)$$

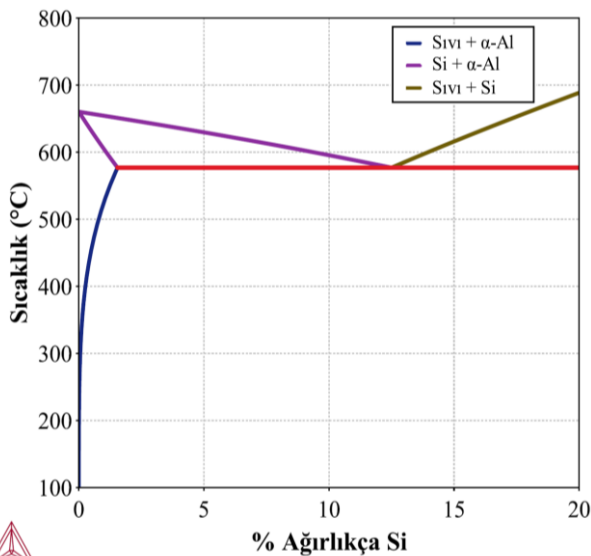
CALPHAD metodolojisinin kullanımı ile Thermo-Calc yazılımının 2021a versiyonunda gerçekleştirilen modelleme ve simülasyon çalışması çerçevesinde, Al-10Si-xMg ($x=0.2, 0.4, 0.6$ % ağırlıkça) alaşımlarının termodinamik karakterizasyonları yapılmıştır. Gibbs Serbest Enerjisi denkleminin kullanımına dayalı olarak gerçekleştirilen bu termodinamik karakterizasyon ile birlikte; Al-10Si-xMg alaşımlarında liküdüs, solidüs ve ötektik dönüşüm

aralıkları, Mg₂Si intermetaliklerinin çökelmeye başlama sıcaklıkları ve yapıdaki hacimce faz oranları hesaplanmıştır. Analiz çıktılarının yorumlanması ile Al-10Si alaşımına ilave edilen % ağırlıkça 0.2, 0.4 ve 0.6 Mg'nin, yukarıda bahsedilen faz ve faz miktarları ile kritik dönüşüm sıcaklıklarına olan etkileri değerlendirilmiş ve bu veriler Türkçe literatüre kazandırılmıştır.

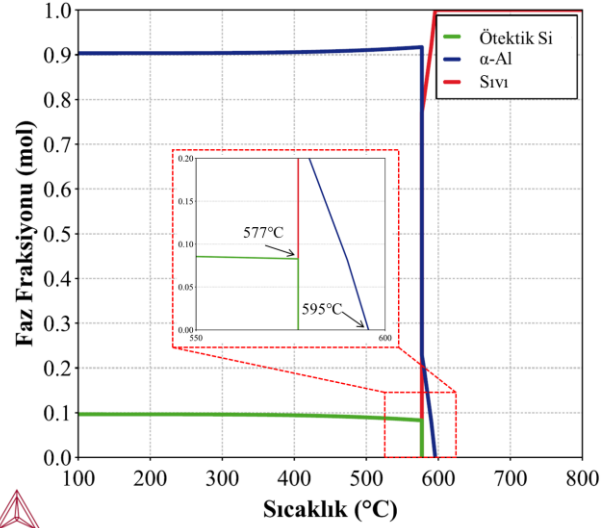
3. Bulgular

Thermo-Calc yazılımı 2021a versiyonunda TCAL7.1 veri tabanı ile Şekil 1'de verilen Al-Si ikili denge diyagramı hesaplanmıştır. Al-Si alaşımı 577°C'de yaklaşık % ağırlıkça 12 Si oranında ötektik reaksiyona sahiptir. Ötektik reaksiyon ile ergiyik, α-Al ve ötektik silisyuma dönüşmektedir. Silisyum oranına bağlı olarak Al-Si alaşımları hipo-ötektik, ötektik ve hiper-ötektik olarak gruplandırılmaktadır. Bu modelleme ve simülasyon çalışmasında % ağırlıkça 10 Si içeren Al-10Si-xMg alaşımı üzerine yoğunlaşmıştır. Alaşımın katılma durumuna göre ergiyikten ilk katılan faz α-Al'dur. Daha sonra sıcaklığın düşmesi ile ötektik reaksiyon meydana gelerek, ergiyik faz iki ayrı faza dönüşmektedir. Al-Si alaşımlarına Mg ilavesi ile birlikte katı fazdan Mg₂Si çökelmektedir.

Şekil 1'de verilen Al-Si ikili denge diyagramında % ağırlıkça 10 Si içeren noktadan yapılan termodinamik hesaplamalar sonucunda katılma analizi Şekil 2'deki gibi hesaplanmıştır. Saf alüminyum içerisine ilave edilen % ağırlıkça 10 Si ile ergime sıcaklığı 65°C'lik bir azalma ile 595°C'ye düşmüştür. Şekil 1'de verilen Al-Si ikili denge diyagramında da ötektik noktaya kadar artan % ağırlıkça Si oranı ile birlikte ergime sıcaklıkları 577°C'lere kadar düşebilmektedir. Al-Si ikili denge sisteminde 577°C'de meydana gelen ötektik reaksiyon ile ergiyik, α-Al ve ötektik silisyuma dönüşmektedir. Al-10Si alaşımı oda sıcaklığında α-Al ve ötektik silisyum fazlarından oluşmakta ve hacimce %11 ötektik Si ve %89 α-Al içermektedir.

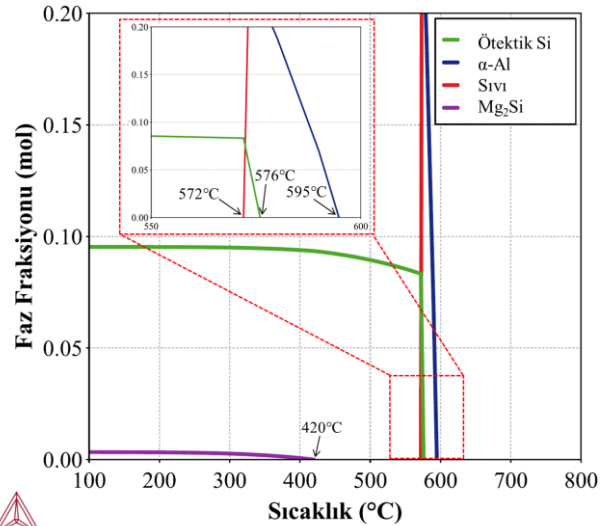


Şekil 1. Al-Si ikili denge diyagramı



Şekil 2. Al-10Si alaşımının sıcaklığa bağlı faz fraksiyonu

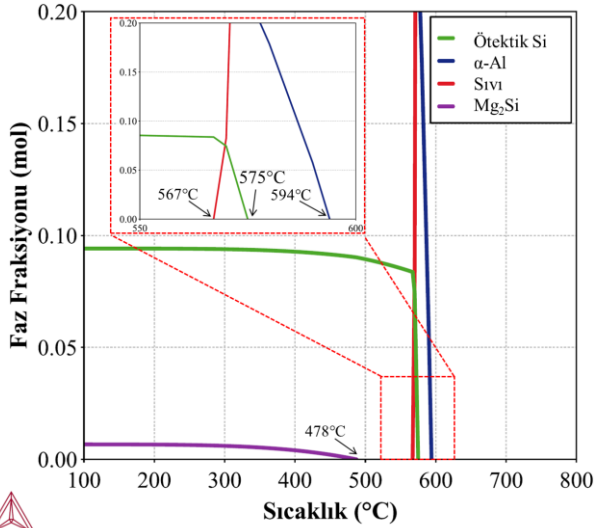
Al-10Si-0.2Mg alaşımının termodinamik karakterizasyonu sonucunda Şekil 3'de verilen sıcaklığa bağlı faz fraksiyonu diyagramı hesaplanmıştır. Alaşımın 23°C'lik bir katılma aralığına sahip olduğu görülmektedir. Hipo-ötektik Al-10Si-0.2Mg alaşımında 595°C'de α-Al katılmaya başlamaktadır. Çok bileşenli sistemlerde görülen çeşitli faz reaksiyonları, izoplet faz diyagramlarında alana dönüşmektedir. Dolayısıyla ergiyikten, α-Al ve ötektik silisyum dönüşümü 576-572°C arasında meydana gelmektedir. % ağırlıkça 0.2 Mg içeren alaşım 4°C'lik bir ötektik reaksiyon aralığına sahiptir. Mg ve Si alaşım elementleri arasında 2:1 stokiometrik oranlı Mg₂Si 420°C çökelmeye başlamaktadır. Termodinamik analiz sonucunda Al-10Si-0.2Mg alaşımının oda sıcaklığında hacimce %11 ötektik Si, %88.5 α-Al ve %0.5 Mg₂Si içermektedir.



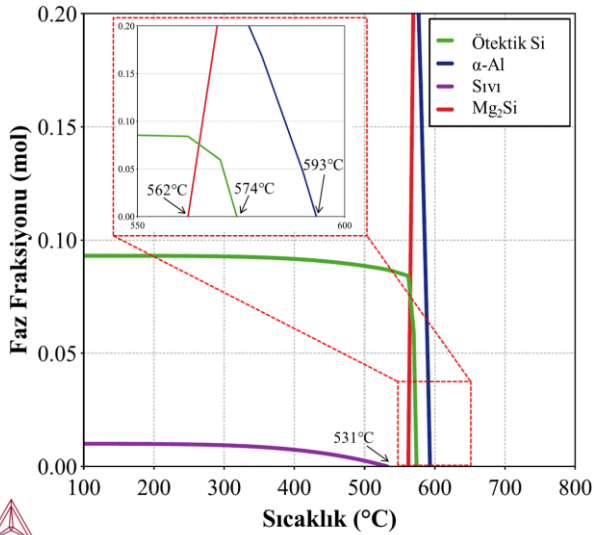
Şekil 3. Al-10Si-0.2Mg alaşımının sıcaklığa bağlı faz fraksiyonu

Al-10Si-0.4Mg alaşımının termodinamik karakterizasyonu ile elde edilen sıcaklığa bağlı faz fraksiyon diyagramı Şekil 4'de verilmiştir. % ağırlıkça 0.4 Mg ilavesi ile alaşım 27°C'lik bir katılma aralığı

ile katılışmaktadır. 594°C'de Al-10Si-0.4Mg hipo-ötektik alaşım α -Al fazı ile katılışmaya başlamaktadır. 575-567°C arasında 8°C'lik bir ötektik reaksiyon ile α -Al ve ötektik silisyum oluşmaktadır. Mg oranının % ağırlıkça 0.2'den 0.4'e çıkması ile birlikte katılışma ve ötektik reaksiyon aralığında bir artış meydana gelirken, 420°C'de çökelen Mg_2Si intermetaliti 487°C'de çökmeye başlamaktadır. Katılışma ile birlikte Al-10Si-0.4Mg alaşımı oda sıcaklığında hacimce %11 ötektik Si, %88.1 α -Al ve %0.9 Mg_2Si fazlarını içermektedir.



Şekil 4. Al-10Si-0.4Mg alaşımının sıcaklığa bağlı faz fraksiyonu



Şekil 5. Al-10Si-0.6Mg alaşımının sıcaklığa bağlı faz fraksiyonu

Alaşım içerisindeki Mg oranının % ağırlıkça 0.6 olması ile elde edilen faz fraksiyonu diyagramı Şekil 5'de verilmiştir. Ergiyikten ilk katılışan α -Al fazı 593°C'de görülmektedir. Al-10Si-0.6Mg alaşımında meydana gelen ötektik reaksiyon ile ergiyik fazın, ötektik silisyum ve α -Al fazına dönüşmesi 12°C'lik sıcaklık aralığı ile 574-562°C'leri arasında meydana gelmektedir. Alaşım 562°C'de katılışmasını 31°C'lik bir katılışma aralığı ile tamamlamaktadır. Mg oranın

% ağırlıkça 0.6 olması ile birlikte katı faz içerisinde çökelen Mg_2Si çökeltileri 531°C'de oluşmaktadır. Alaşım içerisindeki Mg oranının % ağırlıkça 0.6 olması ile birlikte oda sıcaklığındaki hacimce faz oranı %11 ötektik Si, %88 α -Al ve %1 Mg_2Si 'dir.

4. Tartışma ve Sonuç

Endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan Al-10Si-x-Mg alaşımında Mg oranının değişmesi termodinamik olarak CALPHAD metodolojisi ile analiz edilmiştir. Termodinamik analizler Thermo-Calc yazılımı 2021a versiyonu TCAL7.1 veri tabanı kullanılarak yapılmıştır. Al-10Si alaşımına ilave edilen % ağırlıkça 0.2, 0.4 ve 0.6 Mg ilavesinin faz ve faz miktarına, kritik dönüşüm sıcaklıklarına etkisi incelenmiştir. Modelleme ve simülasyon çalışmaları ile Al-Si-Mg alaşımının kritik dönüşüm sıcaklıkları ile Türkçe literatüre katkı sağlanmıştır. İnceleme sonuçlarına göre:

- Mg oranının artması ile birlikte alaşımın ergime sıcaklığında 1°C'lik azalmalar meydana gelmiştir.
- Al-10Si alaşımı katılışmasını 595-577°C arasında 18°C'lik bir aralıkta tamamlarken, Mg oranının artması ile alaşımın katılışma aralığı sırasıyla 23, 27 ve 31°C olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla alaşıma ilave edilen Mg oranı ile birlikte katılışma sıcaklık aralığı artmaktadır.
- Alüminyum ve silisyumdan oluşan ikili alaşım sisteminde ötektik reaksiyon 577°C'de tamamlanmaktadır. Fakat alaşım içerisine ilave edilen Mg ile birlikte ötektik reaksiyon belli bir sıcaklık aralığında tamamlanmaktadır. Mg oranının artması ile birlikte ötektik reaksiyon sırasıyla 4, 8 ve 12°C'lik aralıkta tamamlanmaktadır. Böylece Mg oranının artması ile birlikte ergiyiğin, α -Al ve ötektik silisyuma dönüşüm aralığı artmaktadır.
- Al-Si-Mg sistemlerinde Mg ve Si'nin oluşturduğu Mg_2Si çökeltisi ile mekanik özelliklerde artış meydana gelir. Alüminyum ısıl işleminde çözeltiye alma ile Mg_2Si çökeltisini alüminyumun yüzey merkezli kübik sisteminde çözme işlemi başlar. Mg oranının artması ile birlikte sırasıyla Al-10Si-xMg alaşımının minimum çözeltiye alma sıcaklıkları 420, 487 ve 531°C olarak belirlenmiştir.

- Mg oranının artması ile birlikte alaşım içerisinde çökelen Mg_2Si intermetaliti hacimce miktarı sırasıyla 0.5, 0.9 ve 1 olarak hesaplanmıştır.

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] Ahn, C., Jo, I., Ji, C., Cho, S., Mishra, B., Lee, E. 2020. Creep behavior of high-pressure die-cast AlSi10MnMg aluminum alloy. *Materials Characterization*, 167, 110495.
- [2] Babaremu, K. O., Joseph, O. O., Akinlabi, E. T., Jen, T. C., Oladijo, O. P. 2020. Morphological investigation and mechanical behaviour of agrowaste reinforced aluminium alloy 8011 for service life improvement. *Heliyon*, 6(11), e05506.
- [3] Georgantzia, E., Gkantou, M., Kamaris, G. S. 2021. Aluminium alloys as structural material: A review of research. *Engineering Structures*, 227, 111372.
- [4] Vijayakumar, M., Dhinakaran, V., Sathish, T., Muthu, G. 2021. Experimental study of chemical composition of aluminium alloys. *Materials Today: Proceedings*, 37, 1790-1793.
- [5] Ymanoğlu, R., Karakulak, E., Zeren, A., Zeren, M. 2013. Effect of heat treatment on the tribological properties of Al-Cu-Mg/nanoSiC composites. *Materials & Design*, 49, 820-825.
- [6] Hadadzadeh, A., Amirkhiz, B. S., Shakerin, S., Kelly, J., Li, J., Mohammadi, M. 2020. Microstructural investigation and mechanical behavior of a two-material component fabricated through selective laser melting of AlSi10Mg on an Al-Cu-Ni-Fe-Mg cast alloy substrate. *Additive Manufacturing*, 31, 100937.
- [7] Rafieezad, M., Mohammadi, M., Gerlich, A., Nasiri, A. 2021. Enhancing the corrosion properties of additively manufactured AlSi10Mg using friction stir processing. *Corrosion Science*, 178, 109073.
- [8] Wei, P., Chen, Z., Zhang, S., Fang, X., Lu, B., Zhang, L., Wei, Z. 2021. Effect of T6 heat treatment on the surface tribological and corrosion properties of AlSi10Mg samples produced by selective laser melting. *Materials Characterization*, 171, 110769.
- [9] Gao, Y. H., Kuang, J., Zhang, J. Y., Liu, G., Sun, J. 2020. Tailoring precipitation strategy to optimize microstructural evolution, aging hardening and creep resistance in an Al-Cu-Sc alloy by isochronal aging. *Materials Science and Engineering, A* 795, 139943.
- [10] Karakulak, E., Zeren, M., Ymanoğlu, R. 2013. Effect of heat treatment conditions on microstructure and wear behaviour of Al4Cu2Ni2Mg alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(7), 1898-1904.
- [11] Kuchariková, L., Tillová, E., Chalupová, M., Hanusová, P. 2020. Investigation on microstructural and hardness evaluation in heat-treated and as-cast state of secondary AlSiMg cast alloys. *Materials Today: Proceedings*, 32, 63-67.
- [12] Chou, C.-Y., Hsu, C.-W., Lee, S.-L., Wang K.-W., Lin, J.-C. 2008. Effects of heat treatments on AA6061 aluminum alloy deformed by cross-channel extrusion. *Journal of materials processing technology*, 202(1-3), 1-6.
- [13] Wu, Y., Xiong, J., Lai, R., Zhang, X., Guo, Z. 2009. The microstructure evolution of an Al-Mg-Si-Mn-Cu-Ce alloy during homogenization. *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1-2), 332-338.
- [14] Yan, L.-Z., Zhang, Y.-A., Li, X.-W., Li, Z.-H., Feng, W., Liu, H.-W., Xiong, B.-Q. 2014. Microstructural evolution of Al-0.66 Mg-0.85 Si alloy during homogenization. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(4), 939-945.
- [15] Yang, H., Ji, S., Yang, W., Wang, Y., Fan, Z. 2015. Effect of Mg level on the microstructure and mechanical properties of die-cast Al-Si-Cu alloys. *Materials Science and Engineering, A* 642, 340-350.
- [16] Dons, A. L. 2001. The Alstruc homogenization model for industrial aluminum alloys. *Journal of light Metals*, 1(2), 133-149.
- [17] Milkereit, B., Froeck, H., Schick, C., Kessler, O. 2014. Continuous cooling precipitation diagram of cast aluminium alloy Al-7Si-0.3Mg. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(7), 2025-2033.
- [18] Sjölander, E., Seifeddine, S. 2010. The heat treatment of Al-Si-Cu-Mg casting alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, 210(10), 1249-1259.
- [19] Ågren, J. 1996. Calculation of phase diagrams: Calphad. *Current opinion in solid state and materials science*, 1(3), 355-360.
- [20] Jha, R., Dulikravich, G. S. 2020. Solidification and heat treatment simulation for aluminum alloys with scandium addition through CALPHAD approach. *Computational Materials Science*, 182, 109749.
- [21] Fabrichnaya, O., Saxena, S. K., Richet P., Westrum, E. F. 2004. Thermodynamic data, models, and phase diagrams in multicomponent oxide systems: An Assessment for Materials and Planetary Scientists Based on Calorimetric, Volumetric and Phase Equilibrium Data. *Springer Science & Business Media*.
- [22] Sieniutycz, S. 2016. Thermodynamic approaches in engineering systems. *Elsevier*. 738s.
- [23] Ymanoğlu, R., Akyıldız, Y., Öztürk, O. 2021. AlSi10Mg Alaşımının Toz Metalurjisi ile Üretimi:

Basınç Destekli Sinterleme ve Calphad Metodolojisi. International Symposium of Scientific Research and Innovative Studies, Bandırma Onyediy Eylöl Üniversitesi.

- [24] Liu, C., Shi, Q., Yan, W., Shen, C., Yang, K., Shan, Y., Zhao, M. 2019. Designing a high Si reduced activation ferritic/martensitic steel for nuclear power generation by using Calphad method. Journal of materials science & technology, 35(3), 266-274.
- [25] Pelton, A. D. 2018. Phase diagrams and thermodynamic modeling of solutions. Academic Press. 401s.

m-Süstitüeli Monoazo Boyarmaddeler: Sentez, Karakterizasyon ve Absorpsiyon Özellikleri

Tuğçe TÜRKMEN¹, Barış SEZGİN¹, Tahir TILKI¹

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 19.08.2021, Kabul / Accepted: 29.11.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Azo boyarmadde,
Kenetleme reaksiyonu,
Azo-hidrazon tautomerisi

Özet: Azo boyarmaddelerin; boyama güçlerinin yüksek, ucuz başlangıç maddelerinden sentezlenebilmeleri, oldukça geniş bir renk skalasına sahip olmaları ve çeşitli özelliklerinin olması, bu maddeleri diğer organik bileşiklerden üstün kılmaktadır. Aromatik aminlerle sentezlenen azo boyarmaddeler, güçlü boyama kuvvetine sahip olmakta, çok parlak ve daha batokromik etkiye sahip, özellikle turuncu-sarı boyama aralığında fazla yüksek ışık ve ağarma gibi kendine has özellikler göstermektedir. Çalışmamızda bu amaçla *m*-süstitüeli karboksilik asit ve dioksan iskeletli monoazo boyarmaddelerin elde edilmesi ve daha batokromik renklerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bunun için diazolan bazı *m*-süstitüeli aromatik aminlerin, 2,4-dihidroksi benzoik asit ve 2,2-dimetil 1,3-dioksan-4,6-dion ile azo kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin yapıları, FT-IR, UV-Vis ve ¹H-NMR gibi spektroskopik metotlar ile karakterize edilmiştir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerinde çözücünün etkisi incelemek amacıyla 5 farklı çözücü içerisinde absorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma ile literatüre yeni moleküller kazandırılarak, boyarmadde endüstrisine önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

m-Substituted Monoazo Dyes: Synthesis, Characterization and Absorption Properties

Keywords

Azo dye,
Coupling reaction,
Azo-hydrazone tautomerism

Abstract: Azo dyes have high dyeing power, can be synthesized from cheap starting materials, have a wide color range and have various properties, which makes them superior to other organic compounds. Azo dyes synthesized with aromatic amines have strong dyeing strength, have a very bright and more bathochromic effect, show unique properties such as high light and bleaching, especially in the orange-yellow dyeing range. In our study, it was aimed to obtain monoazo dyes with *m*-substituted carboxylic acid and dioxane core and to synthesize more red shifting dyes. For this purpose, azo coupling reaction of some *m*-substituted aromatic amines diazotized with 2,4-dihydroxy benzoic acid and 2,2-dimethyl 1,3-dioxane-4,6-dione was performed. The structures of the compounds were characterized by spectroscopic methods such as FT-IR, UV-Vis and ¹H-NMR. In addition, absorption properties in different solvents were investigated in order to examine the effect of solvent on the absorption spectra of the synthesized compounds. It is thought that this study will contribute to the dyestuff industry by introducing new molecules to the literature.

1. Giriş

Azo boyarmaddeler, moleküler bağlamda azo grubu (-N=N-) ile karakterize edilir ve boyarmaddeler arasında oldukça önemli bir yer tutar. Bu kromofordaki azot atomları, sp² hibritizasyonu yaparak komşu karbon atomları ile bağ yapar [1, 2]. Azo bileşikler; boyalar, pigmentler ve gelişmiş malzemeler alanlarında çok önemlidir. Bununla birlikte, çok yönlülüğü nedeniyle birçok alanda uygulanırlar. En yaygın kullanımları tekstil

endüstrisinde olmakla birlikte, aynı zamanda gıda, kozmetik, baskı, ilaç endüstrilerinde, renkli plastiklerde, sıvı kristal teknolojilerinde, polimerlerde, biyomedikal çalışmalarda ve organik sentezde ileri uygulamalar için kullanılmaktadırlar. Ayrıca azo bileşiklerinin DNA, RNA ve protein sentezi, azot fiksasyonu, kanser oluşumu gibi birçok mekanizmayı inhibe ettiği de bilinmektedir [3-5]. Kimyasal sensörler, LCD renk filtreleri, tekstil boyaları, redoks enzimleri için kromoforik substrat, optik polimerler, lazerler, doğrusal olmayan optik ve

*İlgili yazar: tahirtilki@sdu.edu.tr

fotovoltaik üretim, ilaç, kozmetik, gıda ve organik sentez gibi daha birçok özel uygulamada başarıyla kullanılmaktadır [6-9]. Azo bileşikleri literatürde güçlü tıbbi değere sahip antimikrobiyal, antikanser, antiparaziter, analjezik, antioksidan gibi farmakolojik aktiviteler göstermektedir [10-16]. Monoazo boyar maddeler dispers boyar maddelerin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Dispers boyarmaddeler hidrofobik karakterli, suda çözünürlüğü çok az olan boyarmaddelerdir. Hem ekonomik hem de çevresel sonuçlar açısından azo boyarları antrakinon boyarlarının yerini almıştır. Antrakinon türevi yüzeyde eşit dağılan boyarmaddelerin boyama kuvvetlerinin az olması, üretiminde fazla aşama gerektirmeleri ve cıva kullanımı gibi ekonomik açıdan zararları vardır. Bu sebeplerden ötürü monoazo tipi boyarmaddelere artan ilgi gün geçtikçe devam etmektedir [17]. Aromatik aminlerle sentezlenen azo boyarmaddeler, güçlü boyama kuvvetine sahip olmakta, çok parlak ve daha batokromik etkiye sahip, özellikle turuncu-sarı boyama aralığında fazla yüksek ışık ve ağarma gibi kendine has özellikler göstermektedir [18, 19]. Azo boyaların rengi, azo bağları ve bunlarla ilişkili kromoforlar ve oksokromlar tarafından belirlenir. Boyaların rengi ve polaritesi, azo grubuna bağlı aromatik süstitüentlerle ilişkilidir [20-22]. Çalışmamızda bu amaçla m-süstitüeli karboksilik asit ve dioksan iskeletli monoazo boyarmaddelerin elde edilmesi ve benzer bileşiklere göre daha batokromik renklerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bunun için diazolan bazı m-süstitüeli aromatik aminlerin, 2,4-dihidroksi benzoik asit ve 2,2-dimetil 1,3-dioksan-4,6-dion ile azo kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin yapıları, ¹H-NMR (Proton Nükleer Manyetik Rezonans) ve FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerinde çözücünün etkisi incelemek amacıyla 5 farklı çözücü içerisinde absorpsiyon özellikleri UV-Vis (Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi) ile araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

3-aminopiridin, 3-bromoanilin, m-toluidin, 2,4-dihidroksibenzoik asit, 2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-dion, hidroklorik asit, sodyum nitrit, sodyum hidroksit, dimetil sülfoksit, dimetil formamid, HOAc, CHCl₃, MeOH temin edilerek yeterli saflıkta kullanılmıştır. ¹H-NMR analizleri için Bruker-SpectrospinAvance DPX 400 Ultra-Shield cihazı, FT-IR analizleri için Shimadzu IR Prestige-21 Fourier cihazı kullanıldı. UV-Vis spektrumları, Shimadzu UV-1601 cihazı ile belirlendi. Sentezlenen bileşiklerin erime noktalarının belirlenebilmesi için Electrothermal 9100 Erime Noktası cihazı kullanıldı.

2.2. Kimyasal sentez

2.2.1. 2,4-dihidroksi-5-(piridin-3-ildiazenil) benzoik asit (3a) bileşiğinin sentezi

3-aminopiridin (0,01 mol, 0,94 gram) bileşiği üzerine 3,08 mL HCl eklendi ve bir miktar suda çözünerek tuz-buz karışımının üstüne konuldu. Üzerine 0,72 gram NaNO₂ 'nin sulu çözeltisi sıcaklık sabit tutularak (0-(-5°C)) yavaşça eklenip diazonyum tuzu oluşturuldu. Farklı bir tuz-buz ortamında kenetlenme bileşeni olarak kullanılan 2,4-dihidroksibenzoik asit (0,01 mol, 1,54 gram) üzerine 1 gram NaOH' in sudaki çözeltisi ilave edildi. Elde edilen diazonyum tuzu, hazırlanan kenetlenme bileşeninin üzerine sıcaklık 0°C üzerine çıkmadan yavaş yavaş eklenip 3 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan karışım suyla çöktürüldü, süzülme soğuk suyla yıkanıp vakum altında kurutuldu. **Verim:** %80; **E.N:** 188-190°C; **Renk:** turuncu; **MA:** C₁₂H₉N₃O₄=259,22g/mol **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 8.77 (s, OH), 8.70 (s, OH), 8.40 (s, Ar-H), 8.28 (s, Ar-H), 7.90 (d, J ≈ 7.01 Hz, Ar-H), 7.83 (d, J ≈ 8.0 Hz, Ar-H), 7.46 (s, Ar-H), 7.38 (s, Ar-H), 5.89 (s, COOH). **FT-IR** (KBr): ν_{max}=(O-H): 3433 cm⁻¹; (C-H): 3034 cm⁻¹; (N=N): 1484 cm⁻¹; (C=O): 1621 cm⁻¹.

2.2.2. 2,2-dimetil-5-(2-(piridin-3-il) hidrazon)-1,3-dioksan-4,6-dion (5a) bileşiğinin sentezi

2.2.1.'deki prosedüre göre sentezlenmiştir. **Verim:** %30; **E.N:** 172-174°C; **Renk:** sarı; **MA:** C₁₁H₁₁N₃O₄=249,22g/mol **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 13.27 (s, N-H), 8.91 (s, Ar-H), 8.48 (d, J ≈ 4.1 Hz, Ar-H), 8.04 (d, J ≈ 8.1 Hz, Ar-H), 7.52 (dd, J ≈ 7.9, 4.6 Hz, Ar-H), 1.77 (s, 6H, 2CH₃). **FT-IR** (KBr): ν_{max}=(C-H): 3136 cm⁻¹; (N-H): 1738 cm⁻¹; (C=O): 1525 cm⁻¹; (C=N): 1684 cm⁻¹; (-CH₃): 1401 cm⁻¹.

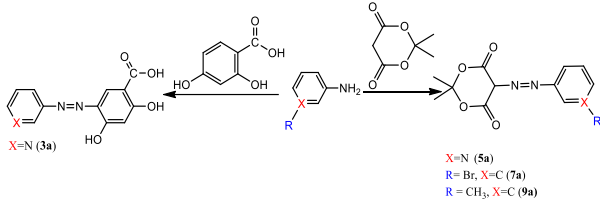
2.2.3. 25-(2-(3-bromofenil) hidrazon)-2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-dion (7a) bileşiğinin sentezi

2.2.1.'deki prosedüre göre sentezlenmiştir. **Verim:** %55; **E.N:** 154-156°C; **Renk:** turuncu; **MA:** C₁₂H₁₁BrN₂O₄=327,13g/mol **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 13.15 (s, N-H), 7.85 (t, J ≈ 1.8 Hz, Ar-H), 7.67 - 7.63 (m, Ar-H), 7.42 (dd, J ≈ 12.7, 7.3 Hz, 2Ar-H), 1.72 (s, 6H, 2CH₃). **FT-IR** (KBr): ν_{max}=(C-H): 3154 cm⁻¹; (N-H): 1767 cm⁻¹; (C-H): 3136 cm⁻¹; (C=O): 1531 cm⁻¹; (C=N): 1690 cm⁻¹; (-CH₃): 1266 cm⁻¹.

2.2.4. 2,2-dimetil-5-(2-(m-tolil) hidrazon)-1,3-dioksan-4,6-dion (9a) bileşiğinin sentezi

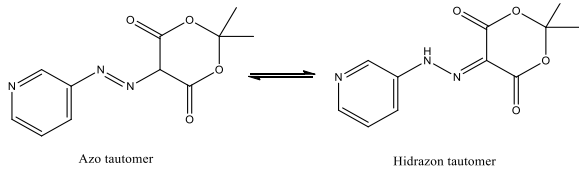
2.2.1.'deki prosedüre göre sentezlenmiştir. **Verim:** %44; **E.N:** 113-115 °C; **Renk:** turuncu; **MA:** C₁₃H₁₄N₂O₄=262,26g/mol **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 13.26 (s, N-H), 7.46 - 7.39 (m, 2Ar-H), 7.31 (dd, J ≈ 14.2, 6.3 Hz, Ar-H), 7.08 (d, J ≈ 7.4 Hz, Ar-H), 2.32 (s, 3H, CH₃), 1.71 (s, 6H, 2CH₃). **FT-IR** (KBr): ν_{max}=(C-H): 3142 cm⁻¹; (N-H): 1725 cm⁻¹; (C-H): 3136

cm⁻¹; (C=O): 1531 cm⁻¹; (C=N): 1678 cm⁻¹; (-CH₃): 1384 cm⁻¹.

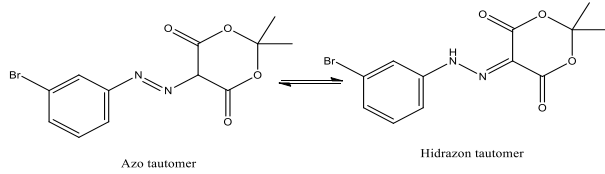


Şekil 1. Moleküllerin sentez şeması

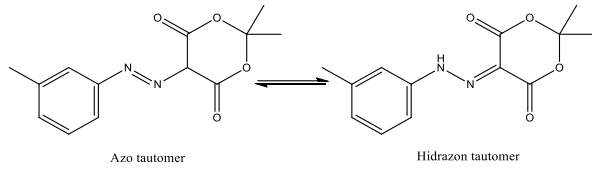
Tautomeri, birbirine ve eski formuna dönebilen bileşiklerin denge halinde bulunmasıdır. Molekülün yapısında en az bir çift bağ ve bir protonun göçüşü ile tautomerleşme meydana gelir [23]. Sentezlenen bileşiklerinin olası azo-hidrazon tautomer formları Şekil 2 - 4'de verilmiştir.



Şekil 2. 5a bileşiğinin azo-hidrazon tautomerisi



Şekil 3. 7a bileşiğinin azo-hidrazon tautomerisi

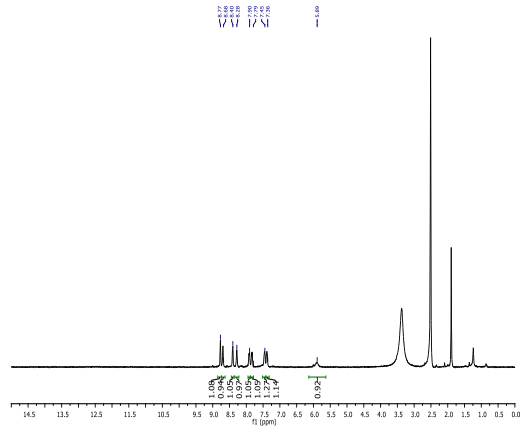


Şekil 4. 9a bileşiğinin azo-hidrazon tautomerisi

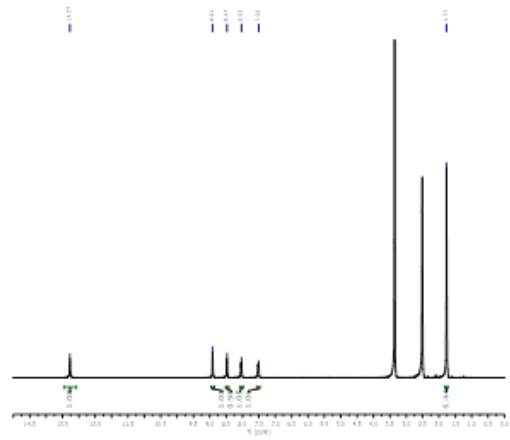
3. Bulgular

3a bileşiğinin DMSO-d₆ içerisindeki ¹H-NMR spektrumunda; δ=8.77 ppm ve δ=8.70 ppm'de hidroksil gruplarına ait pik, δ=8.4-δ=7.38 ppm arasında aromatik halkadaki protonları gösteren pikler ve δ=5.89 ppm'de karboksilik asit protonuna ait bir pik görülmektedir. Şekil 1'de molekül yapısı verilen 3a bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5'de verilmiştir.

5a bileşiğinin DMSO-d₆ içerisindeki ¹H-NMR spektrumunda; δ=13.27 ppm'de azota bağlı protona (NH) ait pik, δ=8.91-δ=7.52 ppm arasında aromatik halkadaki protonları gösteren pikler ve δ=1.77 ppm'de iki metil grubundaki altı proton görülmektedir. Şekil 1'de molekül yapısı verilen 5a bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 6'de verilmiştir.

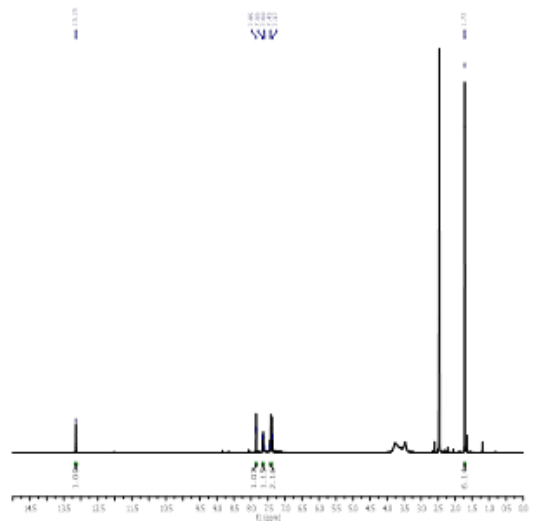


Şekil 5. Bileşik 3a'nın ¹H-NMR spektrumu



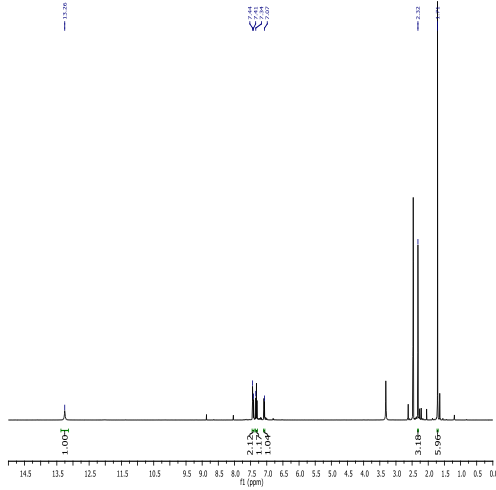
Şekil 6. Bileşik 5a'nın ¹H-NMR spektrumu

7a bileşiğinin DMSO-d₆ içerisindeki ¹H-NMR spektrumunda; δ=13.15 ppm'de azota bağlı protona (NH) ait pik, δ=7.85 ppm-δ=7.42 ppm arasında aromatik halkadaki protonları gösteren pikler ve δ=1.72 ppm'de iki metil grubundaki altı proton görülmektedir. Şekil 1'de molekül yapısı verilen 7a bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 7'de verilmiştir.



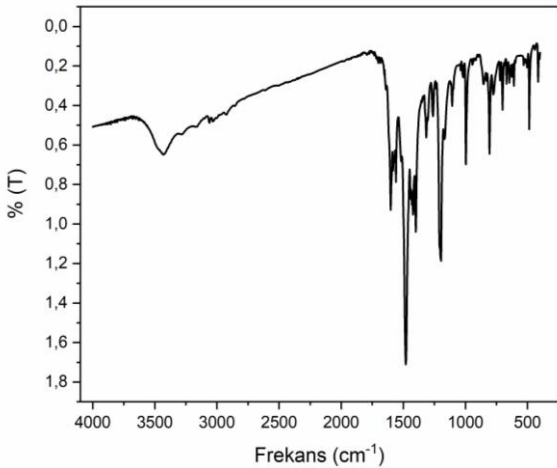
Şekil 7. Bileşik 7a'nın ¹H-NMR spektrumu

9a bileşiğinin DMSO-d₆ içerisindeki ¹H-NMR spektrumunda; δ=13.26 ppm'de azota bağlı protona (NH) ait pik, δ=7.46 ppm- δ=7.08 ppm arasında aromatik halkadaki protonları gösteren pikler, δ=2.32 ppm'de aromatik halkaya bağlı bir metil grubuna ait üç proton ve δ=1.71 ppm'de alifatik halkaya bağlı iki metil grubuna ait altı proton görülmektedir. **Şekil 1'**de molekül yapısı verilen **9a** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu **Şekil 8'**de verilmiştir.



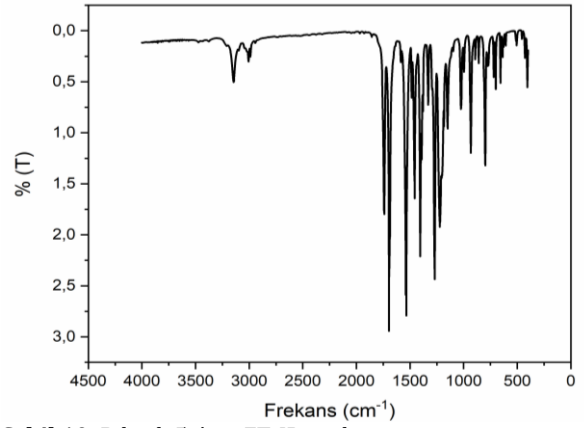
Şekil 8. Bileşik 9a'nın ¹H-NMR spektrumu

3a bileşiğinin potasyum bromür içerisinde alınan FT-IR spektrumunda; 3433 cm⁻¹'de aromatik halkadaki O-H, 3034 cm⁻¹'de aromatik halkadaki C-H, 1621 cm⁻¹'de aromatik halkadaki HO-C=O, 1484 cm⁻¹'deki bant ise -N=N- gerilme titreşiminden ileri gelmektedir. **Şekil 1'**de molekül yapısı verilen **3a** bileşiğinin FT-IR spektrumu **Şekil 9'**da verilmiştir.



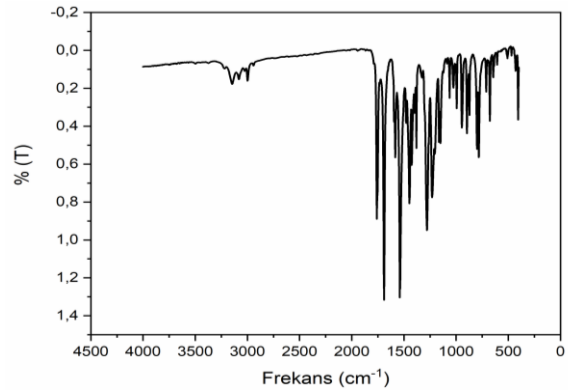
Şekil 9. Bileşik 3a'nın FT-IR spektrumu

5a bileşiğinin potasyum bromür içerisinde alınan FT-IR spektrumunda; 3136 cm⁻¹'de aromatik halkadaki C-H, 1738 cm⁻¹'de aromatik halkaya bağlı N-H, 1684 cm⁻¹'de -C=N- ve 1525 cm⁻¹'de -C=O- gerilme titreşiminden, 1401 cm⁻¹'deki bant ise -CH₃ eğilme titreşiminden ileri gelmektedir. **Şekil 1'**de molekül yapısı verilen **5a** bileşiğinin FT-IR spektrumu **Şekil 10'**de verilmiştir.



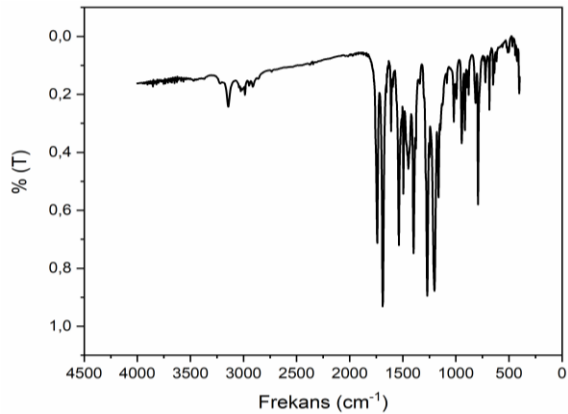
Şekil 10. Bileşik 5a'nın FT-IR spektrumu

7a bileşiğinin potasyum bromür içerisinde alınan FT-IR spektrumunda; 3154 cm⁻¹'de aromatik halkadaki C-H, 1767 cm⁻¹'de aromatik halkaya bağlı N-H, 1690 cm⁻¹'de -C=N- ve 1531 cm⁻¹'de -C=O- gerilme titreşiminden, 1266 cm⁻¹'deki bant ise -CH₃ eğilme titreşiminden ileri gelmektedir. **Şekil 1'**de molekül yapısı verilen **7a** bileşiğinin FT-IR spektrumu **Şekil 11'**de verilmiştir.



Şekil 11. Bileşik 7a'nın FT-IR spektrumu

9a bileşiğinin potasyum bromür içerisinde alınan FT-IR spektrumunda; 3142 cm⁻¹'de aromatik halkadaki C-H, 1725 cm⁻¹'de aromatik halkaya bağlı N-H, 1678 cm⁻¹'de -C=N- ve 1531 cm⁻¹'de -C=O- gerilme titreşiminden, 1384 cm⁻¹'deki bant ise -CH₃ eğilme titreşiminden ileri gelmektedir. **Şekil 1'**de molekül yapısı verilen **9a** bileşiğinin FT-IR spektrumu **Şekil 12'**de verilmiştir.



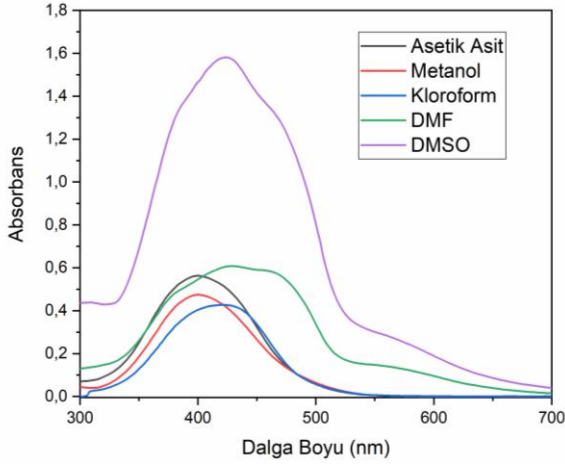
Şekil 12. Bileşik 9a'nın FT-IR spektrumu

Sentezlenen bileşiklere ait FT-IR spektrum verileri **Tablo 1**'de verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin bazı seçilmiş FT-IR spektrum değerleri

| | V _{Ar-H} | V _{Alif-H} | V _{N=N} | V _{N-H} | V _{C=O} |
|-----------|-------------------|---------------------|------------------|------------------|------------------|
| 3a | 3034 | - | 1484 | - | 1600 |
| 5a | 3136 | 1401 | - | 1536 | 1690 |
| 7a | 3154 | 1266 | - | 1543 | 1684 |
| 9a | 3142 | 1384 | - | 1531 | 1631 |

Bileşik **3a**'nın 1×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan HOAc, MeOH, DMSO, CHCl₃ ve DMF içerisindeki spektrumlarında bir tane maksimum gözlenmektedir. HOAc, MeOH, DMSO, CHCl₃ ve DMF'nin λ_{mak} verileri incelendiğinde soğurma ve çözücü maksimumlarının değişmediği gözlenirken, MeOH ve HOAc ise CHCl₃ 'a göre daha hipsokromik kayma, DMF ve DMSO'da ise CHCl₃ 'a göre daha batokromik kayma göstermektedir. **Şekil 1**'de molekül yapısı verilen **3a** bileşiğinin UV-Vis spektrumu **Şekil 13**'da verilmiştir.

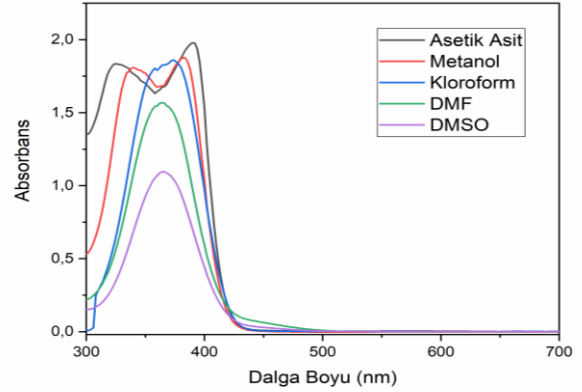


Şekil 13. Bileşik 3a'nın farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları

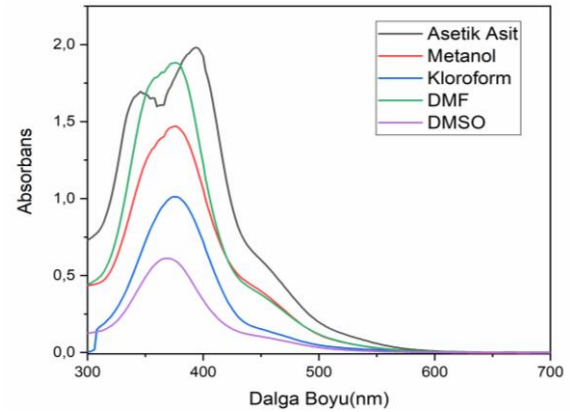
Bileşik **5a**'nın 1×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan MeOH ve HOAc içerisindeki spektrumunda çift maksimum gözlemlenirken DMSO, CHCl₃ ve DMF içerisindeki spektrumlarında bir tane maksimum gözlenmektedir. HOAc, DMSO, MeOH, CHCl₃ ve DMF'nin birinci λ_{mak} verileri incelendiğinde soğurma ve çözücü maksimumlarının değişmediği gözlenirken, MeOH, DMF, DMSO ve HOAc ise CHCl₃ 'a göre hipsokromik kayma göstermektedir. İkinci λ_{mak} verileri incelendiğinde MeOH ve HOAc içindeki soğurma ve çözücü maksimumları CHCl₃ 'a göre batokromik kayma göstermektedir. **Şekil 1**'de molekül yapısı verilen **5a** bileşiğinin UV-Vis spektrumu **Şekil 14**'de verilmiştir.

Bileşik **7a**'nın 1×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan HOAc içerisindeki spektrumunda çift maksimum gözlemlenirken DMSO, CHCl₃, DMF ve MeOH içerisindeki spektrumlarında bir tane maksimum gözlenmektedir. CHCl₃, DMSO, MeOH, HOAc ve DMF'nin ilk λ_{mak} verileri incelendiğinde soğurma ve

çözücü maksimumlarının değişmediği gözlenirken, DMSO, HOAc, MeOH ve DMF ise CHCl₃'a göre hipsokromik kayma göstermektedir. İkinci λ_{mak} verileri incelendiğinde HOAc içindeki soğurma ve çözücü maksimumları CHCl₃ 'a göre batokromik kayma göstermektedir. **Şekil 1**'de molekül yapısı verilen **7a** bileşiğinin UV-Vis spektrumu **Şekil 15**'de verilmiştir.



Şekil 14. Bileşik 5a'nın farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları



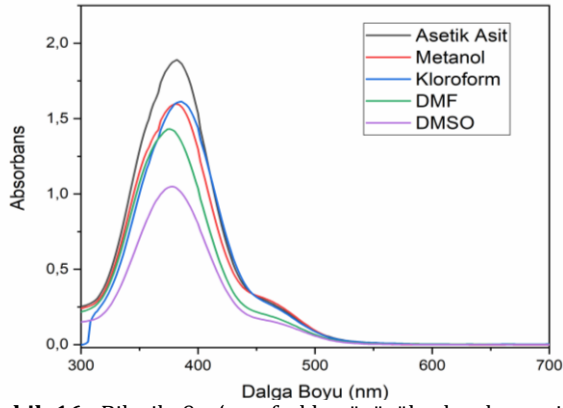
Şekil 15. Bileşik 7a'nın farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumları

Bileşik **9a**'nın 1×10^{-6} M konsantrasyonda hazırlanan HOAc, MeOH, DMSO, CHCl₃ ve DMF içerisindeki spektrumunda bir tane maksimum gözlenmektedir. DMSO, HOAc, MeOH, CHCl₃ ve DMF'nin ilk λ_{mak} verileri incelendiğinde soğurma ve çözücü maksimumlarının pek fazla değişmediği gözlemlenirken, DMSO, DMF, HOAc ve MeOH, CHCl₃ 'a göre daha hipsokromik kayma göstermektedir. **Şekil 1**'de molekül yapısı verilen **9a** bileşiğinin UV-Vis spektrumu **Şekil 16**'da verilmiştir.

Sentezlenen bileşiklere ait UV-Vis spektrum verileri **Tablo 2**'de verilmiştir.

Tablo 2. Bileşiklerin farklı çözücülerdeki dalga boylarının değişimi (nm)

| | HOAc | MeOH | CHCl ₃ | DMF | DMSO |
|-----------|---------|---------|-------------------|-----|------|
| 3a | 397 | 399 | 420 | 438 | 423 |
| 5a | 324-390 | 339-381 | 366 | 362 | 365 |
| 7a | 344-393 | 373 | 376 | 374 | 370 |
| 9a | 381 | 382 | 387 | 376 | 378 |



Şekil 16. Bileşik 9a'nın farklı çözücülerde absorpsiyon spekturumları

4. Tartışma ve Sonuç

3a ve **5a** bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde **3a** bileşiğinin **5a** bileşiğine göre daha yukarı alanda rezonans olduğu gözlemlendi. Dioksan iskeletine sahip bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde, bu bileşiklerin hidrazon formunda olduğu belirlendi. Aynı zamanda FT-IR ile gerçekleştirilen karakterizasyonda **3a** bileşiğine ait N=N çifte bağ titreşimi gözlemlenirken **5a**, **7a** ve **9a** bileşiklerine ait N-H gerilme titreşimleri gözlemlendi. FT-IR spektrumları, bu bileşiklerin hidrazon formunda olduğunu doğrulamaktadır.

Farklı çözücülerde hazırlanan bileşiklerin UV-Vis spektrumları CHCl_3 'a göre incelendiğinde polariteden dolayı **3a** bileşiğinde kırmızıya kayma (batokromik etki), **9a** bileşiğinde maviye kayma (hipsokromik etki) gözlemlenmiştir. **5a** ve **7a** bileşiklerinde ise birinci maksimumda maviye kayma (hipsokromik etki) gözlemlenirken ikinci maksimumlarda kırmızıya kayma (batokromik etki), gözlemlenmiştir. Bu bileşiklerde gözlemlendiğimiz çift maksimumlar iki tautomerik formun bir arada bulunduğunu göstermektedir.

Sentezlenen bileşiklerin boyama gücü daha iyi olan ve uzun dalga boyunda absorpsiyon yapan hidrazon formu bu çalışmada kararlı form olarak öne çıkmıştır. Bu çalışma ile, literatüre ve boyarmadde endüstrisine yeni boyarmaddeler kazandırılmış olup sentezlenen bu boyarmaddelerin yeni çalışmalara zemin hazırlayarak biyolojik aktivite çalışmalarında kullanım alanı bulacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışmanın gerçekleşmesi için gerekli maddi destek için Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (FYL-2019-6937) teşekkür ederim.

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.

Kaynakça

- [1] Bakan, E. 2015. Pirazol türevi yeni dispers disazo boyarmaddelerin sentezi ve spektroskopik ve haslık özelliklerinin incelenmesi. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 229s, Denizli.
- [2] Ertan, N. 2000. Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra. *Dyes and Pigments*, 44(1), 41-48.
- [3] Lin, T.H., Tsai, Y.T., Zheng, W. 2009. Photoalignment effenct in a liquid-crystal film doped with nanoparticles and azo-dye. *Applied Physics Letters*, 94, 201114.
- [4] Şener, İ., Şener, N., Gür, M. 2018. Synthesis, structural analysis, and absorption properties of disperse benzothiazol-derivative mono-azo dyes. *Journal of Molecular Structure*, 12-17.
- [5] Badea, M., Olar, R., Cristurean, E., Marinescu, D., Emandi A., Budrugeac, P. 2004. Thermal stability study of some azo-derivatives and their complexes: part 2. New azo-derivative pigments and their Cu(II) complexes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 77(3), 815-824.
- [6] Derkowska-Zielinska, B., Gondek, E., Pokladko-Kowar, M., Kaczmarek-Kedziera, A., Kysil, A., Lakshminarayana, G., Krupka O. 2020. Photovoltaic cells with various azo dyes as components of the active layer. *Solar Energy*, 203, 19-24.
- [7] Derkowska-Zielinska, B., Matczyszyn, K., Dudek, M., Samoc, M., Czaplicki, R., Kaczmarek-Kedziera, A., Smokal V., Biitseva, A., Krupka O. 2019. All-optical poling and two-photon absorption in heterocyclic azo dyes with different side groups. *Journal of Physical Chemistry*, 123, 725-734.
- [8] Derkowska-Zielinska, B., Szmigiel, D., Kysil, A., Krupka, O., Kozanecka-Szmigiel A. 2020. Photoresponsive behavior of heterocyclic azo polymers with various functional groups. *Journal of Physical Chemistry*, 124, 939-944.
- [9] Unnisa, A., Abouzied, S.A., Baratam, A., Lakshmi, K.N.V.C., Hussain, T., Kunduru, R.D., Banu, H., Fatima, S.B., Hussian, A., Selvarajan, K.K. 2020. Design, synthesis, characterization, computational study and *in-vitro* antioxidant and anti-inflammatory activities of few novel 6-aryl substituted pyrimidine azo dyes. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(12), 8638-8649.
- [10] Altaf, A.A., Shahzad, A., Gul, Z., Rasool, N., Badshah, A., Lal, B. 2015. A review on the

- medicinal importance of pyridine derivatives. *Journal of Drug Design and Medicinal Chemistry*, 1(1), 1-11.
- [11] Chaubey, A., Pandeya, S.N. 2011. Pyridine a versatile nucleuse in pharmaceutical field. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 4(4), 5-8.
- [12] Fadda, A.A., Berghot, M.A., Amer, F.A., Badawy, D.S., Bayoumy, N.M. 2012. Full paper synthesis and antioxidant and antitumor activity of novel pyridine. *Archiv Der Pharmazie*, 345(5), 378-385.
- [13] Hamada, Y. 2018. Role of pyridines in medicinal chemistry and design of BACE1 inhibitors possessing a pyridine scaffold. In *Pyridine*, Chapter 2, 9-26.
- [14] Li, Q., Zhang, C., Tan, W., Gu, G., Guo, Z. 2017. Novel amino-pyridine functionalized chitosan quaternary ammonium derivatives: Design. *Molecules*, 22(1), 156.
- [15] Mallesha, L., Karthik, C. S., Kumar, C., Mallu, P. 2016. Synthesis, antioxidant and antihemolytic activities of (4-nitrobenzylidene)-pyridin-3-ylmethyl amine. *Chemical Science Review and Letters*, 5(18), 183-190.
- [16] Sezgin, B., Tilki, T., Dede, B., Atay, Karabacak, Ç. 2020. Comparative in vitro and DFT antioxidant studies of phenolic group substituted pyridine-based azo derivatives. *Journal of Biomoleculer Structure and Dynamics*, 1-12.
- [17] Zollinger, H. 1990. *Color chemistry: Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments*. Colour Chemistry. 2nd VCH, Weinheim, New York.
- [18] Karıcı, F. 2005. Synthesis of disazo dyes derived from heterocyclic components. *Coloration Technology*, 121, 275-282.
- [19] Karabacak, Ç. 2011. Pirazol halkası içeren bazı yeni disazo boyarmaddelerinin sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 163s. Isparta.
- [20] Başer, İ., İnancı, Y. 1990. *Boyarmadde Kimyası*, İstanbul.
- [21] Basan, S., İmren, D., Yüce, S. 2001. *Kimyasal Teknolojiler ve Analizler*, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas.
- [22] Bayram, S. (2014). *Reaktif azo boyarmaddelerin TiO₂ yüzeyinde adsorpsiyon dekolorizasyon reaksiyonlarının kinetik incelemesi*. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 124s, İstanbul.
- [23] Karabulut. S., 2011. *Düz zincirli imitlerin sentezi, imitlerin ve 1,3-dikarbonil bileşiklerinin tautomer oranlarının deneysel ve hesapsal olarak incelenmesi*. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 122s, Balıkesir.

İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi ile *Hypericum triquetrifolium* Türünün Elementel Analizi

Sabriye AYDINOĞLU*¹, Tuba ŞERBETÇİ¹

¹Çukurova Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Temel Bilimler Bölümü, 01330, Adana, Türkiye

²Çukurova Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Eczacılık Meslek Bilimler Bölümü, 01330, Adana, Türkiye

(Alınış / Received: 01.03.2021, Kabul / Accepted: 01.06.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Hypericum triquetrifolium,
Mikrodalga yakma,
ICP-MS,
Ağır metal

Özet: Bu çalışmada Adana-Tarsus bölgesinden toplanan *Hypericum triquetrifolium* bitkisinin topraküstü kısmındaki metaller; kurşun(Pb), civa(Hg), arsenik(As), selenyum(Se) ve yarı metaller; alüminyum (Al), kadmiyum (Cd) bakır (Cu), demir (Fe), nikel (Ni), çinko (Zn), kobalt (Co), kalsiyum (Ca), potasyum(K) içerikleri indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) yöntemi ile incelenmiştir. Bitki numunesinin analize hazır hale getirilmesi aşamasında mikrodalga yakma yöntemi ile numuneler çözünür hale getirilmiştir. ICP-MS ölçümleri sonucunda, yüksek toksik özellik gösteren kadmiyum ve arsenik metallerine rastlanmazken, diğer yüksek toksik özellik gösteren ağır metal içerikleri; civa ($0,35 \pm 0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$) ve kurşun ($6,36 \pm 0,25 \text{ mg.kg}^{-1}$) olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, bitki numunesinde toprak alkali metallerden kalsiyum ($1226,780 \pm 43,4 \text{ mg.kg}^{-1}$) ve potasyum ($10308 \pm 103,7 \text{ mg.kg}^{-1}$) içeriklerinin oldukça yüksek oranda buldukları tespit edilmiştir. Bitki içeriğinde analizi gerçekleştirilen diğer elementlerin miktarları; Se ($129,8 \pm 3,9 \text{ mg.kg}^{-1}$) Al ($373,95 \pm 17,1 \text{ mg.kg}^{-1}$), Cu ($12,6 \pm 0,7 \text{ mg.kg}^{-1}$), Fe ($609,3 \pm 24,1 \text{ mg.kg}^{-1}$), Ni ($8,7 \pm 0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$), Zn ($25,2 \pm 1,2 \text{ mg.kg}^{-1}$), Co ($0,08 \pm 0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$) olarak belirlenmiştir.

Elemental Analysis of *Hypericum triquetrifolium* Species by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Keywords

Hypericum triquetrifolium,
Microwave digestion,
ICP-MS,
Heavy metal

Abstract: The aim of this study is to explore the presence and content of metals; lead(Pb), Mercury(Hg), arsenic(As), selenium(Se) and semi-metals; aluminium (Al), cadmium (Cd), copper (Cu), iron (Fe), nickel (Ni), zinc (Zn), Cobalt (Co), calcium (Ca), potassium(K) in aerial part of *Hypericum triquetrifolium* species collected from Adana-Tarsus by using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) method. A convenient microwave technique has been used at the stage of preparing the plant sample for analysis. As a result of ICP-MS measurements, heavy metals with high toxicity such as mercury ($0.35 \pm 0.01 \text{ mg.kg}^{-1}$) and lead ($6.36 \pm 0.25 \text{ mg.kg}^{-1}$), were determined, however other heavy metal such as arsenic and cadmium were not found in the plant sample. The results obtained showed that the alkaline earth metals, calcium ($1226.780 \pm 43.4 \text{ mg.kg}^{-1}$) and potassium ($10308 \pm 103.7 \text{ mg.kg}^{-1}$) contents were found to be quite high in the plant sample. The amounts of other elements analyzed in the plant species were; Se ($129.8 \pm 3.9 \text{ mg.kg}^{-1}$) Al ($373.95 \pm 17.1 \text{ mg.kg}^{-1}$), Cu ($12.6 \pm 0.7 \text{ mg.kg}^{-1}$), Fe ($609.3 \pm 24.1 \text{ mg.kg}^{-1}$), Ni ($8.7 \pm 0.4 \text{ mg.kg}^{-1}$), Zn ($25.2 \pm 1.2 \text{ mg.kg}^{-1}$), Co ($0.08 \pm 0.01 \text{ mg.kg}^{-1}$), respectively.

1. Giriş

Tıbbi bitkiler kullanılarak hazırlanan bitkisel preparatların, hastalıkların önlenmesi ve tedavi edilmesi amacı ile toz drog ya da farklı farmasötik formlar halinde kullanımlarının son yıllarda

gösterdiği artış göz önüne alındığında, bu ürünlerin halk sağlığı açısından güvenli olabilmeleri için belirli standartlara sahip olması aynı zamanda güvenilirlik, kalite ve etkinliklerinin belirlenmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır [1]. Bitkisel ilaçların güvenliliğini doğrudan etkileyebilecek temel faktörlerden birisi de

toprak, su ve havadan ağır metalleri kolaylıkla absorbe ederek kontamine olabilmeleridir. Yoğun trafiğin bulunduğu yol kenarları, şehir atıklarının depolandığı bölgeler ve atık sularının uzun süreli kullanımına sahip alanlara yakın alanda yetişen bitkilerde ağır metal oranlarının yüksek seviyelerde bulunduğu bildirilmiştir [2]. Bunun yanı sıra yağmurlar, atmosferdeki toz bulutları ve bitki koruma ajanlarının üretimde kullanılması sonucunda bu toksik elementlerin bitkilerde birikmesi söz konusudur [3].

Ağır metaller arasında özellikle civa, kurşun, arsenik ve kadmiyum toksik özelliktedir ve çok düşük konsantrasyonlarda mutajenik etki gösterirler [4, 5]. Tıbbi bitkilerin doğadan toplanıp preparat haline dönüştürülmesinden sonra, bitkilerde tutunan bu ağır metaller nihayet insan vücuduna girer ve santral sinir sistemi dahil olmak üzere karaciğer, akciğerler, kalp, böbrek ve hormonların normal işlevlerini bozarak hipertansiyon, karın ağrısı, deri döküntüleri, bağırsak ülseri ve farklı kanser türlerinde dahil pek çok ciddi sağlık problemine yol açabilirler [6]. *Hypericum* türleri, halk arasında yüzyıllardan bu yana şifa verici bir ot olarak sinir hastalıkları, adet krampları, siyatik, eklem iltihabı ve midevi rahatsızlıklardan kaynaklanan ağrıların giderilmesinde ve bazı cilt hastalıklarının tedavisinde kullanılmaktadır [7, 8]. Türkiye’de 106 takson ile temsil edilen *Hypericum* cinsine ait türler arasında tıbbi öneme sahip en yaygın tür olan *H. perforatum* üzerinde yürütülen çok sayıda prelinik ve klinik araştırma sonucu bitkinin topraküstü kısımlarının antidepresan, antiviral, antimikrobiyal, antitumoral, antienflamatuvar, antiülserojenik etkinliklerini bildirmektedir [9, 10]. Türkiye’de sarıkantaron adı ile bilinen bu türün halk arasında dahilen antispazmodik, yatıştırıcı ve kurt düşürücü olarak, haricen ise yara ve yanıkların tedavisinde yaygın olarak kullanıldığı kayıtlıdır [11]. Bununla birlikte Anadolu’da geniş yayılış gösteren *H. triquetrifolium* türünün de halk tıbbında cilt ve gastrointestinal hastalıkların tedavisinde kullanımı kayıtlıdır [12].

Bu çalışmanın amacı, Adana-Tarsus otoyolunu çevreleyen arazide doğal olarak yetişen *H. triquetrifolium* türünün topraküstü kısımlarının ağır metal içeriklerinin indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) yöntemi ile analiz edilmesidir. Bilindiği gibi elementel analizde kullanılan en yaygın spektroskopik yöntemler, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (A-AAS), Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (GF-AAS), İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektrometresidir (ICP-OES) [13, 14]. Elementel analizde uygulanacak yöntemin seçiminde belirleyici olan en önemli parametre analizi yapılacak olan numunedeki elementlerin derişim seviyeleridir. ICP-MS yöntemi birçok element için ppb seviyesinden

daha düşük derişimdeki tayin sınırına sahip olması, geniş doğrusal aralık sağlaması, aynı örnekte çoklu elementel analiz imkânı sağlaması, daha küçük numune miktarlarında çalışmaya olanak sağlaması ve güvenilirliği açısından ağır metallerin ve eser elementlerin analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır [13, 15-19].

Elementel analizde kullanılacak yöntemin seçimiyle birlikte numunenin analize hazır hale getirilmesi için uygulanacak çözünürleştirme basamağı da elde edilen sonuçların doğruluğu açısından önem taşımaktadır [20]. Bitki preparatlarının elementel analize hazırlanması aşamasında yaygın olarak; yaş yakma, kuru yakma ve mikrodalga yakma yöntemleri kullanılmaktadır. Son yıllarda, yapılan çalışmalarda mikrodalga yakma yöntemi, diğer yakma proseslerine göre uçuşu türlerden dolayı madde kaybının az olması, daha hızlı, kolay ve tekrarlanabilirliğinin yüksek olması gibi avantajlara sahip olması açısından daha çok tercih edilmektedir [13, 15, 16, 21, 22]. Farklı bölgelerden toplanan *H. triquetrifolium* bitki örneğindeki ağır metal analizine ilişkin önceki çalışmalarda yaş yakma, kuru yakma yöntemleriyle kullanılmış olup, mikro dalga yönteminin uygulandığı bir çalışma söz konusu olmamaktadır. Ek olarak önceki çalışmalarda kullanılan analiz yöntemleri; A-AAS, GF-AAS ve ICP-OES olmaktadır. Bu çalışmada, *H. triquetrifolium* bitkisinin toz haline getirilen toprak üstü kısımlarının mikrodalga yöntemiyle analize hazır hale getirilmesinin ardından, ppb seviyesinin altında tayin sınırına sahip olan ICP-MS yöntemi kullanılarak ağır metal içeriği belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Çalışma da materyal olarak, Adana-Tarsus otoyolunu çevreleyen arazide doğal olarak yetişen *H. triquetrifolium* (Çukurova Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Herbariumu, CUEF1699, Haziran 2020) bitkisinin toprak üstü kısmındaki ağır metallerin ve eser elementlerin miktarları analiz edilmiştir. Analizi yapılan tüm elementlerin standart çözeltileri Perkin Elmer Multi ICP-MS standart solution, 1000 µg/ml kullanılarak %2’lik HNO₃ çözeltisi içerisinde hazırlanmıştır. Tüm çözeltilerin hazırlanmaları sırasında Elga (Option Q7) ultrasaf su kullanılarak elde edilen ultra saf su kullanılmıştır.

2.2. Örneklerin hazırlanması

Çalışmada bitki numunesinin elementel analize hazırlanmasında mikro dalga yakmalı parçalama tekniği kullanılmıştır.

2.3. Metot

Kurutulup toz haline getirilen homojen bitki numunesinden 3 eşit miktarda 0.1 gramlık

numuneler tartılarak, mikrodalga yakma cihazının (Berghof, Speedwave Xpert) teflon yakma kaplarına konulmuş ve sırasıyla üzerine 5 mL HNO₃ ve 3.0 mL H₂O₂ çözeltileri eklenerek karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra 10 dakika beklenilip yakma kaplarının ağzı kapatılarak Tablo 1.'de verilen sıcaklık programı uygulanmıştır.

Tablo 1. Mikro dalga ısıtmalı yakma işleminde bitki numunelerinde uygulanan sıcaklık programı

| Basamak | T(°C) | P(bar) | Zaman(Dakika) |
|---------|-------|--------|---------------|
| 1 | 150 | 30 | 5 |
| 2 | 190 | 35 | 10 |
| 3 | 50 | 14 | 15 |

3. Bulgular

H. triquetrifolium bitkisinin toprak üstü kısmının ICP-MS yöntemiyle analizi sonucunda saptanan ağır metal içerikleri sonuçların % bağlı standart sapma (%BSS) değerleri ile birlikte Tablo 2'de verilmektedir.

Tablo 2. *Hypericum triquetrifolium* için saptanan ağır metal içerikleri (n=3)

| Element | mg.kg ⁻¹ | %BSS |
|---------|---------------------|------|
| Al | 374,0 ±17,0 | 4,6 |
| Cd | *LOD | - |
| Cu | 12,6±0,6 | 5,3 |
| Fe | 609,3±24,1 | 4,0 |
| Ni | 8,7±0,4 | 4,4 |
| Zn | 25,2±1,3 | 5,0 |
| Co | 0,08±0,01 | 11,4 |
| Ca | 1226,780±43 | 3,5 |
| K | 10308,0±104,0 | 1,0 |
| Se | 129,8 | 3,0 |
| As | *LOD | - |
| Hg | 0,35±0,01 | 3,9 |
| Pb | 6,4±0,3 | 4,0 |

*LOD: Tespit limitinin altında

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, bulunan metal içeriklerinin Dünya Sağlık Örgütü verilerine göre kabul edilebilir aralıkta olduğu gözlenmiştir [23].

4. Tartışma ve Sonuç

DSÖ verilerine göre dünya nüfusunun %80'inin birinci basamak tedavide bitkisel preparatları tedavi amaçlı kullanmaktadır. Bitkisel preparat kullanımındaki artışın yanı sıra preparatların terapötik etkilerinin kimyasal bileşimleri ile ilişkili olması, tıbbi amaçla kullanılan bitkisel türlerin elementel analizini gerekli kılmaktadır. Daha önce aynı türe ait farklı bölgelerden toplanan örnekler ile yapılan çalışmalar ile türe ait metal içerikleri analiz edilmiştir [24,25,26]. Elde edilen sonuçlara göre Güney Doğu Anadolu bölgesinden (Diyarbakır) toplanan *H. triquetrifolium* örneklerinde arsenik (0,31±0,02 mg.kg⁻¹) ve kadmiyum (0,07±0,005 mg.kg⁻¹) ağır metallerinin tespit edilmesine karşılık ICP-MS yöntemi ile analiz edilen numunede bu ağır metallere

rastlanmamıştır. Mevcut araştırmada 373,953±17,1 mg.kg⁻¹ olarak bulunan Al içeriği aynı tür için 161±17,1 mg.kg⁻¹ olarak belirlenmiştir [24]. Özellikle, alüminyum miktarının bitki numunesinin yetiştiği toprağın asiditesine bağlı olup, asidik topraklardan pasif difüzyonla bitkiye geçerek genç yapraklarda toplandığı bilinmektedir [27]. Tablo 2.'de görüldüğü gibi makro elementlerden sırasıyla K ve Ca yüksek miktarlarda bulunmuştur. Daha önce yapılan çalışmalarda *H. triquetrifolium* türleri yaş yakma prosesi ve FAAS yöntemi kullanarak, K içeriğini için çalışmadaki sonuçlarla uyumlu olarak 820-1100 mg.kg⁻¹ olarak belirlerken, Ca miktarı daha az olarak 100-500 mg.kg⁻¹ Aralığında belirlemişlerdir [24]. Türkiye'nin batı bölgesinden (İzmir) toplanan örneklerden, elde edilen bitki ekstraktındaki yaş yakma prosesini takip eden FAAS yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen analiz sonucunda Ca miktarını, 433 mg.kg⁻¹ olarak bildirmişlerdir [28]. Yaptığımız çalışmada mikro elementlerin bulunma miktarları Ni < Cu (12,6 mg.kg⁻¹) < Zn < Se < Fe olarak tespit edilmiştir. Önceki çalışmalarda, Cu miktarı, FAAS ile benzer olarak farklı *Hypericum triquetrifolium* 13-17 mg.kg⁻¹ [26] olarak bulunmuşken, ICP-OES tekniği ile 6 mg.kg⁻¹ [24] olarak belirlenmiştir. Tablo 2.'de elde edilen sonuçlardan Ni içeriğine bakıldığı zaman literatürdeki aynı tür için elde edilen değerler GF-AAS ile 0,5 mg.kg⁻¹ ve ICP-OES tekniği ile 1,2 mg.kg⁻¹ olmak üzere bu çalışmadaki sonuçlardan oldukça düşük sonuçlar elde edilmiştir [24, 26]. Aynı şekilde, yaş yakma ve FAAS yöntemiyle Fe içeriği 125 mg.kg⁻¹ [24] olarak tayin edilirken; bu çalışmada uygulanan analiz ve yakma yöntemleriyle 603,9 mg.kg⁻¹ olarak bulunmuştur. Analiz edilen ağır metallerden Pb miktarı (6,39 mg.kg⁻¹), literatürdeki yaş yakma ve ICP-OES tekniği ile aynı tür için 0,39 mg.kg⁻¹ değerine kıyasla oldukça yüksek miktarda bulunmuş, literatürde bu tür için Hg analize yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmadığı için herhangi bir kıyaslama yapılamamıştır [24].

Türkiye'nin kuzey kesimindeki endüstriyel alanda topladıkları, *Hypericum perforatum* L. türü için yaş yakma ve FAAS yöntemi kullanılarak yaptıkları elementel analizlerde ortalama değerleri, Cu için 6,3 mg.kg⁻¹; Fe için 434,3 mg.kg⁻¹; Zn elementini 68,3 mg.kg⁻¹ ve Pb ağır metal içeriğini 47,5 mg.kg⁻¹ olarak vermişlerdir [25]. Çalışmada belirtilen metal içeriklerinin örneklerin toplandığı bölgelere bağlı olarak geniş aralıkta sonuçlar elde etmişlerdir.

Yaptığımız çalışmada elde edilen metal içeriklerinin diğer çalışmalar ile kıyaslandığında öncelikle bitki numunelerinin toplandığı bölgelerdeki gerek toprak yapısı, trafik yoğunluğu ve endüstriyel yapıya bağlı olarak değişiklik gösterdiği, aynı zamanda kullanılan analiz yöntemi ve numune hazırlama yöntemine de bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlardan yola çıkarak daha hızlı ve numunedeki uçucu bileşenlerin kaybını engelleyen mikrodalga

ısıtmalı numune hazırlama yönteminin ve ppb seviyesinin altında analiz imkânı sağlayan ICP-MS yönteminin *Hypericum triquetrifolium* bitkisinin elementel analizi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Yapılan çalışmada *Hypericum perforatum* türüne benzerliğinden ötürü kantaron olarak halk arasında tıbbi kullanımı kayıtlı olan *Hypericum triquetrifolium* bitkisinin toprak üstü kısımlarından hazırlanan numunenin elementel içeriği incelenmiş, insan vücudundaki birçok metabolik reaksiyon için gerekli olan Ca ve K elementlerince zengin olduğu, ağır metallerden As ve Cd içermediği belirlenmiştir. Çalışmada türün taşıdığı ağır metal ve eser element miktarlarının dünya sağlık örgütünün kabul ettiği aralıkta olduğu belirlenmiştir [23].

Yapılan çalışmanın Adana bölgesinde yetişen *Hypericum triquetrifolium* türüne ait daha önce yapılan bir çalışma olmaması açısından literatüre ve daha sonra ki yapılacak çalışmalara katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bitki materyalinin Çukurova Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Herbaryumunda saklanması ve numaralandırılması konusunda yardımlarından ötürü Doç. Dr. Serpil Demirci Kayıran'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] Folashade, K. O., Omoregie, E. H., Ohogu, A. P. 2012. Standardization of Herbal Medicines - A Review. International Journal of Biodiversity and Conservation, 4(3), 101-112.
- [2] Türkyılmaz, A., Sevik, H., Çetin, M., Saleh, E. A. 2018. Changes in Heavy Metal Accumulation Depending on Traffic Density in Some Landscape. Plants. Polish Journal of Environmental Studies, 27(5), 2277-2284.
- [3] Maobe, M. A. G., Gatebe, E., Gitu, L., Rotich, H. 2012. Profile of heavy metals in selected medicinal plants used for the treatment of diabetes, malaria and pneumonia in Kisii region, Southwest Kenya. Global Journal of Pharmacology, 6(3), 245-251.
- [4] Kakosy, T., Hudak, A., Naray, M. 1996. Lead Intoxication Epidemic Caused by Ingestion of

Contaminated Ground Paprika. Journal of Toxicology: Clinical Toxicology, 34(5), 507-511.

- [5] Sathivelu, A., Gajalakshmi, S., Iswarya, V., Ashwini, R., Divya, G., Mythili, S. 2012. Evaluation of heavy metals in medicinal plants growing in Vellore District. European Journal of Experimental Biology, 2(5), 1457-1461.
- [6] Haider, S., Naithani, V., Barthwal, J., Kakkar, P. 2004. Heavy Metal Content in Some Therapeutically Important Medicinal Plants. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 72(1), 119-127.
- [7] Çırak, C., Kurt, D., 2014. Önemli Tıbbi Bitkiler Olarak *Hypericum* Türleri. ANADOLU journal of the Aegean Agricultural Research Institute, 24(1), 42-58.
- [8] Kaçar, O., Azkan, N. 2010. Tıbbi bitki olarak sarı kantaron (*Hypericum perforatum* L.) ve halk sağlığındaki yeri. Dünya Gıda Dergisi, 82-89.
- [9] Barnes, J., Anderson, L. A., Phillipson, J. D. 2001. St John's wort (*Hypericum perforatum* L.): review of its chemistry, pharmacology and clinical properties. Journal of Pharmacy and Pharmacology. 53: 583-600.
- [10] Baytop, T. 1999. Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi, Geçmiste ve Bugün. Nobel Tıp Kitabevleri, II. Baskı ISBN: 975-420-021- 1. İstanbul, 480s.
- [11] Başköse İ., Savran A. 2018. A new species from southern Anatolia (Dedegöl Mountain Series - Çürük Mountain) in Turkey: *Hypericum bilgehanbilgili* (Hypericaceae). Phytotaxa. 374(2), 110-118.
- [12] Çırak, C., Radusiene, J., Janulis, V., Ivanauskas, L., Çamaş, N., Ayan, A. K. 2011. Phenolic constituents of *Hypericum triquetrifolium* Turra (Guttiferae) growing in Turkey: variation among populations and plant parts. Turkish Journal of Biology, 35, 449-456.
- [13] Tokalioglu, S. 2012. Determination of trace elements in commonly consumed medicinal herbs by ICP-MS and multivariate analysis. Food Chemistry, 134(4), 2504-2508.
- [14] Bulska, E., Ruszczyńska, A. 2017. Analytical Techniques for Trace Element Determination. Physical Sciences Reviews, 20178002.
- [15] Yang, F. Y., Jiangab S. J., Sahayam A. C. 2014. Combined use of HPLC-ICP-MS and microwave-assisted extraction for the determination of cobalt compounds in nutritive supplements. Food Chemistry, 147, 215-219.
- [16] Kılıç, S. 2018. Comparison of mineral element amounts of aromatic plant and their oils. Gıda, 43(4), 617-623.

- [17] Sumontha Nookabkaew, S., Rangkadilok, N., Satayavivad, J. 2006. Determination of Trace Elements in Herbal Tea Products and Their Infusions Consumed in Thailand. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 6939-6944.
- [18] Avula, B., Wang, Y., Smillie, T. J., Aydin, N. S., Khan, I. 2010. Quantitative Determination of Multiple Elements in Botanicals and Dietary Supplements Using ICP-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 8887-8894.
- [19] Zhao, X., Wei, J., Shu, X., Kong, W., Yang, M. 2016. Multi-elements determination in medical and edible *Alpinia oxyphylla* and *Morinda officinalis* and their decoctions by ICP-MS. *Chemosphere*, 164, 430-435.
- [20] Queralt, I., Ovejero, M., Carvalho L., Marques A. F., Llabres J. M. 2005. Quantitative determination of essential and trace element content of medicinal plants and their infusions by XRF and ICP techniques. *X-Ray Spectrometry*, 34, 213-217.
- [21] Bizzi, C. A., Nóbrega, J. A., Barin, J. S., Oliveira, J. S. S., Schmidt, L., Mello, P. A., Flores, E. M. M. 2014. Effect of simultaneous cooling on microwave-assisted wet digestion of biological samples with diluted nitric acid and O₂ pressure. *Analytica Chimica Acta*, 837, 16-22.
- [22] Kilic, S., Soylak, M. 2020. Determination of trace element contaminants in herbal teas using ICP-MS by different sample preparation method. *Journal of Food Science and Technology*, 57, 927-933.
- [23] World Health Organization. *Quality Control Methods for Medicinal Plant Materials*, WHO Offset Publication. WHO Geneva, 1998.
- [24] Yener, I. 2019. Trace Element Analysis in Some Plants Species by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). *Jist*, 9(3), 1492-1502.
- [25] Ayan, A. A., Kizilkaya, R., Cirak, C., Kevseroglu, K. 2006. Heavy Metal Contents of St. John's wort (*Hypericum perforatum* L.) Growing in Northern Turkey. *Journal of Plant Sciences*, 1(3), 182-186.
- [26] Gomez, M. R., Ceutti, S., Olsina R. A., Silva, M. F., Martinez, L. D. 2004. Metal content monitoring in *Hypericum perforatum* pharmaceutical derivatives by atomic absorption and emission spectrometry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 34: 569-576.
- [27] Hayacibara, F. M., Queiroz, C. S., Tabchouryand, C. P. M., Cury, J. A. 2004. Fluoride and aluminum in teas and tea-based beverages. *Revista de Saúde Pública*, 38(1), 100-105.
- [28] Elgin Cebe, G., Sogut, O. 2018. Calcium and Magnesium Contents in Three *Hypericum* L. Species from Turkey. *Journal of Medicinal Food*, 8, 819-822.

Contributions to the Turkish Aphid Fauna from Aegean and Mediterranean Part of Turkey

Özhan ŞENOL*¹, Gazi GÖRÜRÜ¹, Gizem BAŞER¹, Hayal AKYILDIRIM BEĞEN²

¹Niğde Omer Halisdemir University, Arts and Science Faculty, Department of Biotechnology, 51100, Niğde, Turkey

²Artvin Coruh University, Health Services Vocational School, 08100, Artvin, Turkey

(Alınış / Received: 01.05.2021, Kabul / Accepted: 23.06.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Keywords

Aegean and Mediterranean
Part,
Aphid,
Hemiptera,
Turkey

Abstract: The study conducted in Antalya and Muğla provinces from March to June, 2020. *Aphis (Aphis) cirsioleracei* (Börner, 1932), *Aphis (Aphis) coronillae* Ferrari 1872, *Aphis (Aphis) multiflorae* Barbagallo & Stroyan 1982, *Aphis (Aphis) polygonacea*, Matsumura 1917, *Aphis (Aphis) sogdiana* Nevsky 1929, *Dasyaphis mirabilis* (Tseng & Tao 1938), *Hyperomyzus (Hyperomyzus) carduellinus* (Theobald 1915), *Rhopalosiphum padiformis* Richards 1962, *Toxoptera vandergooti* (Börner 1933), *Sinochaitophorus maoi* Takahashi 1936, *Sipha (Rungisia) taurica*, Mamontova 1959, *Sipha (Rungisia) burakowskii* Holman & Szelegiewicz 1974, *Sitobion (Sitobion) kamtshaticum* (Mordvilko 1919), were recorded as new entry for Turkey aphid fauna. This study aimed to give detailed information about thirteen new entries for Turkey aphid fauna.

Türkiye'nin Ege ve Akdeniz Bölgesinden Türkiye Afıt (Hemiptera: Aphidoidea) Faunasına Katkıları

Anahtar Kelimeler

Ege ve Akdeniz Bölgesi,
Afit,
Hemiptera,
Türkiye

Özet: Çalışma 2020 yılı Mart ile Haziran ayları arasında Antalya ve Muğla illerinde gerçekleştirilmiştir. *Aphis (Aphis) cirsioleracei* (Börner, 1932), *Aphis (Aphis) coronillae* Ferrari 1872, *Aphis (Aphis) multiflorae* Barbagallo & Stroyan 1982, *Aphis (Aphis) polygonacea*, Matsumura 1917, *Aphis (Aphis) sogdiana* Nevsky 1929, *Dasyaphis mirabilis* (Tseng & Tao 1938), *Hyperomyzus (Hyperomyzus) carduellinus* (Theobald 1915), *Rhopalosiphum padiformis* Richards 1962, *Toxoptera vandergooti* (Börner 1933), *Sinochaitophorus maoi* Takahashi 1936, *Sipha (Rungisia) taurica*, Mamontova 1959, *Sipha (Rungisia) burakowskii* Holman & Szelegiewicz 1974, *Sitobion (Sitobion) kamtshaticum* (Mordvilko 1919)'un Türkiye afıt faunası için yeni kayıt olarak belirlendi. Bu çalışmayla Türkiye afıt faunası için yeni kayıt olan on üç yeni türle ilgili detaylı bilgi aktarmak hedeflenmektedir.

1. Introduction

In the beginning of the 19th century, the primary study about Turkey aphid fauna started. Studies on the aphid fauna of our country have started to increase relatively since the 1950s and the distribution, locality and host plants information of aphid species, has been started to present by both foreign researchers and Turkish researchers [1], [2]. First detailed study about Turkey aphid fauna was conducted by Görür et al. [3] and with this study 464 species and 12 subspecies listed. Since 2012 the studies about Turkey aphid fauna gradually increased and recently with contributions of various researchers Turkey aphid fauna reached to nearly 585 species [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10]. When we considered Turkey geographic features and

climatic variations, it is expected that Turkey aphid diversity has to be richer than current findings, so there is need to be more detailed researches from different part of Turkey.

2. Material and Method

The study conducted in Antalya, Muğla and Karaman provinces from March to June 2020. Samples identified with Olympus BX51 microscope according to Blackman & Eastop [11] and current species status checked by Favret [12]. To describe new aphid entry for Turkey aphid fauna BL (body length), BW (body weight), PT (5th or 6th antennal segment process terminalis), BASE (5th or 6th antennal segment base), SIPH L (siphinculi length), SIPH W (siphinculi weight), RIV+V (ultimate rostral segments), HT II

(Hind tarsus II), ANT III (3rd antennal segment) used as distinctive morphometric characters. The voucher samples were stored at the Biotechnology Department of Nigde Ömer Halisdemir University.

3. Results

Aphis (Aphis) cirsioleracei

Antalya/Manavgat; 31.V.2020

Wax dusted black aptera individuals were feeding shoot of *Cirsium* sp.. The populations were densely ant attended. ANT 5 segmented. They have black siphunculi and cauda that with 6 hairs. B.L. 1.10 mm. PT/BASE (0,19 mm/0,07 mm) 2.71.

Aphis (Aphis) coronillae

Muğla/Fethiye; 15.III.2020

Black aptera individuals were feeding on undersides of leaves of *Medicago* sp. The dorsal abdomen of individuals with extensive dark sclerosation, divided into polygons. BL. 1.78 mm. PT/BASE (22/12) 1.83; SIPH L/Cauda (0.46 mm/0.22 mm) 2.09; SIPH L/BL (0.46 mm/1.78 mm) 0.25; SIPH L/ANT III (0.46 mm/0.35 mm) 1.3. Longest hairs on ANTIII 12 µm.

Aphis (Aphis) multiflorae

Antalya/it is on the way to between Manavgat and Akseki; Antalya/Manavgat 30.V.2020

Small yellowish black aptera individuals were feeding on leaf nodes of *Erica bocquetti*. They have uniformly dark siphunculi. BL 0.95 mm. PT/BASE (0.09 mm/0.05 mm) 1.8; SIPH L/Cauda (0.08 mm/0.11 mm) 0.72; RIV+V/HTII (0.09 mm/0.08 mm) 1.12.

Aphis (Aphis) polygonacea

Antalya/Kaş-Ovaköy 2.VI.2020

Yellow aptera individuals were feeding on stem and undersides of leaves of *Polygonum convolvus*. The individuals have black cauda and siphunculi. BL. 1.80 mm. PT/BASE (0.40 mm/0.10 mm) 4; SIPH L/Cauda (0.55 mm/0.25 mm) 2.2; RIV+V/HTII (0.15 mm/0.11 mm) 1.36.

Aphis (Aphis) sogdiana

Antalya/Manavgat 31.V.2020

Small pale green aptera individuals were feeding on undersides of leaves of *Ulmus* sp. BL. 1.40 mm. PT/BASE (0.16 mm/0.07 mm) 2.28; SIPH L/Cauda (0.14 mm/0.17 mm) 0.82; RIV+V/HTII (0.09 mm/0.07 mm) 1.28.

Dasyaphis mirabilis

Antalya/Serik-Uçansu waterfall 30.V.2020

Small yellow aptera individuals were feeding on undersides of leaves of *Juglans* sp. Antenna 3 segmented. BL 1.15 mm.

Hyperomyzus (Hyperomyzus) carduellinus

Muğla/Yatağan and Gülağzı 13.III.2020; Antalya/Alanya 16.III.2020; Antalya/Döşemealtı 01.VI.2020

Green aptera individuals were feeding on receptacle of *Sonchus* sp. BL 2.28 mm. ANTIII has 20 secondary rhinaria, ANTIV and ANT V have 0 secondary rhinaria. PT/BASE (0.63 mm/0.14 mm) 4.5; PT/Cauda (0.63 mm/0.27 mm) 2.33.

Rhopalosiphum padiformis

Antalya/Kumluca-Kargılı picnic site 01.VI.2020

Dark green aptera individuals were feeding on curved leaves of *Arundo* sp. BL. 1.70 mm. PT/BASE (0.38 mm/0.09 mm) 4.22; SIPH L/Cauda (0.26 mm/0.12 mm) 2.16; SIPH L/SIPH W (0.26 mm/0.08 mm) 3.25; SIPH L/BL (0.26 mm/1.70 mm) 0.15; RIV+V/HTII (0.12 mm/0.10 mm) 1.2.

Toxoptera vandergooti

Muğla/Akbük 14.III.2020

Green aptera individuals were feeding on receptacle of *Anthemis* sp. BL 1.50 mm. PT/BASE (0.47 mm/0.10 mm) 4.7; SIPH L/Cauda (20 mm/11 mm) 1.8. RIV+V 0.12 mm.

Sinochaitophorus maoui

Antalya/Alanya-Alara 30.V.2020; Antalya/Manavgat 31.V.2020

Small green aptera individuals were feeding on undersides of leaves of *Ulmus* sp. and densely ant attended. Cauda knobbed, siphunculi short truncate cones and anal plate bilobed. BL. 1.15 mm. SIPH L/SIPH W (0.07 mm/0.05 mm) 1.4; PT/BASE (0.07 mm/0.09 mm) 0.77; RIV+V/HTII (0.09 mm/0.09 mm) 1; ANT III 0.22 mm.

Sipha (Rungia) burakowskii

Antalya/Akdeniz University Campus area 01.VI.2020

Black aptera individuals were feeding on leaf stalks of *Hordeum* sp. and ant attended. BL. 1.50 mm. PT/BASE (0.07 mm/0.07 mm) 1; RIV+V/HTII (0.08 mm/0.10 mm) 0.8; BL/BW (1.50 mm/0.64 mm) 2.34.

Sipha (Rungisia) taurica

Antalya/ it is on the way to between Serik and Köprülü canyon 31.V.2020

Yellow aptera individuals were feeding on undersides of leaves of *Cynodon* sp. ANT 5 segmented. BL. 1.10 mm. PT/BASE (0.08 mm/0.06 mm) 1.33; BL/BW (1.10 mm/0.45 mm) 2.44; RIV+V/HTII (0.08 mm/0.12 mm) 0.66.

Sitobion (Sitobion) kamtshaticum

Antalya/ it is on the way to between Manavgat and Akseki 30.V.2020

Orange aptera individuals were feeding on spica of *Triticum* sp. ANT III bears one secondary rhinaria. Antenna and siphinculi black, cauda pale and tibia pale, but black distally. BL. 1.70 mm. PT/BASE (0.70 mm/0.11 mm) 6.36; SIPH L/Cauda (0.47 mm/0.30 mm) 1.56; SIPH L/BL (0.47 mm/1.70 mm) 0.27; RIV+V/HTII (0.12 mm/0.14 mm) 0.85. Longest hairs of ANTH is 20 µm.

4. Discussion and Conclusion

Up to date approximately 585 aphid species determined from Turkey. Currently Şenol et al. [13] added *Acyrtosiphon (Acyrtosiphon) papaverisuctum* (Zhang, Chen, Zhong & Li, 1999), *Aphis (Aphis) aquilonalis* Stekolshchikov & Khruleva, 2015, *Brachyunguis (Brachyunguis) tamaricophilus* (Nevsky, 1928), *Diuraphis (Diuraphis) muehlei* (Börner, 1950), *Melanaphis elisabethae* (Ossiannilsson, 1967), *Metopolophium (Metopolophium) chandrani* (David & Narayanan, 1968), *Paczoskia meridionalis* Holman, 1981, *Paracletus donisthorpei* Theobald, 1929, *Sitobion (Sitobion) rosaiformis* (Das, 1918), *Uroleucon (Uroleucon) murale* (Buckton, 1876) from south eastern part of Turkey. The genus *Dasyaphis* Takahashi, 1918 and *Sinochaitophorus* Takahashi, 1936 also new genus entry for Turkey aphid fauna. The genus *Dasyaphis* includes two species as *D.mirabilis* and *D.rhusae*, which are oriental originated. The genus *Sinochaitophorus* includes one species (*S.maoi*), which recorded from Siberia, Mangolia and China. With this study 13 aphid species determined as new records for Turkey aphid fauna and Turkish aphid fauna reached to nearly 598 aphid species. When we evaluate geographical and climatic features of Antalya, Muğla and Karaman, these findings were preliminary results of our project and it is expected that the more new entries will determine from study area.

Acknowledgment

The authors thank to the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK; Project Number 119Z250).

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] Tuatay, N., Remaudiere, G. 1964. Première contribution au catalogue des Aphididae (Hom.) de la Turquie. *Revue de Pathologie Végétale et d'Entomologie Agricole de France*, 43(4), 243-278.
- [2] Çanakçıoğlu, H. 1975. The Aphidoidea of Turkey. University of İstanbul Forestry Faculty Press, İstanbul, 309 pp.
- [3] Görür, G., Akyıldırım, H., Olcabey, G., Akyürek, B. 2012. The aphid fauna of Turkey: An updated checklist. *Archives of Biological Science Belgrade*, 64(2), 675-692.
- [4] Remaudière, G., Toros, S., Özdemir, I. 2006. New contribution to the aphid fauna of Turkey (Hemiptera, Aphidoidea). *Revue française d'Entomologie*, 28(2), 75-96.
- [5] Görür, G., Şenol, Ö., Akyıldırım Beğen, H. 2019. Adıyaman, Malatya ve Şanlıurfa İllerinden Belirlenen Afit Türlerinin Türkiye Afit Faunasına Katkıları Açısından Değerlendirilmesi. *Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi*, 45(2), 103-115.
- [6] Görür, G., Şenol, Ö., Akyıldırım Beğen, H., Akyürek, B. 2020. Foresights derived from recent studies conducted on Turkey aphid fauna. *Atatürk University Journal of Agricultural Faculty*, 51(1), 63-68.
- [7] Kök, Ş., Kasap, I. 2019. Aphid (Hemiptera: Aphididae) species of the South Marmara Region of Turkey including the first record of *Dysaphis radicola meridialis* Shaposhnikov, 1964 for the aphid fauna of Turkey. *Turkish Journal of Entomology*, 43(1), 63-78.
- [8] Özdemir, I. 2020. Some New Records on Aphid (Hemiptera, Aphididae) Fauna of Turkey and Aphid Host Plant Interactions. *Journal of the Entomological Research Society*, 22(2), 191-201.
- [9] Kök, Ş., Özdemir, I. 2021. Annotated Systematic Checklist of the Aphids (Hemiptera: Aphidomorpha) of Turkey. *Zootaxa*, 4925(1), 1-74.
- [10] Blackman, R., Eastop, V. 2021. Aphids on the World's plants: An online identification and information guide. <http://www.aphidsonworldsplants.info> (Accession date: 28.05.2021).

- [11] Görür, G., Şenol, Ö., Akyıldırım Beğen, H., Akyürek, B. 2021. Turkish aphid. www.turkishaphid.com (Accession date: 01.07.2021).
- [12] Favret, C. 2020. Aphid Species File. <http://aphid.speciesfile.org> (Accession date: 28.05.2021).
- [13] Şenol, Ö., Görür, G., Beğen, H. A. 2019. Contributions of the Anatolian Diagonal effect on Turkish aphid diversity. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 20(1), 102-109.

Metilen Mavisinin SiCl@AgNP Nanokompoziti ile Gideriminin İncelenmesi

Bülent KIRKAN*¹, Burcu Akyol ORAL²

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Su Enstitüsü, 32000, Isparta, Türkiye

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Yönetimi Anabilim Dalı, 32000, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 18.05.2021, Kabul / Accepted: 05.08.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Biyosentez,
Defne yaprağı,
AgNP,
Nanokompozit,
Metilen mavisini,
Giderim

Özet: Bu çalışmada; defne yaprağı (*Laurus nobilis*) su özütü kullanılarak biyosentez yöntemi ile SiCl@AgNP nanokompozit sentezlenmiştir. Üretilmiş olan nanokompozitin yapısı UV-Vis., FTIR, XRD ve SEM teknikleri ile karakterize edilmiştir. Daha sonra üretilmiş olan nanokompozit adsorbent, sulu çözeltiden bir katyonik boyar madde olan metilen mavisinin (MM) gideriminde değerlendirilmiştir. İlk olarak adsorpsiyon sürecine etki edebilecek parametrelerden, çözelti pH'ı, başlangıç MM konsantrasyonu, temas süresi, adsorbent dozu ve ortam sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve D-R izotermlerine uygunluğu analiz edilmiş ve Langmuir izoterm modeli ile uyum sağladığı gözlemlenmiştir. Gibbs serbest enerjisi, entropi ve entalpi değişikliği termodinamik parametreleri hesaplanmış ve elde edilen değerler MM adsorpsiyonunun uygulanabilirliğini ve endotermik karakterli olduğunu göstermiştir. Biyosentez yöntemi ile üretilmiş olan düşük maliyetli SiCl@AgNP nanokompozitinin sulu çözeltiden MM boyar madde gideriminde etkili bir adsorbent olduğu belirlenmiştir. Ayrıca üretilmiş olan nanokompozit adsorbentin diğer katyonik boyar maddelerin gideriminde de kullanılabileceği önerilmiştir.

Investigation of the Removal of Methylene Blue with SiCl@AgNP Nanocomposite

Keywords

Biosynthesis,
Leave of daphne,
AgNP,
Nanocomposit,
Methylene blue,
Removal

Abstract: In this study; SiCl@AgNP nanocomposite was synthesized by biosynthesis method using water extract of bay leaf (*Laurus nobilis*). The structure of the produced nanocomposite was characterized by UV-Vis., FTIR, XRD and SEM techniques. Then, the produced nanocomposite adsorbent was evaluated in the removal of methylene blue (MM), which is a cationic dye, from the aqueous solution. First, the effects of solution pH, initial MM concentration, contact time, adsorbent dose and ambient temperature were investigated among the parameters that may affect the adsorption process. The suitability of the experimental data to the Langmuir, Freundlich and D-R isotherms was analyzed and it was observed that it was compatible with the Langmuir isotherm model. Thermodynamic parameters of Gibbs free energy, entropy and enthalpy change were calculated and the values obtained showed the applicability of MM adsorption and its endothermic character. It has been determined that low-cost SiCl@AgNP nanocomposite produced by biosynthesis method is an effective adsorbent in MM dyestuff removal from aqueous solution. In addition, it has been suggested that the produced nanocomposite adsorbent can be used in the removal of other cationic dyestuffs.

1. Giriş

Su kaynaklarının kirlenmesi sonucunda oluşacak olumsuz etkiler sadece temiz su talebini sınırlandırmakla kalmayıp sucul ortamda mevcut canlı ekolojisinin de olumsuz etkilenmesine sebep olmaktadır. Dünya üzerinde mevcut su kaynaklarının kirlenmesi sonucunda kullanılamaz duruma gelmesi geleceğe yönelik büyük problemlerin meydana

gelmesine neden olacaktır. Su kirliliği kaynakları; nüfus artışı, şehirleşme, sanayileşme ve tarımsal uygulamalar olmak üzere dört ana başlık altında toplanabilir. Sanayileşmenin artışı ile kullanılan kimyasallar, kontrolsüz deşarj, kapsamlı gerçekleştirilemeyen arıtım sonucunda geri dönüşü mümkün olmayan çevresel sorunlara neden olmaktadır. Özellikle gerçekleştirilen endüstriyel faaliyetler sonucunda meydana gelen kirlilik

*İlgili yazar: bulentkirkkan@sdu.edu.tr

kaynakları toksik ağır metaller ve boyar maddelerdir. Boyar maddelerin kullanımının yaygın olduğu endüstrilerin başlıcaları plastik, kozmetik, deri ve tekstil sektörleridir. Söz konusu sektörlerde boyar madde kullanımının artışı sonucunda atık suyun renk yüküde artış göstermektedir. Su kaynaklarında mevcut farklı kirleticiler sucül ekolojide bulunan canlılarda biyo birikimi sonucunda besin zinciri ile insanlara ulaşmasıyla toksik ve kanserojen etkilere sebep olabilmektedir. Bu nedenle araştırmacılar için bu alanda su kirliliği giderimine yönelik farklı yöntemler üzerine çalışmalarla ilgi günümüzde artış göstermektedir.

Katyonik karakterli boyar madde olan metilen mavisini, su kaynakların kirlenmesinde karşımıza çıkmaktadır. Metilen mavisini molekül kütlesi 373,9 gram ve kapalı formülü ise $C_{16}H_{18}N_3SiCl \cdot 3H_2O$ 'dır. Renk yoğunluğunun fazla olması nedeniyle çok az miktarı bile yoğun renk içeriğine sahip olabilen bir boyar maddedir.

Metalik nanopartikül yapıları kullanım alanlarına göre kendi başlarına ihtiyaca karşılık verememeleri durumunda çekirdek-kabuk (core-shell) yapıya sahip olan nanokompozitler üretilmektedir. Nano yapıya sahip malzemeler, yeni sentez teknikleri kullanılarak ihtiyaca göre talep edilen şekil (çubuk, silindir, kübik vb.) ve özelliklere sahip olarak üretilebilmektedir. Gümüş, nikel, platin, bakır vb. metalik nanopartiküller silika çekirdeğe modifiye edilerek çekirdek-kabuk yapıya sahip nanokompozitler üretilebilmektedir [1].

Biyosentez yöntemi ile üretilmiş olan AgNPs metalik nanopartikül ve nanokompozit malzemelerin teknoloji ve bilimin farklı alanlarında çok geniş kapsamlı olarak farklı uygulama alanlarına sahiptir. Bu uygulama alanları arasında çevresel uygulamalar açısından önderiştirme[2] ve giderim süreçlerinde adsorbent olarak yaygın kullanıma sahiptir [3-9]. Literatürde farklı bitki özütleri [5-12] kullanılarak biyosentez yöntemi ile AgNP nanopartikül üretimi çalışmaları bulunmaktadır. Fakat bir indirgeyici ajan olarak defne yaprağı (*Laurus nobilis*) özütü kullanılarak SiCl@AgNP nanokompozit üretimine ait bir çalışma literatürde bulunmamaktadır.

Biyosentez yönteminde kullanılmış olan defne yaprağı yıl boyunca yaprak dökmeyen bir bitkidir. Ülkemizde Ege, Akdeniz, Karadeniz ve Marmara bölgelerinin kıyı ve iç kısımlarında yetiştiriciliği yapılmaktadır ve ticari olarak değere sahip olan bir bitkidir. Defne bitkisi yaprakları eterik asit bileşimini içermektedir.

Bu çalışmada, ucuz, basit ve çevreci bir yöntem olan biyosentez yöntemiyle defne yaprağı (*Laurus nobilis*) özütünden yararlanılarak AgNPs nanopartikül sentezi yapılmıştır. İlk olarak AgNPs üretiminde etkili olabilecek metal tuzu/bitki özüt karışım oranı, reaksiyon süresi ve sıcaklık parametreleri için optimum koşullar incelenmiştir. Daha sonra elde edilmiş olan optimum koşullarda AgNPs metalik

nanopartiküller katı destek olarak modifiye silikajel üzerine kaplanmış ve yeni SiCl@AgNP nanokompoziti elde edilmiştir. Üretilmiş olan SiCl@AgNP nanokompozit yapısı UV-vis, FTIR, XRD ve SEM teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilmiş olan nanokompozit malzeme kullanılarak katyonik bir boyar madde olan metilen mavisini (MM) giderimi sürecinde adsorbent olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Bunun yanında adsorpsiyon sürecinde gerçekleşen mekanizmanın belirlenmesi amacıyla termodinamik parametreleri hesaplanmış ve elde edilen deneysel sonuçların Langmuir, Freundlich ve D-R adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada kullanılmış olan kimyasal reaktifler Merck veya Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiş olup analitik saflığa sahiptirler. Çalışmada çözücü olarak deiyonize saf su kullanılmıştır. Metilen mavisini (MM) giderim çalışmalarında, ana stok çözeltisi olarak 1000 mg/L'lik konsantrasyonlu çözelti saf su içerisinde $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$ ($x=2-3$) (Merck) tuzunun çözündürülmesi ile elde edilmiştir. Ana stok çözeltiden günlük kullanım amaçlı olan seyreltik deney çözeltileri hazırlanmıştır. Metilen mavisini katyonik boyar maddesi giderim deneylerinde çözelti başlangıç pH'larının ayarlanması amacıyla 0,01 M sodyum hidroksit (NaOH) ve nitrik asit (HNO_3) çözeltileri kullanılmıştır. pH metre (Jenco marka 6173) kalibrasyonunda pH 4 ve 7 değerlerine sahip tampon çözeltilerinden yararlanılmış ve her deneysel çalışma için kör (blank) örnek kullanılmıştır.

2.1. Defne (*Laurus nobilis*) yaprağı özütü hazırlanması

Çevreci yaklaşımla Defne (*Laurus nobilis*) yaprağı özütü, AgNPs üretim sürecinde indirgen ajan olması yanında oluşan nanopartiküllerin kararlaştırılması amacıyla kullanılmıştır. Çalışmada Muğla Menteşe bölgesinden Eylül ayı döneminde toplanmış olan defne bitkisinin yaprakları ilk olarak çeşme suyu ve saf su ile yıkanarak üzerinde bulunabilecek olan muhtemel kirliliklerinden arındırılarak gölgede kurutulmuştur. Kurumuş olan defne yaprakları öğütücü kullanılarak toz haline getirilmiştir.

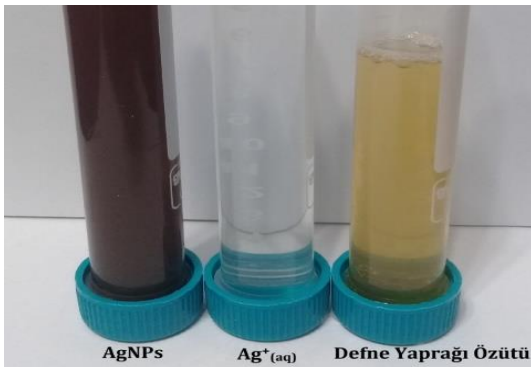
Toz haline getirilmiş olan defne yaprağından 5 gram alınarak 20 dakika süre ile 60 °C sabit sıcaklıkta 100 mL saf suda manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak bitki özütü hazırlanmıştır. Elde edilmiş olan açık sarı renkte çözelti soğumaya bırakıldı ve oda sıcaklığına gelmiş olan çözelti filtre kağıdı yardımıyla süzüldü. Süzüntü AgNPs nanopartikül üretiminde kullanılmak üzere buzdolabında saklandı.

2.2. SiCl@AgNP nanokompozitinin hazırlanması

Modifiye silikajel (SiCl) literatüre uygun olarak sentezlenmiştir [13]. Modifiye silikajel (SiCl) sentezi

iki aşamalı olarak gerçekleştirildi. İlk aşamada ham silikajel yüzeyinin aktive edilmesi için bir cam balon içerisine 25,0 gram ham silikajel alındı ve üzerine 6 mol/L, 100 mL HCl asit ilave edildi ve 24 saat süre ile geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu işlemin sonunda oluşan çözelti süzüldü, süzüntü distile su yardımıyla nötral olana kadar yıkandı ve 160 °C'de 8 saat süre ile etüvde kurumaya bırakılarak aktive silikajel elde edildi. İkinci aşamada ise bir cam balona 20,0 gram aktive silikajel alındı, üzerine silanlama ajanı olan 3-kloropropiltrimetoksisilan bileşiğinden 22,5 mL ve 200 mL kuru toluen ilave edildi. Elde edilen süspansiyon geri soğutucu altında 12 saat süre ile karıştırıldı. Bu işlem sonunda oluşan karışım süzüldü ve süzüntü kısmında mevcut reaktiflerin tamamen giderilmesi amacıyla toluen, alkol ve dietil eter çözücülerini ile yıkandı, 70 °C'de 6 süre ile etüvde kurutuldu.

AgNPs nanopartiküllerin sentezinde AgNO₃ metal tuzu çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu 10 mM olarak alınmıştır. Nanopartikül sentezi sürecinde AgNPs üretimine etkisi olabilecek olan Ag⁺ tuzu/defne yaprak özütü hacim oranı, sentez reaksiyon süresi ve ortam sıcaklığı parametreleri incelenmiş ve nanopartikül üretimi için optimum koşullar belirlenmiştir. İlk olarak toplam çözelti hacmi 30 ml olacak şekilde Ag⁺ iyonu/defne yaprağı özütü çözeltilerinin farklı hacim oranları (25/5; 20/10; 15/15; 10/20; 5/25) ile çalışılmış ve optimum hacim oranının 10/20 olduğu belirlenmiştir. İkinci olarak reaksiyon süresinin AgNPs metalik nanopartikül üretimi üzerine etkisinin incelenmesi için 15 ile 360 dakika reaksiyon sürelerinde çalışılmış ve optimum reaksiyon süresi olarak 180 dakikanın yeterli olduğu belirlenmiştir. Üçüncü olarak AgNPs metalik nanopartikül üretimine ortam sıcaklığının etkisi 25, 50 ve 80 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiş ve optimum ortam sıcaklığı olarak 50 °C olduğu belirlenmiştir. Sentez aşamalarında gerçekleşmiş olan renk değişimi Şekil 1'de verilmiştir. AgNP nanopartiküllerinin sentezinde optimum koşulların belirlenmesi sürecinde UV-vis spektrofotometre ile 458 nm'de gözlenen AgNPs için SPR maksimum absorbans piki ile değişimler izlenmiştir.



Şekil 1. Sentez sürecinde renk değişimi

AgNPs metalik nanopartikül üretimi için gerçekleştirilmiş olan deneyler sonucunda belirlenmiş

olan optimum koşullardan yararlanılarak SiCl@AgNP nanokompoziti sentezi gerçekleştirildi. Nanokompozit sentezinde 0,5 g SiCl katı destek maddesi alınarak üzerine 10mM Ag⁺ çözeltisinden 20 ml ilave edildi. Karışım 50 °C'de su banyosu içerisinde yaklaşık 1 saat süre ile manyetik karıştırıcıda 300 rpm'de karıştırıldı. Oluşan karışım üzerine 10 ml damla damla defne yaprağı özütü ilave edildi ve 3 saat karıştırma işlemine devam edildi. Son oluşan çözelti karışımına 15 dakika süre ile santrifüj işlemi uygulandı ve sıvı kısım atıldıktan sonra kalan çökelek saf su ilave edilerek 2 defa santrifüj işlemi ile yıkandı. Bu işlemler sonucunda elde edilmiş olan kahverengi çökeleğe 80 °C'de etüvde 6 saatlik süreçte kurutma işlemi uygulandı.

2.3. SiCl@AgNP nanokompoziti karakterizasyonu

Defne yaprağı özütü kullanılarak biyosentez yöntemi ile üretilmiş olan SiCl@AgNP nanokompozit yapısı FTIR, XRD ve SEM tekniklerinden yararlanılarak karakterize edilmiştir.

2.4. SiCl@AgNP nanokompoziti ile MM gideriminin incelenmesi

SiCl@AgNP nanokompoziti ile MM boyar maddesinin adsorpsiyonu deneyleri kesikli (batch) yöntem ile gerçekleştirilmiştir. MM boyar maddesi adsorpsiyonunda; başlangıç çözelti pH'ı, başlangıç MM konsantrasyonu, temas süresi, adsorbent dozu ve ortam sıcaklığı parametrelerinin adsorpsiyon sürecine etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon dengesinin oluşması sonrasında santrifüj işlemi (Nüve NF 400) uygulanarak adsorplanmadan çözeltilerde kalan MM miktarları, UV spektrofotometresinde (WTW photoLab 6100 VIS) 665 nm dalga boyunda tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre adsorbentten denge durumunda adsorpladığı MM adsorpsiyon kapasitesi (Q) ve % adsorpsiyon verimi aşağıda verilmiş olan denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Q = \frac{C_0 - C_t}{X_0} \quad (1)$$

$$\% \text{ Ads. Verimi} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (2)$$

Burada;

Q: Birim kütlede adsorbent başına adsorplanmış MM boyar madde miktarı (mg/g)

C₀: Başlangıç MM konsantrasyonu (mg/L)

C_t: Herhangi bir anda çözelti ortamında kalan MM konsantrasyonu (mg/L)

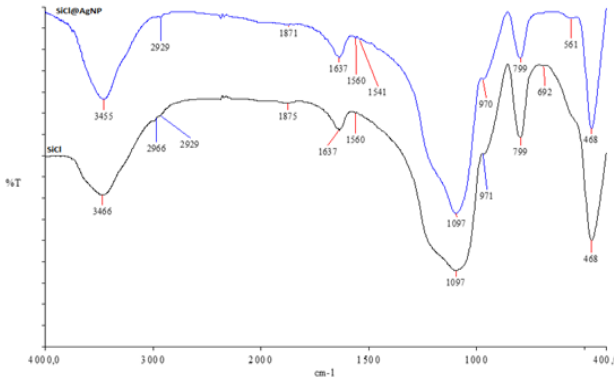
X₀: Adsorbent dozu (g/L)

3. Bulgular

3.1. SiCl@AgNP nanokompoziti karakterizasyonu

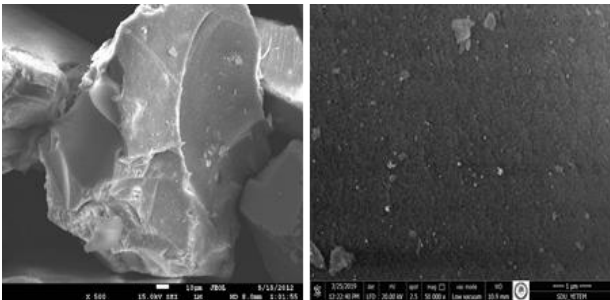
SiCl@AgNP nanokompozitinin FTIR spektrumu SiCl katı desteği ile birlikte Şekil 2'de verilmiştir. SiCl

maddesi üzerine AgNP metalik nanopartiküllerinin kaplanması sonucu elde edilen SiCl@AgNP nanokompozitinin FTIR spektrumunda bariz farklılıklar gözlenmemiştir. Bu durumun nedeninin SiCl maddesinin üzerine kaplanmış olan AgNPs metalik nanopartiküllerinin SiCl katı destek malzemesinden miktar olarak daha az olması sonucu oluştuğu düşünülmektedir. SiCl katı destek malzemesi ve elde edilen SiCl@AgNP nanokompozitinin IR spektrumları karşılaştırıldığında, 3466 cm^{-1} bölgesinde SiCl için gözlenmiş olan O-H gerilme pikleri SiCl@AgNP nanokompoziti için ise 3455 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenmiştir. Elde edilmiş olan spektrumlarda gözlenen alkolik ve fenolik O-H grupları için 1635 ve 1637 cm^{-1} bölgelerinde gerilme piklerinin olduğu düşünülmektedir. Ayrıca 1097, 970, 799 ve 468 cm^{-1} bölgelerinde elde edilmiş olan piklerin SiCl@AgNP nanokompoziti karakteristik pikleri olduğu düşünülmektedir.



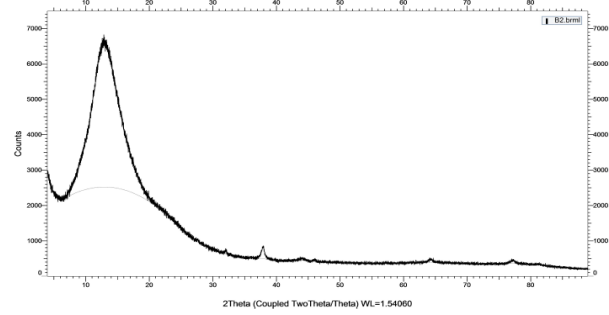
Şekil 2. FTIR spektrumları

SiCl@AgNP nanokompoziti yüzey morfolojisi değişiminin belirlenmesinde FEI Quanta FEG 250 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı kullanılmıştır. Biyosentez yöntemi ile üretilmiş olan SiCl@AgNP nanokompoziti ve ham silikajelin SEM görüntüleri Şekil 3'de verilmiştir. Üretilmiş olan nanokompozitin SEM görüntülerinden kaplama işleminin kesin olarak gerçekleşip gerçekleşmediği konusunda bir sonuca varmak doğru olmamasına rağmen, kaplama işleminden sonra Şekil 3'de verilmiş olan SEM görüntüsünde ham silikajele göre nanokompozit yüzeyinde farklılıklar olduğu gözlenmiştir. Diğer karakterizasyon tekniklerinden elde edilmiş olan bulgular için elde edilmiş olan SEM görüntüleri bir destek oluşturmaktadır.



Şekil 3. Ham Silikajel (sol) ve SiCl@AgNP (sağ) SEM görüntüleri

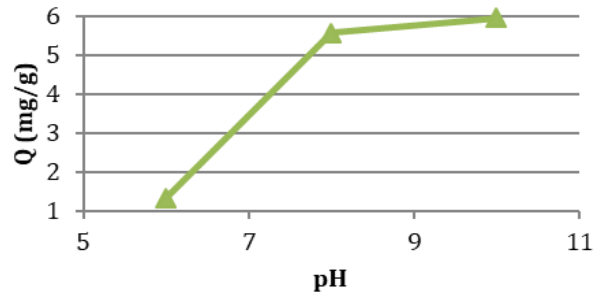
Sentezlenmiş olan SiCl@AgNP nanokompozitinin kristal yapının belirlenmesi amacıyla Bruker D8 Advance markalı X-Işını Difraktometresi (XRD) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. XRD analizi sonucunda elde edilen spektrum Şekil 4'de verilmiştir. SiCl@AgNP nanokompoziti için elde edilmiş olan spektrumunda yaklaşık 38,2°, 64,4° ve 77,4° 2θ açı değerlerinde pikler AgNP metalik nanopartiküllerinin yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir [11,14-16].



Şekil 4. XRD spektrumu

3.2. SiCl@AgNP nanokompoziti ile MM gideriminin incelenmesi

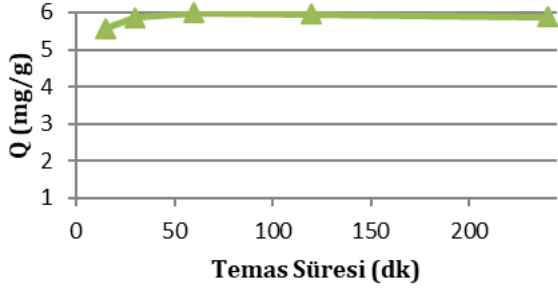
Çözelti başlangıç pH'ındaki değişim, adsorpsiyon süreçleri için etkili bir parametredir. SiCl@AgNP nanokompoziti için pH'a karşı adsorpsiyon kapasitesi değişimi Şekil 5'de verilmiştir. Şekil 5'de pH değerinin 6,0'dan 10,0 değerine artması ile birlikte MM gideriminde artış gösterdiği gözlenmiştir. Söz konusu adsorpsiyon kapasitesindeki artışın, pH değerinin artışı ile çözelti ortamında mevcut OH-iyonlarının miktarının artması sonucu adsorbent yüzeyinin negatif yük yoğunluğuna sahip olması sonucu adsorbent ile çözelti ortamında bulunan katyonik MM boyar madde molekülleri arasında elektrostatik çekme kuvvetinin artmasına bağlı olabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle SiCl@AgNP nanokompozit ile MM boyar maddesi gideriminde çözeltisi başlangıç pH değeri 10,0 belirlenmiştir. Bu pH değeri için adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimi sırasıyla 5,96 mg/g ve %95,4 olarak elde edilmiştir.



Şekil 5. pH Değişiminin MM'nin Adsorpsiyonuna Etkisi (MM konsantrasyonu: 25 mg/L, temas süresi: 120 dk, adsorbent dozu: 4 g/L, ortam sıcaklığı: 25 °C, çözelti hacmi: 25 ml)

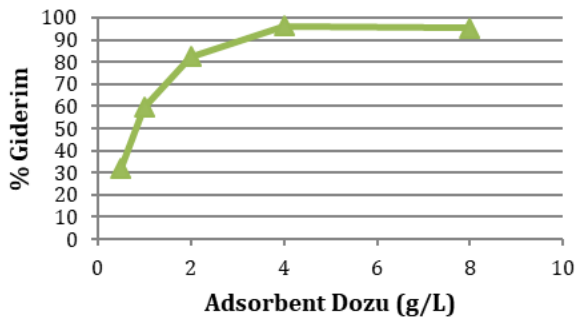
MM boyar maddesinin SiCl@AgNP nanokompoziti ile adsorpsiyonunda elde edilen temas süresi ile

adsorpsiyon kapasitesi değişimi Şekil 6'da verilmiştir. SiCl@AgNP nanokompozit adsorbenti ile MM gideriminde temas süresi artışıyla adsorpsiyon kapasitesinin de artış gösterdiği gözlenmiştir. Şekil 6'da adsorpsiyonun dengeye ulaşmış olduğu 60 dakika optimum temas süresi olarak alınmış ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi olarak 5,99 mg/g değeri elde edilmiştir.



Şekil 6. Temas süresinin MM gidemine etkisi (pH: 10, MM konsantrasyonu: 25 mg/L, adsorbent dozu: 4 g/L, ortam sıcaklığı: 25 °C, çözelti hacmi: 25 ml)

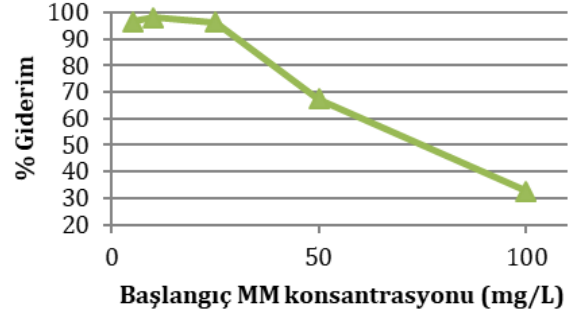
SiCl@AgNP nanokompoziti ile MM boyar maddesi gideriminde, farklı adsorbent dozu oranları ile % giderim miktarlarının değişimi Şekil 7'de verilmiştir. Adsorbent dozunun düşük olduğu çözelti ortamında yeterli miktarda nanokompozit adsorbent bulunmadığı için birim adsorbent başına adsorplanmış MM boyar madde miktarı fazla olmasına rağmen adsorplanmış madde miktarı ve % giderim miktarı oldukça düşük olmaktadır. Adsorbent dozunun artışı ile adsorplanmış olan madde miktarının azalış göstermesi, adsorbent dozu artışı ile yüzey alanındaki tanecikler arasındaki etkileşimin artışı sonucu meydana gelen azalmaya bağlı olduğu düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre SiCl@AgNP nanokompoziti için 4 g/L adsorbent dozu oranında en yüksek MM giderim verimi %96,2 olarak elde edilmiştir.



Şekil 7. Adsorbent dozu değişiminin MM giderimine etkisi (pH: 10, MM konsantrasyonu: 25 mg/L, temas süresi: 60 dk, ortam sıcaklığı: 25 °C, çözelti hacmi: 25 ml)

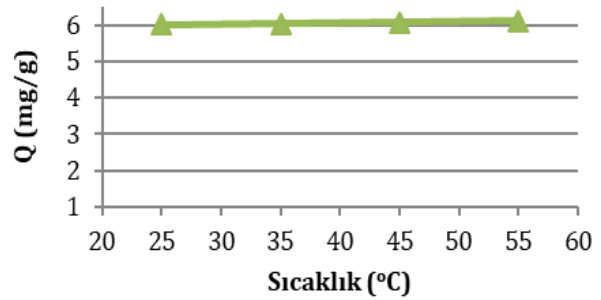
SiCl@AgNP nanokompoziti ile MM gideriminde, farklı başlangıç MM boyar madde konsantrasyonlarına karşılık % giderim değerlerinin değişimi Şekil 8'de verilmiştir. SiCl@AgNP nanokompoziti adsorbenti için başlangıç MM konsantrasyonunun 25 mg/L olması durumunda %96,2'lik giderim miktarına ulaşılmış ve sonrasında başlangıç MM boyar maddesinin

konsantrasyonunun artışı ile ters orantılı olarak giderim veriminde keskin bir düşüş olduğu Şekil 8'de görülmektedir. Bu nedenle giderim veriminin en yüksek olduğu 25 mg/L başlangıç MM konsantrasyonu optimum değer olarak alınmıştır.



Şekil 8. Başlangıç MM konsantrasyonunun MM giderimine etkisi (pH: 10, temas süresi: 60 dk, adsorbent dozu: 4 g/L, ortam sıcaklığı: 25 °C, çözelti hacmi: 25 ml)

SiCl@AgNP nanokompoziti ile MM boyar maddesi gideriminde farklı ortam sıcaklık değerleri ile adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) değişimi Şekil 9'da verilmiştir. Şekil 9'da görüldüğü gibi SiCl@AgNP nanokompoziti için ortam sıcaklığının artışı ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinde az miktarda artış gözlenmiştir. Şekil 9'da elde edilen verilere göre ortam sıcaklığının değişimi ile MM gideriminin çok az miktarda değişim gösterdiği belirlenmiştir. Bu nedenle MM gideriminin ortam sıcaklığının değişimi ile az miktarda artış göstermesi endotermik karakterli bir adsorpsiyon sürecinin olduğunu göstermesine rağmen ortam sıcaklık değişiminin adsorpsiyon kapasitesi değişimindeki etkisinin az olması nedeniyle enerji tasarrufu açısından optimum ortam sıcaklığının 25 °C olarak alınmasının uygun olacağı düşünülmüştür.



Şekil 9. Ortam sıcaklığının MM giderimine etkisi (pH: 10, MM konsantrasyonu: 25 mg/L, temas süresi: 60 dk, adsorbent dozu: 4 g/L, ortam sıcaklığı: 25 °C, çözelti hacmi: 25 ml)

3.3. SiCl@AgNP nanokompozitinin MM gideriminde termodinamik özelliklerinin incelenmesi

SiCl@AgNP nanokompoziti ile sulu çözeltiden MM boyar maddesi gideriminde serbest enerji değişimi (ΔG), adsorpsiyon entalpisi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) termodinamik parametreleri değerleri hesaplanmıştır.

Termodinamikte,

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (3)$$

denklemini aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$K_C = e^{-\Delta G/RT} \quad (4)$$

K_C denge sabiti Eşitlik 5’de verilmiştir.

$$K_C = \frac{C_A}{C_S} \quad (5)$$

Burada; C_A , çözüldüden adsorbent üzerine denge durumunda adsorplanmış olan madde miktarı (mg/L) C_S , çözüldüde adsorpsiyon sonrasında kalan madde miktarını ifade etmektedir.

Termodinamikte serbest enerji değişiminin, adsorpsiyon entalpisi ve entropi değişimi ile sıcaklığa bağımlılığı;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

şeklinde verilmiştir. Buradan

$$K_C = e^{-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} \quad (7)$$

denklemini elde edilir. Denlemin her iki tarafının \ln logaritması alınması durumunda;

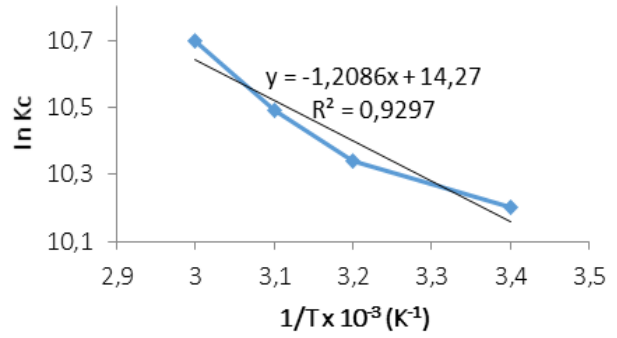
$$\ln K_C = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

elde edilir.

Şekil 10’da SiCl@AgNP nanokompoziti ile MM boyar madde giderilmesinde $1/T$ ’e karşı $\ln K_C$ değerlerinin değişimi verilmiştir. Buradan adsorpsiyon sürecine ait ΔH ve ΔS termodinamik parametrelerinin değeri eşitlik 8’e göre $[\ln K_C] \text{ vs } [1/T]$ grafiğinin kesim noktası ve eğiminden yararlanarak hesaplanmıştır. ΔG Spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi ise Eşitlik 6’dan yararlanılarak hesaplanmıştır. Elde edilmiş olan ΔH , ΔS ve ΔG termodinamik parametrelerine ait sayısal değerler tablo 1’de verilmiştir.

Pozitif değere sahip olan ΔH değeri endotermik karakterli adsorpsiyon sürecini ifade etmektedir. Adsorpsiyon entalpi değerinin 2,1 – 20,9 kJ/mol aralığında olması durumunda genel olarak adsorpsiyon süreci fiziksel adsorpsiyon olurken 80-200 kJ/mol aralığında elde edilen adsorpsiyon entalpi değeri ise sürecin kimyasal adsorpsiyon olarak gerçekleştiğini göstermektedir [17-19]. Bu nedenle SiCl@AgNP nanokompoziti ile MM boyar maddesi gideriminde elde edilen 10,1 kJ/mol’lük adsorpsiyon entalpisi değeri nedeniyle gerçekleşen adsorpsiyon sürecinin fiziksel adsorpsiyon karakterine sahip olduğu söylenebilecektir.

Ortalama serbest enerji değişimi SiCl@AgNP nanokompoziti için -27,04 kJ/mol olarak elde edilmiştir. Sıcaklık artışı ile ΔG değerinin sahip olduğu daha küçük değerler nedeniyle ortam sıcaklığının yükselmesi ile adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden yürüdüğüün göstergesi olmaktadır. Kendiliğinden gerçekleşen süreçlerde düzensiz artışın oluşması nedeniyle entropi değerinde de artış gözlenmektedir. Entropinin pozitif değere sahip olması, giderim sürecinde çözelti ve katı ara yüzeyi üzerinde rastgele tutunmanın artmış olduğunu göstermektedir. Ayrıca pozitif değere sahip entropi değişiminin MM boyar maddesinin SiCl@AgNP nanokompozitine olan ilgisinin bir göstergesi olmaktadır [18-21].



Şekil 10. MM adsorpsiyonuna ait $[\ln K_C]$ vs $[1/T]$ grafiği

Tablo 1. MM adsorpsiyonunda termodinamik parametreler

| ΔH (kJ/mol) | 10,1 |
|----------------------|--------------------------------------|
| ΔS (J/mol K) | 118,6 |
| K | 298,15 308,15 318,15 328,15 |
| ΔG (kJ/mol) | -25,26 -26,45 -27,63 -28,82 |

3.4. Adsorpsiyon izoterm modellerinin oluşturulması

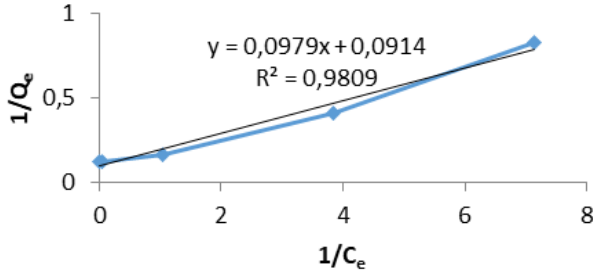
SiCl@AgNP nanokompozit adsorbenti ile sulu çözüldüden MM boyar maddesi gideriminde belirlenmiş olan optimum koşullarda 5-100 mg/L aralığında başlangıç MM konsantrasyon değerlerinde elde edilmiş olan deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve D-R izotermine uygunluk durumu incelenmiştir.

Langmuir izoterm modeli, adsorbent yüzeyinde aktif olan belli miktarda merkez üzerine tek tabakalı şekilde homojen doygun bir adsorpsiyonu kabul etmektedir. Belli miktarda adsorplanan konsantrasyonuna ulaşılması durumunda yüzeyde bir doygunluğa ulaşıldığı varsayılmaktadır. Bu modele göre, dinamik bir adsorpsiyon dengesine erişildiğini bir başka değişle bir dt zaman sürecinde adsorplanmış olan madde miktarı ile adsorbentin yüzeyinden ayrılan kirletici madde miktarının birbirine eşit olduğunu varsaymaktadır. Langmuir modeli [19, 22] aşağıda verilmiş olan eşitlik ile ifade edilmektedir;

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}K_L} \frac{1}{C_e} \quad (9)$$

C_e : Denge durumunda çözelti ortamında kalan adsorplanmamış MM konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Q_e : Denge durumunda, birim adsorbent kütesinin adsorplanmış olduğu MM miktarını (mg/g), Q_{max} (mg/g) ve K_L (L/mg) değerleri kapasite ve enerji ile bağlantılı Langmuir sabiti değerlerini ifade etmektedir. Elde edilen bu değerlerin sabitleri tablo 2'de verilmiştir. SiCl@AgNP nanokompoziti ile MM boyar maddesinin gideriminde elde edilen Langmuir izotermi grafiği Şekil 11'de verilmiştir.

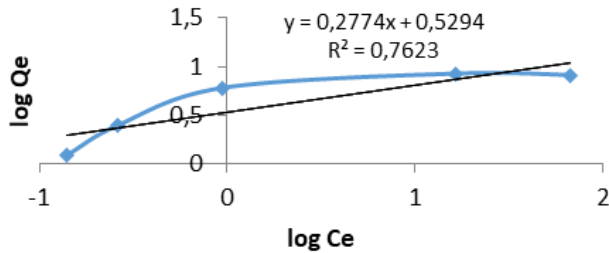


Şekil 11. Langmuir İzoterm modeli

İzotermal adsorpsiyonu ifade eden Freundlich izoterm modeli heterojen yüzey enerjileri açısından özel bir durumu göstermektedir. Genel anlamda, Freundlich izoterm modeline göre adsorplanmış olan madde miktarının artışı ile adsorpsiyon dengesinin oluşması durumunda adsorplanmış madde miktarlarının artış gösterdiği heterojen yüzeylerde gerçekleşen daha gerçekçi bir adsorpsiyonu temsil eden bir modeldir. Freundlich izoterm modeli [19, 23] aşağıda verilmiş olan eşitlik ile ifade edilmektedir;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

Yukarıdaki eşitlikte, q_e ve C_e değerleri Langmuir izoterm modelindeki q_e ve C_e 'ye eşdeğerdir. K_F (mg/g) ise kapasite ile bağlantılı Freundlich izoterm sabitini ifade etmektedir, heterojenite faktörü olan $1/n$ değeri 0 ile 1 aralığında bir değere sahiptir. Heterojen yüzeyler için heterojenliğin artışı ile birlikte $1/n$ değeri de sıfıra yaklaşmaktadır. Tablo 2'de hesaplanmış olan bu sabitlerin değerleri verilmiştir. SiCl@AgNP nanokompoziti ile MM boyar maddesi giderimine ait elde edilen Freundlich izoterm modeli grafiği Şekil 12'de verilmiştir.



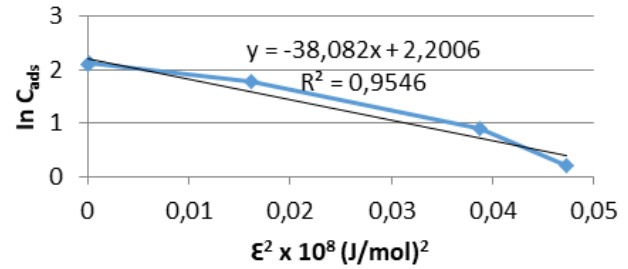
Şekil 12. Freundlich izoterm modeli

Adsorplanmış sıvı faz buhar basıncının aynı sıcaklığa sahip saf sıvı faz buhar basıncına eşit olduğunu,

sistemin dengeye ulaşması durumunda 1 mol maddenin buhar fazından adsorplanan faza tersinir bir şekilde taşınması durumunda maksimum işin ϵ olarak tanımlanmış olan adsorpsiyon potansiyeli Polonyi izotermi esas almaktadır. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelinde adsorbent adsorpsiyon potansiyelinin mikrogözenek hacmi ile değişiminin Gauss dağılımına benzediğini ileri sürülerek, buhar fazından adsorpsiyonlarda $\epsilon = RT \ln[P_0/P]$, çözelti fazından adsorpsiyonlarda ise $\epsilon = RT \ln[1+(1/C_e)]$ olarak alınır. X_m değeri maksimum iyon değişim kapasitesini ve β değeri ise adsorplanmış olan kirleticiye ait özel bir sabit değer olmak üzere D-R adsorpsiyon izoterm modeli [17, 24] için aşağıdaki denklem verilmiştir.

$$C_{ads} = X_m \exp(-\beta \epsilon^2) \text{ veya } \ln C_{ads} = \ln X_m - \beta \epsilon^2 \quad (11)$$

D-R adsorpsiyon izoterm modeli incelendiğinde adsorpsiyon bulguları kullanılarak SiCl@AgNP nanokompozit adsorbenti için Şekil 13'de [ϵ^2] vs [$\ln C_{ads}$] değişim grafiği verilmiştir. Elde edilen grafiğin eğim ve kesim noktasından yararlanılarak X_m ve β değerleri hesaplanmış ve tablo 2'de verilmiştir. Hesaplanmış olan β değerinin kullanılmasıyla E adsorpsiyon enerjisi; $E = 1/(-2\beta)^{1/2}$ denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 13. D-R izoterm modeli

Tablo 2. Adsorpsiyon izoterm sabitleri

| Langmuir | | |
|----------------------------|--------------|-------|
| Q_{max} (mg/g) | K_L (L/mg) | R^2 |
| 10,94 | 0,93 | 0,981 |
| Freundlich | | |
| K_F (mg/g) | $1/n$ | R^2 |
| 3,38 | 0,28 | 0,762 |
| Dubinin-Radushkevich (D-R) | | |
| X_m (mg/g) | E (kJ/mol) | R^2 |
| 9,03 | 1,15 | 0,955 |

SiCl@AgNP nanokompoziti ile sulu çözülden MM giderimi sürecinin Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine uygunluğu incelenmiştir. Tablo 2'de verilmiş olan R^2 değerlerine bakıldığında adsorpsiyon sürecinin Langmuir izoterm modeli için elde edilen 0,981 değeri nedeniyle diğer izoterm modellerine göre Langmuir izoterm modeli ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle SiCl@AgNP nanokompozit adsorbenti ile MM boyar madde gideriminde Langmuir izotermine uygunluk göstermesi, nanokompozit yüzeyinde mevcut belli sayıdaki aktif merkez tarafından tek tabakalı dinamik

bir adsorpsiyon prosesinin oluştuğu ve adsorbent yüzeyinin doygunluğa ulaştığı sonucuna varılabilmektedir.

3.5. SiCl@AgNP ile MM adsorpsiyonunun literatür karşılaştırması

Literatür çalışmalarında MM boyar maddesi giderimi sürecinde kullanılan malzemelerin katalitik aktivite [5,7,8,10,11,12] ve adsorban [2,25-30] özelliklerinin incelenmesine yönelik çalışmalar bulunmaktadır. Çalışmamızda MM giderimi için adsorpsiyon yöntemi kullanılmış ve benzer malzemeler ile yapılmış olan çalışmalarda elde edilen MM boyar maddesi için adsorplama kapasitesine ilişkin literatür verileri tablo 3’de verilmiştir. Tabloda verilen adsorbentlerin MM adsorplama kapasiteleri (Q_{max} , mg/g) karşılaştırıldığında SiCl@AgNP adsorbenti için elde edilen adsorplama kapasitesine göre daha yüksek değerler olmasına rağmen çalışmada elde edilmiş verinin anlamlı olduğu düşünülmektedir.

Tablo 3. MM gideriminde kullanılan bazı adsorbentler için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max} , mg/g) karşılaştırılması

| Adsorbent | Q_{max} (mg/g) | Kaynak |
|------------------------|------------------|------------|
| Ag NPs-AC | 34,5 | [25] |
| AgNPs-AC | 172,2 | [26] |
| Ag/SiO ₂ -6 | 37,0 | [27] |
| Silika kserojel | 51,9 | [28] |
| AgNPs | 45,25 | [29] |
| AgNPs-AC | 75,20 | [30] |
| SiCl@AgNP | 6,11 | Bu çalışma |

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, ilk olarak defne yaprağı özütü kullanılarak biyosentez yöntemi ile AgNPs metalik nanopartikül üretimi için optimum koşullar belirlenmiştir. Elde edilmiş olan optimum koşullardan yararlanılarak metalik nanopartiküllerin SiCl katı desteği üzerine kaplanması sonucunda SiCl@AgNP nanokompoziti elde edilmiştir. Elde edilmiş olan SiCl@AgNP nanokompozitinin yapısı FTIR, XRD, SEM teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Daha sonra elde edilmiş olan nanokompozitin adsorptif özelliklerinin belirlenebilmesi için katyonik bir boyar madde olan MM adsorpsiyonu incelenmiştir. Giderim deneylerinde nanokompozit üzerine adsorpsiyona etki edebilecek olan çözelti başlangıç pH’ı, başlangıç MM konsantrasyonu, temas süresi, adsorbent dozu ve ortam sıcaklığı parametrelerinin etkisi incelenmiştir. SiCl@AgNP nanokompoziti ile MM boyar madde gideriminde elde edilen optimum koşullar; pH 10; başlangıç MM konsantrasyonu 25 mg/L; temas süresi 60 dakika; adsorbent dozu 4 g/L ve ortam sıcaklığı 25 °C olarak elde edilmiştir.

SiCl@AgNP nanokompozitinin deneysel sonuçlarının Langmuir, D-R ve Freundlich ve izoterm modellerine uygunluk durumu incelenmiş ve gerçekleşen adsorpsiyon sürecinin Langmuir izoterm modeli ile

uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. SiCl@AgNP nanokompoziti için deneysel olarak adsorpsiyon kapasitesi 6,11 mg/g elde edilmişken Langmuir izotermine göre 10,94 mg/g olarak hesaplanmıştır. MM gideriminde SiCl@AgNP nanokompozit adsorbenti için ΔH , ΔS ve ΔG termodinamik parametreleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlara göre gerçekleşen adsorpsiyon sürecinin endotermik karakterli olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre SiCl@AgNP nanokompozitinin MM boyar madde gideriminde etkin olduğu belirlenmiş ve sentezlenmiş olan nanokompozitin diğer katyonik boyar maddelerin gideriminde bir adsorbent olarak kullanılabilceği düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu Makale Burcu Akyol ORAL’ın Yüksek Lisans 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] Kadioğlu, S. 2016. Metal bezeli silika partiküllerinin yarı-biyosentezle üretimi, yapısal analizi ve özelliklerinin incelenmesi. Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 226s, Muğla.
- [2] Khajeh, M., Kaykhaii, M., Sharafi, A. 2013. Application of PSO-artificial neural network and response surface methodology for removal of methylene blue using silvernanoparticles from water samples. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 5, 1624–1630.
- [3] Salem, M. A., Elsharkawy, R. G., Hablas, M. F. 2012. Adsorption of brilliant green dye by polyaniline/silver nanocomposite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. European Polymer Journal, 75, 577-590.
- [4] Ghaedi, M., Sadeghian, B., Pebdani, A. A., Sahraei, R., Daneshfar, A., Duran, C. 2012. Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon. Chemical Engineering Journal, 187, 133– 141.
- [5] Vilchis-Nestor, A. R., Trujillo-Reyes, J., Colín-Molina, J. A., Sánchez-Mendieta, V., Avalos-Borja, M. 2014. Biogenic silver nanoparticles on carbonaceous material from sewage sludge for

- degradation of methylene blue in aqueous solution. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11, 977–986.
- [6] Satapathy, M. K., Banerjee, P., Das, P. 2015. Plant-mediated synthesis of silver-nanocomposite as novel effective azo dye adsorbent. *Applied Nanoscience*, 5(1), 1-9.
- [7] Devi, T. A., Ananthi, N., Amaladhas, T. P. 2016. Photobiological synthesis of noble metal nanoparticles using *Hydrocotyle asiatica* and application as catalyst for the photodegradation of cationic dyes. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 6, 75–92.
- [8] Saha, J., Begum, A., Mukherjee, A., Kumar, S. 2017. A novel green synthesis of silver nanoparticles and their catalytic action in reduction of Methylene Blue dye. *Sustainable Environment Research*, 27, 245-250.
- [9] Nguyen, T. D., Dang, C. H., Mai, D. T. 2018. Biosynthesized AgNP capped on novel nanocomposite 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin/alginate as a catalyst for degradation of pollutants. *Carbohydrate Polymers*, 197, 29–37.
- [10] Joseph, S., Mathew, B. 2015. Microwave-assisted green synthesis of silver nanoparticles and the study on catalytic activity in the degradation of dyes. *Journal of Molecular Liquids*, 204, 184–191.
- [11] Edison, T. N. J. I., Atchudan, R., Kamal, C., Lee, Y. R. 2016. *Caulerpa racemosa*: a marine green alga for eco-friendly synthesis of silver nanoparticles and its catalytic degradation of methylene blue. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 39, 1401–1408.
- [12] Bordbar, M. 2017. Biosynthesis of Ag/almond shell nanocomposite as a cost-effective and efficient catalyst for degradation of 4-nitrophenol and organic dyes. *Royal Society of Chemistry*, 7, 180-189.
- [13] Sadeghi, S., Sheikhzadeh, E. 2009. Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples. *Journal of Hazardous Material*, 163, 861–868.
- [14] Sreekanth, T. V. M., Pandurangan, M., Jung, M. J., Lee, Y. R., Eom, I. Y. 2016. Eco-friendly decoration of graphene oxide with green synthesized silver nanoparticles: cytotoxic activity. *Research on Chemical Intermediates*, 42, 5665–5676.
- [15] Ding, J., Bu, Y., Ou, M., Yu, Y., Zhong, Q., Fan, M. 2017. Facile decoration of carbon fibers with Ag nanoparticles for adsorption and photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 314–325.
- [16] Liu, X., Liang, M., Liu, M., Su, R., Wang, M., Qi, W., He, Z. 2016. Highly efficient catalysis of azo dyes using recyclable silver nanoparticles immobilized on Tannic acid-grafted eggshell membrane. *Nanoscale Research Letters*, 11(440), 1-9.
- [17] Liu, Y., Liu, Y. J. 2008. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, 61, 229-242.
- [18] Gök, C. 2010. Uranyum ve Toryumun Adsorpsiyonu için Aljinat Biyopolimerlerinin Hazırlanması ve Çeşitli Uygulama Alanlarının İncelenmesi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 136s, İzmir.
- [19] Kirkan, B. 2012. Yatağan Termik Santrali Kül Dağındaki Toryumun Kül ve Topraktaki Davranışının ve Yeraltı Sularına Geçişinin İncelenmesi, Katı Faz Ekstraksiyonu ile Deriştirilmesi. Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 204s, Muğla.
- [20] Uğurlu, M. 2009. Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 119, 276-283.
- [21] Uğurlu, M., Karaoğlu, M. H. 2011. Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: Isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 139, 173-178.
- [22] Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361–1403.
- [23] Freundlich, H. M. F. 1906. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*, 57A, 385–470.
- [24] Dubinin, M. M., Zaverina, E. D., Radushkevich, L. V. 1947. Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 21, 1351–1362.
- [25] Ghaedi, M., Heidarpour, S., Kokhdan, S. N., Sahraie, R., Daneshfar, A., Brazesh, B., 2012. Comparison of silver and palladium nanoparticles loaded on activated carbon for efficient removal of Methylene blue: Kinetic and isotherm study of removal process. *Powder Technology*, 228, 18–25.
- [26] Van, H. T., Nguyen, T. M. P., Thao, V. T., Vu, X. H., Nguyen, T. V., Nguyen, L. H., 2018. Applying activated carbon derived from coconut shell loaded by silver nanoparticles to remove methylene blue in aqueous solution. *Water Air Soil Pollution*, 229(393), 1-14.
- [27] Hu, M., Yan, X., Hu, X., Feng, R., Zhou, M. 2019. Synthesis of silver decorated silica nanoparticles with rough surfaces as adsorbent and catalyst for methylene blue removal. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 89, 754–763.

- [28] Guzel Kaya, G., Yilmaz, E., Deveci, H. 2019. A novel silica xerogel synthesized from volcanic tuff as an adsorbent for high-efficient removal of methylene blue: Parameter optimization using Taguchi experimental design. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94, 2729–2737.
- [29] Jabbari, R., Ghasemi, N. 2021. Investigating methylene blue dye adsorption isotherms using silver nano particles provided by aqueous extract of tragopogon buphthalmoides. *Chemical Methodologies*, 5, 21-29.
- [30] Ghaedi, M., Roosta, M. A., Ghaedi, M., Ostovan, A., Tyagi, I., Agarwal, S., Gupta, V. K. 2018. Removal of methylene blue by silver nanoparticles loaded on activated carbon by an ultrasound-assisted device: optimization by experimental design methodology. *Research on Chemical Intermediates*, 44, 2929-2950.

Merkezi Bir Kompozit Tasarım Kullanılarak Karboksimetil Selüloz Temelli Hidrojelin Şişme Oranının Belirlenmesi

İlkay KONÇE¹, Ebru ÇUBUK DEMİRALAY^{2*}, Yaşar Doğan DALDAL³

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 32200, Isparta, Türkiye

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü, 32200, Isparta, Türkiye

³Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi, Elbistan Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu, 46300, Kahramanmaraş, Türkiye

(Alınış / Received: 25.08.2021, Kabul / Accepted: 29.11.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Hidrojel,
Şişme davranışı,
Optimizasyon,
Merkezi kompozit dizayn

Özet: Bu çalışmada, çapraz bağlayıcı olarak sitrik asit kullanılarak karboksimetil selüloz temelli hidrojel sentezlenmesi ve su tutma kabiliyetinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Maksimum su emme kapasitesine sahip hidrojin sentezi için en uygun miktarları belirlemek ve hidrojin sentezinde yer alan faktörlerin ana etkisini ve etkileşim etkisini incelemek için merkezi kompozit tasarım metodu kullanılmıştır. Polimer bileşimi, sodyum karboksimetil selüloz, sitrik asit ve polietilen glikol 6000/10000 konsantrasyonu (%w/v) gibi ana faktörlerin şişme hızı üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Ürün bileşeninin optimizasyonu ve tüm verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesi Minitab 17 İstatistik Yazılımı programı ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde süper emici hidrojin optimum koşullar altında üretildiğini göstermiştir.

Determination of Swelling Ratio on Carboxymethyl Cellulose-Based Hydrogel Using A Central Composite Design

Keywords

Hydrogel,
Swelling behavior,
Optimization,
Central composite design

Abstract: This study, it was aimed to synthesize carboxymethyl cellulose-based hydrogel using citric acid as a cross linker and to evaluate its water-holding ability. The central composite design method was used to determine the optimal amounts for the synthesis of the hydrogel with its maximum water absorption capacity and to examine the main effect and interaction effect of the factors involved in the synthesis of the hydrogel. The effect of main factors such as polymer composition, sodium carboxymethyl cellulose, citric acid, and polyethylene glycol concentration (w/v%) on swelling rate was evaluated. Optimization of the product component and statistical evaluation of all data were carried out with the Minitab Statistical Software program. When the results were evaluated, it showed that the super absorbent hydrogel was produced under optimum conditions.

1. Giriş

Hidrojeller, fiziksel, kimyasal veya ışımaya çapraz bağlama ile hazırlanabilen, üç boyutlu polimerik ağ yapılarıdır. Bu yapılar, kendisinden onlarca kat fazla ağırlıktaki suyu bünyesinde tutmasının yanı sıra, çözünmeme özelliğine de sahiptirler. Yapılarındaki gözenekler, bileşiklerin jel matrisine yüklenmesini ve ardından da jel ağı boyunca, farklı büyüklükteki moleküllerin difüzyon katsayısına bağlı bir oranda salınımına olanak sağlar. Bu özellikler, belirlenen etki alanına göre, belirli bir oranda terapötik yani tedavi edici maddelerin etkin taşıyıcıları yapar [1,2]. Polisakkarit temelli hidrojeller, akıllı malzemeler gibi davranırlar ve çeşitli uygulamalarda yaygın şekilde

kullanılabilirler. Selüloz, geleneksel malzemelere alternatif, çevre dostu bir polisakkarittir ve birçok uygulamada genişçe kullanım alanı vardır. Günümüzde selüloz türevlerine dayalı hidrojeller, ilaç endüstrisi ve tarımda büyük bir popülerlik kazanmıştır [3]. Selüloz, yeryüzünde bol miktarda bulunan karbonhidrat polimeridir. Doğal bir polimer olan selüloz, sentetik polimerlerde olduğu gibi basit ve tekrarlanan birimlerden oluşur. Ayrıca biyoyumludur, biyolojik olarak parçalanabilir, toksik değildir ve ucuzdur. Selüloz ve türevleri, çok sayıda hidroksil grubuna sahip olduklarından, hidrojellerin hazırlanmasında kullanılırlar. Bunlar içerisinde selüloz eterleri, iki ana selüloz türevini kapsamaktadır. Selüloz eterleri, genellikle

*Ebru ÇUBUK DEMİRALAY: ebrucubuk@sdu.edu.tr

hidrofiliktir ve suya maruz kaldıklarında hidrojele dönüşür. İyi çözünürlük, yüksek kimyasal direnç, toksik olmama, düşük maliyet ve doğal malzeme olma gibi özelliklere sahip selüloz eterleri, yapı malzemelerinde, gıda, ilaç ve kozmetik formülasyonlarında, stabilizatör ve ana bileşen olarak kullanılır. En sık kullanılan selüloz eterleri, metil selüloz (MC), etil selüloz (EC), hidrosietil selüloz (HEC), karboksimetil selüloz (CMC), sodyum karboksimetil selüloz (NaCMC), hidrosipropil selüloz (HPC) ve hidrosipropilmetil selülozdur (HPMC) [4].

Yukarıda belirtilen selüloz eterleri arasında, sadece sodyum karboksimetil selüloz (NaCMC) bir polielektrolittir ve bu nedenle, pH ve iyonik mukavemet değişkenliğine duyarlılık gösteren akıllı bir selüloz türevidir. Selüloz temelli bir hidrojelde, sodyum karboksimetil selülozun varlığı, şişme kabiliyeti sağlamaktadır. Sodyum karboksimetil selülozun polielektrolit doğası, süper absorban hidrojellerin geliştirilmesi için idealdir [5]. NaCMC yüksek biyoyumluluğu, biyolojik olarak bozunabilirliği ve düşük immünojenitesi sayesinde, belirlenen bölgeye özgü veya kontrollü ilaç salınımının taşıyıcı matrisleri olarak, farmasötik ürünlerde kullanım için çok önemli bir potansiyele sahiptir. Yapılan inceleme neticesinde NaCMC hidrojellerinin, mükemmel şişme ve viskodinamik elastikiyet sergilediği tespit edilmiştir. Birçok araştırmacı, çoğunlukla fiziksel veya kimyasal çapraz bağlama ajanları kullanarak NaCMC temelli hidrojeller hazırlamıştır [6-9]. NaCMC temelli hidrojellerin hazırlanması için kullanılan çapraz bağlama ajanlarının birçoğunun, toksik özellikte olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, toksik çapraz bağlama ajanlarının yerine polikarboksilik asitler, NaCMC temelli hidrojellerin hazırlanması için hem toksik olmayan hem de ucuz bir alternatif olarak kullanılmıştır. Son zamanlarda, çeşitli selüloz türev sistemlerinde çapraz bağlama maddesi olarak sitrik asit kullanılmış ve literatürde selüloz veya selüloz türevi polimerlerin sitrik asit ile çapraz bağlanma reaksiyonunu açıklamak için farklı mekanizmalar önerilmiştir [10-12].

Polietilen glikol (PEG), hidrojel üretimi ve uygulamasında belirgin avantaj sağlayan hidrofilik monomer olarak bilinir ancak aynı zamanda yapısındaki etilen gruplarından dolayı bir miktar hidrofobik özelliğe de sahiptir [13]. Bu özelliği sayesinde hidrofobik ilaç moleküllerini hapsedme yeteneğine sahiptir. Suda ve ayrıca birçok organik çözücüde çözünen bir polieterdir. PEG toksik değildir, bu nedenle biyolojik uygulamalar için idealdir. Yapısında bulunan hidroksil grupları, farklı fonksiyonel gruplarla, kolaylıkla reaksiyona girebilir [12]. PEG, belirli formülasyonlara eklendikten sonra, formülasyonun yavaş salınmasına izin verir, böylece kontrollü salınım sağlar. Ayrıca ABD Gıda ve İlaç

Dairesi (FDA) tarafından insanlarda kullanımı için onaylanmış bir kimyasal grubudur [14].

Hidrofobik bileşik ile hidrofilik polimerin birbirini dışlaması nedeniyle, hidrofilik hidrojellere hidrofobik bileşiği yüklemek ve salınımlarını kontrol etmek zordur. Bu sebeple, hidrofilik olan CMC temelli hidrojellere, hidrofilik bileşiklerin yüklenmesi tercih edilir. Bu tip hazırlanacak olan hidrojellere, hidrofobik bileşikler yüklenmek istenildiğinde ise, çözünürlüğü artırıcı siklodekstrin ve türevleri polimer çözeltilerine ilave edilir. Siklodekstrinler, toksik olmayan α -D-gluko piranoz monomerlerinden oluşan siklikoligo-sakkaritlerdir. Siklodekstrinler, hidrofobik bileşik moleküllerinin suda çözünürlüğünün artırılması ve inklüzyon komplekslerinin oluşturulması için farmasötik alanda yaygın kullanım alanına sahiptir [15-17]. Siklodekstrinler suda çözünebilme özelliğine sahip iken, siklodekstrin kompleksleri oldukça kararlı yapılar olup, sulu çözeltilerde çözünürlükleri azalmakta ve böylece kristalizasyonla ortamdan kolaylıkla ayrılmaktadırlar. 2-hidroksipropil- β -siklodekstrin (HP β CD), β -siklodekstrin türevidir ve suda çözünürlüğü az olan konuk moleküllerle inklüzyon kompleksi oluşturmak amacıyla, yaygın bir kullanım alanına sahiptir. 2-HP β CD, ilaç endüstrisinde en çok kullanılan türevlerdir ve toksisiteleri düşük, çözünürlükleri yüksektir. Ayrıca, oral ve parental uygulamalar için uygundur [16].

Şişme, polimerik ağ yapılarının karakteristik bir özelliğidir. Bu ağ yapısı, çapraz bağlanma miktarına göre bozulmadan yüksek miktarda sıvı absorbe edebilir. Şişme, polimer çözeltilesindeki polimer zincirleri ile çözücü arasındaki etkileşimle gerçekleşen bir durumdur. Hidrojellerin karakterizasyonu için, en temel yöntemlerden birisi şişme davranışının belirlenmesidir. Denge şişme değerleri, hidrojelin karakterizasyonu ve endüstriyel kullanımı için çok önemlidir. Çapraz bağlı polimerler uygun çözücü ortamında, çözücünün polimerik yapıya girmesi ile şişmeye başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jele girme hızı ile jelden salınım hızı birbirine eşit olur. Bu durum, en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur. Su içeriklerine göre hidrojeller; doğal, düşük şişme dereceli (20-50%), orta şişme dereceli (50-90%), yüksek şişme dereceli (90-99,5%) ve süper absorbent (>99,5%) hidrojeller olarak sınıflandırılmaktadır [18].

Jelin yapısındaki hidrofilik gruplar, su ile etkileştiğinde hidrojen bağları oluştururlar. Bu gruplar ile, jelin kütlesi ve hacmi artarak şişmeye başlar. Jel yapısında hidrofilik grup sayısı arttıkça şişme de artar [19]. Şişme derecesi (%), Eşitlik 1 ile hesaplanır.

$$\% \text{ Şişme} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

Eşitlikteki W_t ; t süre sonra şişmiş jel kütlelerini, W_0 : başlangıçtaki kuru jel kütlelerini ifade etmektedir.

Hazırlanan hidrojelde temel bileşen miktarının belirlenmesi ve maksimum şişme kapasitesine ulaşmak amacıyla çoğunlukla deneme yanılma yöntemi kullanılmaktadır. Bu tip çalışmalar, kullanılan kimyasalların pahalı, uygulanan yöntemin de çok zaman alması nedeniyle, oldukça maliyetlidir. Ayrıca, deneme yanılma yoluyla belirlenen optimum miktarların en iyi şişme sonucunu verebileceği de kesin değildir. Bu nedenle, deney sonuçlarını etkileyebilecek faktörlerin belirlenmesi, tasarlanması ve en az sayıda deneyle optimum miktarların belirlenmesi için planlanan ve sonuçların istatistiksel analizle belirlenmesini sağlayan deneysel tasarım metodları, günümüzde sıklıkla kullanılmaktadır. Deneyde, etkinliği belirli değişkenler belirlendikten sonra bir tasarım seçimi yapılmalıdır.

Bu çalışmada, seçilen her bir faktörün yüksek, düşük, orta ve alfa olarak bilinen seviyelerde bulunduğu bir merkezi kompozit deney tasarımı oluşturulmuştur. Merkezi kompozit tasarım deneylerinin analizinde, varyans analizi (ANOVA) ve regresyon analizi kullanılmaktadır. Varyans analizi, hangi proses üzerinde hangi faktörlerin ne derecede önemli olduklarını istatistiksel olarak açıklamaktadır [20]. Regresyon analizi, sebep (bağımsız girdi değişkeni) ve sonuç (bağımlı çıktı değişkeni) arasında net bir matematiksel ilişkinin varlığını tespit etmek için kullanılır [21].

Sunulan bu çalışmada merkezi kompozit tasarım ile NaCMC, sitrik asit ve polietilen glikol 6000/10000 değişkenlerinin miktarlarına göre maksimum su emme kapasitesine sahip karboksimetil selüloz temelli hidrojelın sentezi amaçlanmıştır. Ayrıca bu çalışmada, hidrojelın sentezinde yer alan değişkenlerin ana etkisi ve birbirleriyle olan etkileşimlerin etkisi de incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar

Hidrojellerin sentezlenmesi için kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar, Tablo 1 ve Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 1. Hidrojellerin sentezinde ve şişme testi için kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

| Kimyasalın Adı | Molekül Kütle | Safılığı | Temin Edilen Firma Adı |
|-----------------------------------|------------------------|----------|------------------------|
| Karboksimetil selüloz sodyum tuzu | 262,19 g/mol (DS= 0.7) | ≥99,5% | Acros Organics |
| 2-hidroksipropil-β-siklodekstrin | 1180,05 g/mol | 97,0% | Acros Organics |

| | | | |
|--------------------------|--------------|--------|-------------------|
| Polietilen glikol-6000 | 5400 g/mol | ≥99,0% | Merck |
| Polietilen glikol -10000 | 10000 g/mol | ≥99,0% | Honeywell / Fluka |
| Sitrik asit | 192,12 g/mol | ≥99,5% | Riedel de Haën |
| Sodyum asetat | 82,03 g/mol | 99,0% | Panreac |
| Asetik asit | 60,05 g/mol | 100% | Sigma-Aldrich |
| Sodyum karbonat | 105,99 g/mol | ≥99,0% | Tekkim |
| Sodyum bikarbonat | 84,01 g/mol | ≥99,0% | Tekkim |

Tablo 2. Hidrojellerin sentezinde kullanılan cihazlar

| Cihazın Adı | Firma /Model Adı |
|------------------------------|------------------------------------|
| Hassas Analitik Terazı | Precisa LS 320A SCS |
| Saf Su Cihazı | Millipore Direct Q3-UV |
| Vakum Etüvü | CLS CLVO-27T |
| Isıtıcı Manyetik Karıştırıcı | JSR JSHS-18 |
| Mikro Pipet | Nichipet EXII Vol. 1000-5000 µL |
| pH metre | Mettler Toledo S 220 seven compact |

2.2. Çapraz bağlı hidrojelın hazırlanması

Hidrojel 10 mL polimer çözeltisi ile hazırlanmıştır. Bu çalışmada, deney sonuçlarını etkileyebilecek faktörler belirlenerek (NaCMC, sitrik asit, PEG-6000/PEG-10000) seçilen deneysel tasarım için, 6 tekrar deneyi ile birlikte 20 adet deney yapılmıştır. NaCMC, sitrik asit, PEG-6000/PEG-10000'den oluşan polimer karışımında, bileşiklerin hacimde ağırlıkça yüzdeleri kullanılmıştır. Bu çözelti ortamına katılacak olan HPβCD miktarı, monomer miktarı toplamda 0,350 gramda sabit tutulduğunda, NaCMC'nin miktarına göre değişiklik göstermektedir. Bunun için, her bir deneyde öncelikle tartılması gereken NaCMC, 10 mL saf suda manyetik karıştırıcı yardımıyla iyice çözülmüştür. Sonra, tasarımdaki miktarlar kullanılarak, PEG 6000, HPβCD ve sitrik asit sırasıyla çözelti ortamına ilave edilmiş ve hava kabarcığı kalmayınca kadar manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 300 rpm'de karıştırılmıştır. Karışım, silikon kaba ilave edilmiş ve bir gece boyunca buzdolabında +4°C'de bekletilmiştir. Silikon kaptaki hidrojeller, vakum etüvü kullanılarak kurutulmuştur. Kurutma işlemi, sırasıyla; 50°C ve 25 kPa vakum sınırında 80 dakika, sitrik asidin siklik anhidrite dönüşmesi için 90°C ve 25 kPa vakum sınırında 5 dakikada gerçekleştirilmiştir. Polimerik çözeltinin oluşumunda, reaksiyona girmeyen reaktiflerin uzaklaştırılması için, çözelti +4°C'de 4 saat bekletilmiştir. Bu hidrojeller önce oda sıcaklığında, daha sonra da 40°C vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Sentezlenen hidrojeller, şişme testi yapıncaya kadar, hidrojellerin hava ile etkileşiminin önlenmesi amacıyla, cam şişelere konulup vakum desikatöründe saklanmıştır. Bu işlemlerin aynısı, PEG-10000 içinde üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

2.3. Merkezi kompozit tasarım tekniğiyle optimum miktarların belirlenmesi

Daha az sayıda deneyle sadece etkisi incelenmek istenen faktörlerin cevap değeri üzerindeki etkileri, tasarımın ön gördüğü deneysel koşullar ile belirlenir. Hidrojelin hazırlanması aşamasında, reaksiyon sıcaklığı ve süresi sabit tutulduğunda, en önemli faktörler NaCMC, sitrik asit, PEG-6000/PEG-10000'dir.

Hidrojelin hazırlanması aşamasında reaksiyon sıcaklığı ve süresi sabit tutularak maksimum şişme derecesine, NaCMC, sitrik asit, PEG-6000/PEG-10000'nin birleştirilmiş etkisi, merkezi kompozit tasarım metodu ile incelenmiştir. Seçilen üç parametre için oluşturulan merkezi kompozit dizayn, merkez noktasında yapılan altı tekrarla birlikte, 20 farklı deney gerektirmektedir. Seçilen parametrelerin alt, orta, üst ve alfa (α) sınırları, Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Merkezi kompozit dizayn metodunda kullanılan parametrelerin alt, orta, üst ve alfa (α) sınırları

| Bağımsız parametreler | ($-\alpha$) | Alt nokta (-) | Orta nokta (0) | Üst nokta (+) | ($+\alpha$) |
|----------------------------|---------------|---------------|----------------|---------------|---------------|
| NaCMC (% w/v) | 0.173 | 0.200 | 0.240 | 0.280 | 0.307 |
| Sitrik Asit (% w/v) | 0.050 | 0.060 | 0.075 | 0.090 | 0.100 |
| PEG-6000/PEG-10000 (% w/v) | 0.018 | 0.020 | 0.023 | 0.025 | 0.027 |

Parametre olarak PEG 6000'in kullanıldığı dizayndaki aynı koşullar, PEG-10000 için de uygulanmıştır.

Bu çalışmada, seçilen deneysel tasarım için 6 tekrar deneyi ile birlikte 20 adet deney yapılmış ve bu tasarımdaki bileşikler kullanılarak, sabit sıcaklık, vakum sınırı ve sürede, HP β CD-CMC hidrojel sentezlenmiştir (Tablo 4). Monomer miktarı toplamda 0,350 gramda sabit tutulduğunda, çözelti ortamına katılacak olan HP β CD miktarı, NaCMC'nin miktarına göre değişiklik göstermiştir. Minitab 17 programı [22] kullanılarak oluşturulan merkezi kompozit tasarım, Tablo 4'de verilmiştir. Yapılan her bir deneysel çalışma, üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4. Merkezi kompozit tasarım verileri

| Deney No | NaCMC (%w/v) | Sitrik asit (%w/v) | PEG-6000/PEG-10000 (%w/v) |
|----------|--------------|--------------------|---------------------------|
| 1 | 0.200 | 0.060 | 0.020 |
| 2 | 0.280 | 0.060 | 0.020 |
| 3 | 0.200 | 0.090 | 0.020 |
| 4 | 0.280 | 0.090 | 0.020 |
| 5 | 0.200 | 0.060 | 0.025 |
| 6 | 0.280 | 0.060 | 0.025 |

| | | | |
|----|-------|-------|-------|
| 7 | 0.200 | 0.090 | 0.025 |
| 8 | 0.280 | 0.090 | 0.025 |
| 9 | 0.173 | 0.075 | 0.023 |
| 10 | 0.307 | 0.075 | 0.023 |
| 11 | 0.240 | 0.050 | 0.023 |
| 12 | 0.240 | 0.100 | 0.023 |
| 13 | 0.240 | 0.075 | 0.018 |
| 14 | 0.240 | 0.075 | 0.027 |
| 15 | 0.240 | 0.075 | 0.023 |
| 16 | 0.240 | 0.075 | 0.023 |
| 17 | 0.240 | 0.075 | 0.023 |
| 18 | 0.240 | 0.075 | 0.023 |
| 19 | 0.240 | 0.075 | 0.023 |
| 20 | 0.240 | 0.075 | 0.023 |

2.4. Şişme Deneyleri

Hidrojellerin şişme derecesini incelemek amacıyla, oda sıcaklığında şişme testleri uygulanmıştır. Şişme testlerinde, merkezi kompozit tasarım ile belirlenen deneylerdeki faktörlerin miktarlarına göre hazırlanan polimerler ve farklı gözenek oluşturucu ajan kullanıldığında (PEG-6000/PEG-10000), bu parametre değişikliğinin şişme derecesine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen veriler yardımıyla hidrojellerin şişme derecesi, Eşitlik 1 ile hesaplanmıştır.

Hidrojellerin kuru kütleleri, $\pm 0,0001$ duyarlılıkta tartım yapan terazide tartılmıştır. Tartılan hidrojeller, içerisinde 50 mL saf su bulunan beherlere bırakılmıştır. Hidrojellerin çözücülere bırakılma zamanı $t=0$ dakika olarak alınmıştır. Belirli zaman aralıklarında (10., 20., 30., 45., 60., 70., 80. ve 90. dakika) içinde çözücü bulunan beherlerden alınan hidrojellerin yüzeyindeki su hafifçe kurulandıktan sonra tartılmış ve kütle artışları izlenmiştir. Şişmesi izlenen jel örneklerinde, belli bir süre sonra değişmeyen kütle değerleri görülmüş, jelin denge şişme değerine eriştiği varsayılarak, deney sonlandırılmıştır.

Tasarıma göre, optimum miktarlar belirlendikten sonra üretilen hidrojeller için, saf suda ve farklı pH'lardaki asetik asit-sodyum asetat (pH 5,5), sodyum karbonat-sodyum bikarbonat (pH 9,0) tampon çözeltileri ortamında, şişme testleri gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular

HP β CD-CMC hidrojel filmleri, çapraz bağlama maddesi olarak sitrik asidin kullanıldığı, çapraz bağlama metodu ile hazırlanmıştır. Hidrojelin sentezlenmesinde yüksek molekül ağırlıklı polietilen glikol [PEG(6000) ve PEG(10000)], gözenek oluşturucu ajan olarak kullanılmıştır. Hidrojelin oluşumu için muhtemel reaksiyon mekanizması, Şekil 1'de verilmiştir.

Sitrik asit ile çapraz bağlanma, NaCMC ve PEG kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Monomer başına, üç

hidroksil grubu içeren CMC ve PEG, hidroksillenmiş uç gruplara sahiptir. NaCMC veya PEG'in serbest hidroksil grupları ile reaksiyona giren siklik anhidrit ara maddesi, sitrik asidin yüksek sıcaklıklara (80°C'nin üzerine) ısıtılıp, yapıdan suyun uzaklaşması sonucu oluşur. Sitrik anhidrit, NaCMC veya PEG'in bitişik polimer zincirlerinin reaktif OH gruplarını esterleştirerek, ester çapraz bağlantılarının oluşumuna yol açar. CMC'nin yapısındaki 6 nolu karbona bağlı hidroksil grupları (Anhidroglukoz ünitesinin C6'sına bağlı OH grubu) ve PEG'in uç kısmındaki serbest OH grupları oldukça reaktiftir ve CMC-PEG hidrojellerini oluşturan sitrik asitle esterifikasyon reaksiyonuna kolaylıkla katılabilir. Bu çalışmada, kullanılan CMC'nin ikame derecesi 0,7'dir. CMC'nin 2 ve 3 nolu karbona bağlı OH gruplarının esterifikasyon reaksiyonuna katılım olasılığı yüksektir. Şekil 2'de, CMC-PEG hidrojel filminin oluşumu için muhtemel reaksiyon mekanizması verilmiştir [13].

Demitri ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, sitrik asidin diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) analizi, sıcaklık 60°C'nin üzerine çıktığında anhidritin oluştuğunu göstermektedir [11,23]. Sitrik asidin tamamen bozunması, yaklaşık 160 °C'de başlar. Buna karşılık, katı NaCMC'un DSC analizi, 100°C'nin üzerinde olası bir bozunma göstermektedir [7]. Bu nedenle NaCMC, 100°C'nin altında termal olarak kararlıdır. Sonuç olarak sentez sıcaklığı, NaCMC tuzunu bozmadan, siklik anhidrit ara maddesini oluşturarak sitrik asit çapraz bağlanmasını sağlamak için 50°C ve 80°C olarak seçilmiştir. Ancak yapılan denemelerde, 80°C'de hazırlanan hidrojeller çok kısa sürede kurduğundan, şişme testlerinde bu hidrojeller denge şişme oranına ulaşmadan çok kısa sürede parçalandığı gözlemlenmiştir. Bunun için optimum kurutma sıcaklığı 50°C olarak belirlenmiştir.

HPBCD-CMC hidrojelinin sentezlenmesinde, deneysel değişkenleri optimize ederek veya değiştirerek, maksimum şişme kapasitesine sahip hidrojel hazırlanabilir. Genellikle, hidrojel hazırlanırken çalışmacılar tarafından şişme derecesine etkisi olduğu bilinen parametreler tek tek değiştirilerek, çeşitli kombinasyonlarda elde edilen hidrojellerden en çok şişme değerine sahip olan elde edilmeye çalışılır. Fakat bu yöntem, hem çok zaman kaybettirir hem de hidrojelin oluşturulması için birçok parametrenin etkisi olduğu düşünüldüğünde, tam anlamıyla kontrol sağlanamaz. Bu nedenle bu çalışmada, birden fazla parametrenin tek bir cevap değeri üzerine etkisini değerlendirmemize olanak

sağlayan deneysel tasarım metodu olan, merkezi kompozit dizayn tekniği kullanılmıştır.

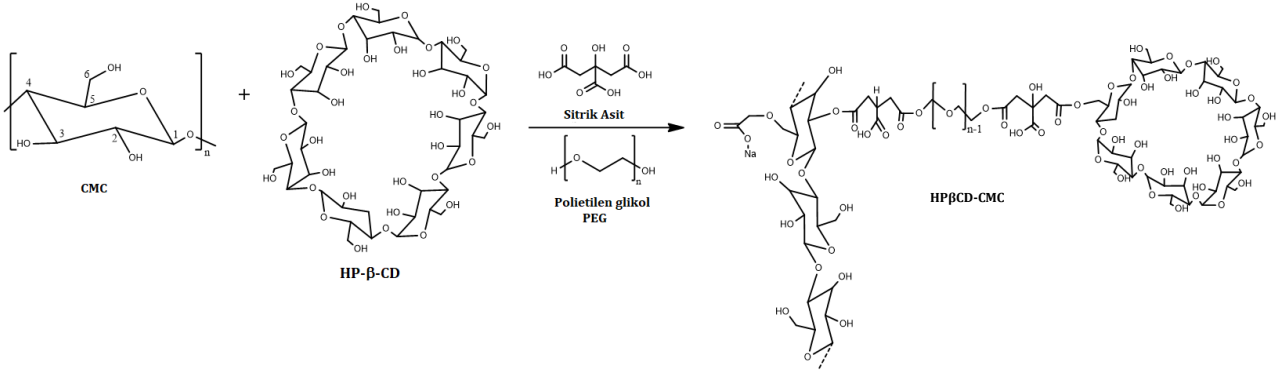
Materyal ve yöntem kısmında anlatıldığı gibi 20 adet deneysel çalışmaya göre hidrojeller hazırlanmış, vakum etüvünde kurutulmuş ve belirtilen sürede sabit tartıma getirilmiştir. Şişme derecesi, bu hidrojeller için ayrı ayrı saf su ortamında belirlenmiştir. Her bir hidrojel için 10., 20., 30., 45., 60., 70., 80. ve 90. dakikadaki şişme dereceleri belirlenmiştir. Oluşturulan tasarımlarda kullanılan bileşiklerin miktarları ve bu parametrelere göre elde edilmiş cevap değerleri, Tablo 5 ve 6'da verilmiştir. Elde edilen cevap faktörü (% şişme derecesi) ve parametreler arasındaki ilişki, Minitab 17 [22] programı ile çözümlenmiştir.

Bu parametre/parametrelerden etkin olanlar, varyansların homojenliği esas alınarak ANOVA testi ile belirlenmiştir (p<0,05). Farklı deneysel çalışma altında toplanan orijinal veriler üç değişkenle ve değişkenlerin etkileşimleriyle ilişkilendirilmiş ve matematiksel modeller oluşturulmuştur. Matematiksel modeller, istatistiksel bir program Minitab 17 programı kullanılarak tahmin edilmiştir. Böyle bir tasarımda, cevap değişkenleri aşağıdaki denklemle modellenmiştir:

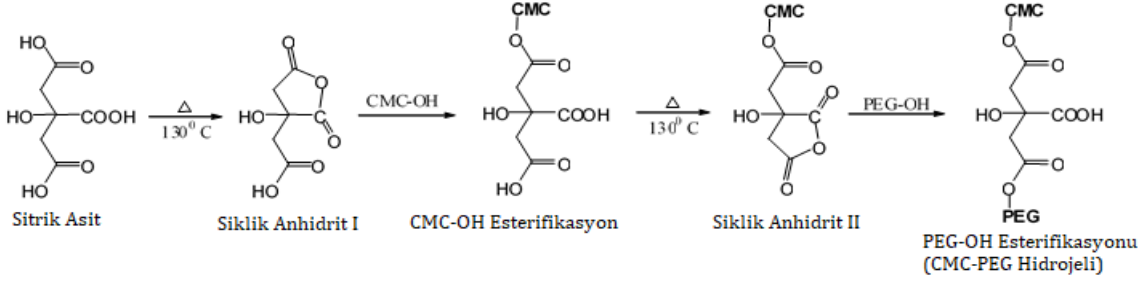
$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (2)$$

Burada, y ölçülen yanıtın seviyesi, b_0 kesim değeri, $b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{11}, b_{22}, b_{33}$ regresyon katsayıları, x_1, x_2, x_3 ana etkiler, x_1x_2, x_1x_3, x_2x_3 ana etkiler arasındaki iki yönlü etkileşimlerdir. Verilerin işlenmesi ve cevap faktörü değerleri ile ilgili çok değişkenli regresyonun bağımsız parametrelerle gerçekleştirilmesi için Minitab 17 programı kullanılmıştır. Bu denklemler, faktör alanı içindeki herhangi bir noktada % şişme değerini tahmin etmeyi sağlar.

Deneyler sonucunda elde edilen cevap değerleri ile gerçekleştirilen çoklu regresyon analizi sonucu elde edilen regresyon denklemiyle tahmin edilen cevap değerleri, Tablo 5 ve Tablo 6'da verilmiştir. Deneysel olarak elde edilen cevap değerleri ve bu değerler arasındaki uyum, Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3'e göre, deneysel cevap değerlerine karşı regresyon denklemiyle teorik olarak hesaplanan cevap değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrusal fonksiyonun eğiminin 1, kesim değerinin de 0'a yakınlığı, belirlenen analiz için seçilen dizaynın yeterliliğini ifade etmektedir.



Şekil 1. HPβCD-CMC hidrojelinin sentez reaksiyonu



Şekil 2. CMC-PEG hidrojel filmin oluşumunda reaksiyon mekanizması [13]

İlk adımda ana faktör ve ana faktörlerin ikili etkileşimlerinin cevap değeri olarak belirlenen 10., 30., 60. ve 90. dakikalarda, dengedeki % şişme değerlerini etkileyip etkilemediğini, etkiliyorsa ne ölçüde etkilediğini tespit etmek üzere ikili etkileşimler de deneye dahil edilerek analizler yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen cevap değerleri ile çoklu regresyon analizi yapılmıştır. Regresyon analizi PEG-6000 kullanılarak hazırlanan hidrojel için, Tablo 7’de ve PEG-10000 kullanılarak hazırlanan hidrojel için, Tablo 8’de verilmiştir.

Tablolarda belirtilen p değerleri, %95 güven seviyesinde, ilgili oldukları parametrenin cevap değerleri üzerine etkisini belirtmektedir. Buna göre p değerlerinin 0,05’den küçük olması parametrenin cevap değerleri üzerindeki etkisinin önemli olduğunu, 0,05’den büyük olması, o parametrenin cevap değeri üzerine etkisinin önemsiz olduğunu ifade etmektedir. Faktör etkilerinin de negatif ya da pozitif olması, ilgili olduğu parametrenin cevap değeri üzerine etkisinin, azaltıcı veya arttırıcı yönde olduğunu ifade etmektedir. Tablolarda belirtilen model uygunsuzluğu (Lack of Fit) değeri, deneysel olarak elde edilen değerler ile regresyon analizi sonucu elde edilen denklemden hesaplanan cevap değerleri arasındaki uygunsuzluğu ifade etmektedir. Bu değer 0,05 değerinden küçük olması, deneysel olarak elde edilen değerler ile regresyon denklemi ile hesaplanan değerler arasındaki uygunsuzluğun önemli olduğunu, 0,05 değerinden büyük olması, deneysel olarak elde edilen değerler ile regresyon denklemi ile hesaplanan değerler arasındaki uygunsuzluğun önemsiz olduğunu ifade etmektedir.

Tablolarda verilen p değerleri, faktör etki değerleri ve model uyumsuzluğu değerlerine göre; deneysel tasarımda parametre olarak seçilen NaCMC’nin, sitrik asitin ve PEG-6000/10000’in cevap değeri olarak seçilen şişme değerleri üzerine etkisinin önemli, parametrelerin ikili etkileşimlerinin şişme değeri üzerine etkisinin önemsiz olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, model uygunsuzluğu değerinin 0,05’den büyük olması, merkezi kompozit tasarım aracılığıyla deneysel olarak elde edilen değerler ile çoklu regresyon analizi sonucu elde edilen regresyon denklemiyle tahmin edilen şişme değerleri arasındaki uygunsuzluğun, önemsiz olduğunu ifade etmektedir.

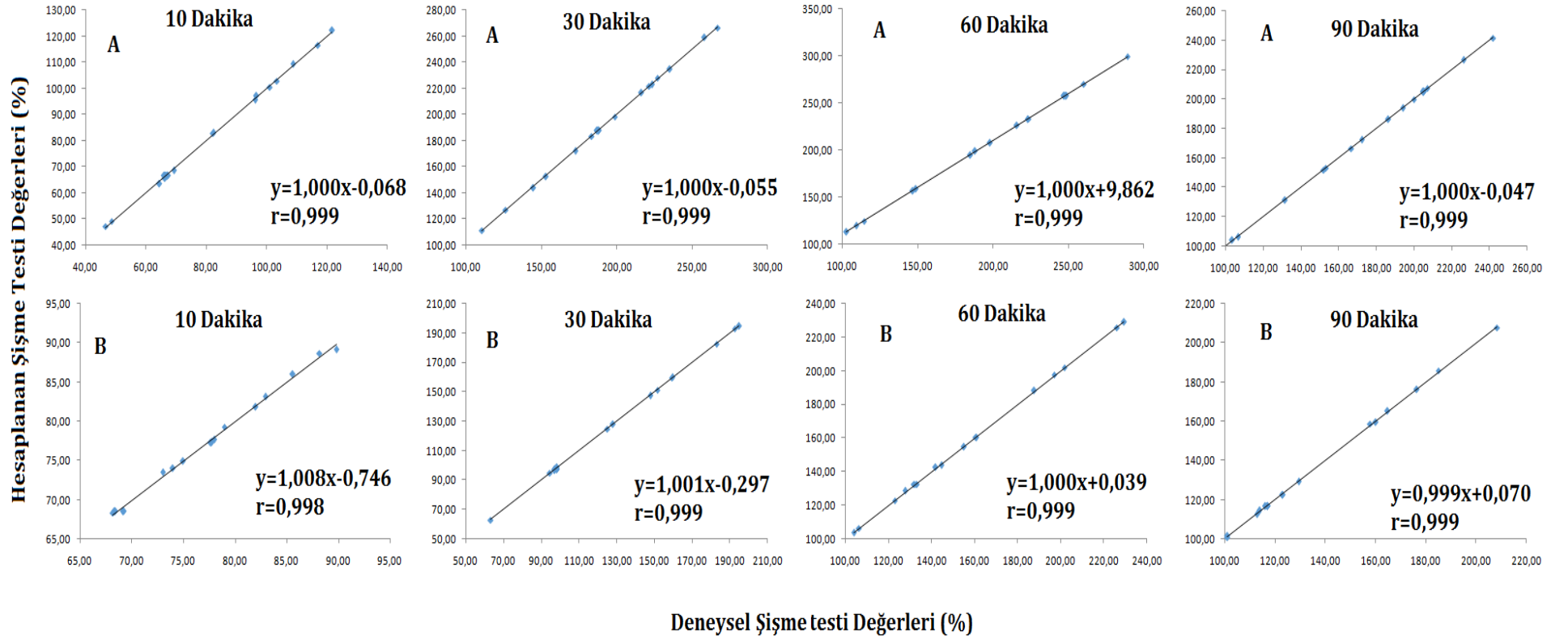
Merkezi kompozit dizaynda birden fazla parametrenin ve deneyin olduğu durumlarda, bu değerlerden optimum koşula karar vermek zaman alıcı ve zor bir iştir. Bu zorluğu aşmak için, istenebilirlik fonksiyonundan (desirability function) faydalanılır. İstenebilirlik fonksiyonu yaklaşımında her bir cevap değeri belirlenen hedeflere göre 0 ile 1 arasında değişen özel bir cevap değerine dönüştürülür (d). Belirlenen hedeflerde, elde edilen değer istenebilirlik fonksiyonunda 1 ile gösterilirken, belirlenen hedeften ne kadar uzaklaşırsa, istenebilirlik fonksiyonu değeri de 1’den 0 kadar uzaklaşır. Belirlenen hedefin gerçekleşmesinin imkânsız olduğu durumda, istenebilirlik fonksiyonu 0 değerini alır. Daha sonra, bu d değerlerinden toplam istenebilirlik fonksiyonu elde edilir. Böylece, bütün cevap değerleri tek bir cevap değerine dönüştürülmüş olur.

Tablo 5. PEG-6000 kullanıldığında belirtilen sürelerde elde edilen deneysel ve parametre seviyeleri kullanılarak hesaplanan % şişme verileri

| Deney No | NaCMC (% w/v) | Sitrik Asit (% w/v) | PEG-6000 (% w/v) | Deneysel Değerler | | | | Teorik Değerler | | | |
|----------|---------------|---------------------|------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|-----------|-----------|-----------|
| | | | | 10 dakika | 30 dakika | 60 dakika | 90 dakika | 10 dakika | 30 dakika | 60 dakika | 90 dakika |
| 1 | 0.200 | 0.060 | 0.020 | 82.349 | 183.270 | 137.607 | 153.290 | 83.043 | 183.478 | 138.393 | 153.232 |
| 2 | 0.280 | 0.060 | 0.020 | 103.390 | 235.280 | 185.003 | 166.620 | 102.876 | 234.858 | 194.610 | 166.599 |
| 3 | 0.200 | 0.090 | 0.020 | 96.200 | 198.872 | 198.000 | 194.145 | 95.569 | 198.285 | 207.928 | 193.780 |
| 4 | 0.280 | 0.090 | 0.020 | 117.040 | 267.000 | 289.300 | 242.000 | 116.605 | 266.452 | 299.671 | 241.539 |
| 5 | 0.200 | 0.060 | 0.025 | 46.670 | 126.460 | 114.600 | 103.640 | 47.300 | 127.003 | 124.510 | 103.989 |
| 6 | 0.280 | 0.060 | 0.025 | 48.628 | 110.890 | 103.000 | 97.100 | 49.254 | 111.473 | 113.353 | 97.353 |
| 7 | 0.200 | 0.090 | 0.025 | 96.586 | 221.410 | 188.198 | 172.290 | 97.295 | 221.829 | 198.872 | 172.199 |
| 8 | 0.280 | 0.090 | 0.025 | 100.950 | 223.300 | 223.745 | 200.010 | 100.452 | 223.087 | 233.240 | 199.955 |
| 9 | 0.173 | 0.075 | 0.023 | 64.370 | 172.610 | 148.930 | 151.950 | 63.602 | 172.308 | 158.478 | 151.873 |
| 10 | 0.307 | 0.075 | 0.023 | 82.190 | 216.180 | 215.820 | 186.470 | 82.935 | 216.571 | 226.243 | 186.452 |
| 11 | 0.240 | 0.050 | 0.023 | 69.290 | 152.991 | 109.400 | 106.759 | 68.642 | 152.467 | 119.297 | 106.260 |
| 12 | 0.240 | 0.100 | 0.023 | 121.600 | 258.161 | 260.100 | 226.230 | 122.228 | 258.774 | 270.173 | 226.634 |
| 13 | 0.240 | 0.075 | 0.018 | 108.700 | 227.080 | 222.800 | 207.124 | 109.334 | 227.919 | 232.707 | 207.484 |
| 14 | 0.240 | 0.075 | 0.027 | 66.350 | 144.714 | 146.700 | 131.563 | 65.695 | 143.964 | 156.763 | 131.108 |
| 15 | 0.240 | 0.075 | 0.023 | 67.100 | 187.300 | 248.000 | 205.200 | 66.557 | 187.516 | 247.765 | 204.914 |
| 16 | 0.240 | 0.075 | 0.023 | 66.400 | 188.100 | 248.100 | 204.600 | 66.557 | 187.516 | 247.765 | 204.914 |
| 17 | 0.240 | 0.075 | 0.023 | 66.000 | 187.200 | 247.200 | 205.100 | 66.557 | 187.516 | 247.765 | 204.914 |
| 18 | 0.240 | 0.075 | 0.023 | 67.300 | 188.200 | 247.100 | 204.500 | 66.557 | 187.516 | 247.765 | 204.914 |
| 19 | 0.240 | 0.075 | 0.023 | 67.100 | 187.200 | 248.400 | 205.300 | 66.557 | 187.516 | 247.765 | 204.914 |
| 20 | 0.240 | 0.075 | 0.023 | 66.200 | 188.100 | 247.300 | 205.100 | 66.557 | 187.516 | 247.765 | 204.914 |

Tablo 6. PEG-10000 kullanıldığında belirtilen sürelerde elde edilen deneysel ve parametre seviyeleri kullanılarak hesaplanan % şişme verileri

| Deney No | NaCMC (% w/v) | Sitrik Asit (% w/v) | PEG-10000 (% w/v) | Deneysel Değerler | | | | Teorik değerler | | | |
|----------|---------------|---------------------|-------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|-----------|-----------|-----------|
| | | | | 10 dakika | 30 dakika | 60 dakika | 90 dakika | 10 dakika | 30 dakika | 60 dakika | 90 dakika |
| 1 | 0.200 | 0.060 | 0.020 | 73.961 | 128.000 | 144.605 | 123.020 | 74.000 | 127.845 | 143.996 | 122.483 |
| 2 | 0.280 | 0.060 | 0.020 | 82.920 | 151.670 | 160.780 | 160.100 | 83.162 | 151.294 | 160.415 | 159.432 |
| 3 | 0.200 | 0.090 | 0.020 | 78.970 | 183.000 | 226.150 | 129.510 | 79.272 | 182.629 | 225.789 | 129.210 |
| 4 | 0.280 | 0.090 | 0.020 | 89.800 | 195.000 | 229.380 | 208.400 | 89.172 | 194.834 | 229.011 | 207.786 |
| 5 | 0.200 | 0.060 | 0.025 | 73.000 | 63.280 | 104.000 | 101.000 | 73.507 | 62.899 | 103.800 | 100.771 |
| 6 | 0.280 | 0.060 | 0.025 | 77.652 | 125.000 | 155.000 | 123.100 | 77.230 | 124.823 | 154.791 | 122.557 |
| 7 | 0.200 | 0.090 | 0.025 | 77.740 | 97.000 | 123.000 | 112.856 | 77.378 | 96.828 | 122.796 | 112.681 |
| 8 | 0.280 | 0.090 | 0.025 | 82.000 | 147.900 | 160.550 | 176.400 | 81.840 | 147.508 | 160.590 | 176.094 |
| 9 | 0.173 | 0.075 | 0.023 | 77.608 | 96.778 | 141.940 | 101.069 | 77.243 | 97.187 | 142.533 | 101.459 |
| 10 | 0.307 | 0.075 | 0.023 | 88.185 | 159.089 | 187.740 | 185.000 | 88.699 | 159.521 | 188.121 | 185.853 |
| 11 | 0.240 | 0.050 | 0.023 | 77.970 | 94.451 | 127.853 | 113.769 | 77.700 | 94.837 | 128.464 | 114.548 |
| 12 | 0.240 | 0.100 | 0.023 | 85.590 | 159.526 | 201.760 | 164.755 | 86.009 | 159.981 | 202.120 | 165.223 |
| 13 | 0.240 | 0.075 | 0.018 | 74.968 | 192.668 | 197.000 | 157.920 | 74.920 | 193.068 | 197.823 | 158.799 |
| 14 | 0.240 | 0.075 | 0.027 | 68.143 | 98.218 | 106.340 | 113.523 | 68.339 | 98.659 | 106.487 | 113.892 |
| 15 | 0.240 | 0.075 | 0.023 | 69.100 | 98.100 | 133.000 | 117.000 | 68.491 | 97.491 | 132.508 | 116.644 |
| 16 | 0.240 | 0.075 | 0.023 | 68.400 | 97.600 | 132.000 | 117.000 | 68.491 | 97.491 | 132.508 | 116.644 |
| 17 | 0.240 | 0.075 | 0.023 | 69.200 | 98.200 | 133.000 | 116.000 | 68.491 | 97.491 | 132.508 | 116.644 |
| 18 | 0.240 | 0.075 | 0.023 | 68.300 | 97.400 | 132.000 | 116.000 | 68.491 | 97.491 | 132.508 | 116.644 |
| 19 | 0.240 | 0.075 | 0.023 | 69.100 | 97.400 | 132.000 | 117.000 | 68.491 | 97.491 | 132.508 | 116.644 |
| 20 | 0.240 | 0.075 | 0.023 | 68.400 | 98.200 | 133.000 | 117.000 | 68.491 | 97.491 | 132.508 | 116.644 |



Şekil 3. Elde edilen regresyon denkleminde hesaplanan teorik ve deneysel % şişme değerleri arasındaki ilişki, PEG-6000 (A) ve PEG-10000 (B) kullanılarak hazırlanan hidrojel

Tablo 7. PEG-6000 kullanılarak hazırlanan hidrojel için kodlanmış katsayılar ile regresyon analizi sonuçları

| Faktörler | Faktör etkileri | 10 dakika | p | Faktör etkileri | 30 dakika | p | Faktör etkileri | 60 dakika | p | Faktör etkileri | 90 dakika | p |
|----------------------------------|-----------------|--------------|--------------|-----------------|-----------|--------------|-----------------|-----------|--------------|-----------------|-----------|--------------|
| Sabit | | 66.504 | 0.000 | | 137.681 | 0.000 | | 257.689 | 0.000 | | 204.966 | 0.000 |
| NaCMC | 11.477 | 5.739 | 0.040 | 26.321 | 13.161 | 0.021 | 40.293 | 20.147 | 0.039 | 20.564 | 10.282 | 0.008 |
| Sitrik Asit | 31.854 | 15.927 | 0.005 | 63.200 | 31.600 | 0.002 | 89.695 | 44.848 | 0.000 | 71.571 | 35.786 | 0.003 |
| PEG-6000 | -25.946 | -12.973 | 0.042 | -49.921 | -24.961 | 0.041 | -45.157 | -22.579 | 0.022 | -45.412 | -22.706 | 0.020 |
| NaCMC*NaCMC | 4.747 | 2.373 | 0.190 | 4.771 | 2.385 | 0.823 | -46.248 | -23.124 | 0.022 | -25.280 | -12.640 | 0.125 |
| Sitrik Asit*Sitrik Asit | 20.420 | 10.210 | 0.190 | 12.677 | 6.339 | 0.823 | -44.569 | -22.284 | 0.022 | -27.200 | -13.600 | 0.125 |
| PEG-6000*PEG-6000 | 14.819 | 7.410 | 0.190 | -1.238 | -0.619 | 0.823 | -44.569 | -22.284 | 0.022 | -25.186 | -12.593 | 0.125 |
| NaCMC*Sitrik Asit | 0.601 | 0.301 | 0.719 | 8.395 | 4.197 | 0.923 | 22.763 | 11.381 | 0.443 | 17.196 | 8.598 | 0.930 |
| NaCMC*PEG-6000 | -8.940 | -4.470 | 0.342 | -33.454 | -16.727 | 0.154 | -28.687 | -14.344 | 0.152 | -10.001 | -5.001 | 0.529 |
| Sitrik Asit*PEG-60 | 18.734 | 9.367 | 0.293 | 40.010 | 20.005 | 0.146 | 7.413 | 3.707 | 0.674 | 13.831 | 6.916 | 0.475 |
| Model Uygunsuzluğu (Lack of Fit) | | 0.093 | | 0.116 | | | 0.365 | | | 0.193 | | |

Tablo 8. PEG-10000 kullanılarak hazırlanan hidrojel için kodlanmış katsayılar ile regresyon analizi sonuçları

| Faktörler | Faktör etkileri | 10 dakika | p | Faktör etkileri | 30 dakika | p | Faktör etkileri | 60 dakika | p | Faktör etkileri | 90 dakika | p |
|----------------------------------|-----------------|--------------|--------------|-----------------|-----------|--------------|-----------------|-----------|--------------|-----------------|-----------|--------------|
| Sabit | | 68.495 | 0.000 | | 97.477 | 0.000 | | 132.474 | 0.000 | | 116.632 | 0.000 |
| NaCMC | 6.808 | 3.404 | 0.046 | 37.063 | 18.532 | 0.043 | 27.090 | 13.545 | 0.033 | 50.197 | 25.099 | 0.001 |
| Sitrik Asit | 4.949 | 2.474 | 0.020 | 38.719 | 19.360 | 0.025 | 43.786 | 21.893 | 0.006 | 30.123 | 15.062 | 0.041 |
| PEG-10000 | -3.916 | -1.958 | 0.003 | -56.138 | -28.069 | 0.017 | -54.308 | -27.154 | 0.000 | -26.703 | -13.352 | 0.035 |
| NaCMC*NaCMC | 10.239 | 5.119 | 0.333 | 21.824 | 10.912 | 0.203 | 23.205 | 11.603 | 0.202 | 19.102 | 9.551 | 0.224 |
| Sitrik Asit*Sitrik Asit | 9.449 | 4.725 | 0.220 | 21.155 | 10.578 | 0.203 | 23.182 | 11.591 | 0.202 | 16.435 | 8.217 | 0.224 |
| PEG-10000*PEG 10000 | 2.220 | 1.110 | 0.333 | 34.205 | 17.102 | 0.203 | 13.893 | 6.946 | 0.202 | 13.931 | 6.966 | 0.224 |
| NaCMC*Sitrik Asit | 0.370 | 0.185 | 0.697 | -5.622 | -2.811 | 0.666 | -6.599 | -3.299 | 0.681 | 20.814 | 10.407 | 0.137 |
| NaCMC*PEG-10000 | -2.719 | -1.360 | 0.167 | 19.238 | 9.619 | 0.344 | 17.286 | 8.643 | 0.167 | -7.581 | -3.791 | 0.789 |
| Sitrik Asit*PEG-10000 | -0.700 | -0.350 | 0.873 | -10.428 | -5.214 | 0.595 | -31.399 | -15.699 | 0.019 | 2.592 | 1.296 | 0.835 |
| Model Uygunsuzluğu (Lack of Fit) | | 0.418 | | 0.435 | | | 0.284 | | | 0.113 | | |

Bu çalışmada, belirlenen istenebilirlik fonksiyonunun hedefi, cevap olarak belirlenen şişme değerini maksimum yapan değer olarak belirlenmiştir. Bu hedef doğrultusunda, deneysel tasarımlarda cevap değeri olan 10., 30., 60. ve 90. dakikalardaki şişme derecesi değerleri, d değerine dönüştürülmüştür. Elde edilen veriler, Tablo 9'da verilmiştir.

Buna göre istenebilirlik fonksiyonuyla yapılan değerlendirme neticesinde, hem PEG-6000 hem de PEG-10000'in parametre olarak kullanıldığı deneysel tasarım için 10., 30., 60. ve 90. dakikalardaki şişme derecesi değerlerine göre optimum miktarlar, 0,307 g NaCMC; 0,100 g Sitrik asit ve 0,018 g PEG-6000/PEG-10000 olarak belirlenmiştir. Bu polimer çözelti ortamına 0,043 g HP β CD ilave edilmiştir. Ayrıca, elde edilen optimum miktarlar 3D yüzey diyagramlarında da görülmektedir. 3D'ye göre çizilen yüzey diyagramları, Şekil 4 ve Şekil 5'de verilmiştir.

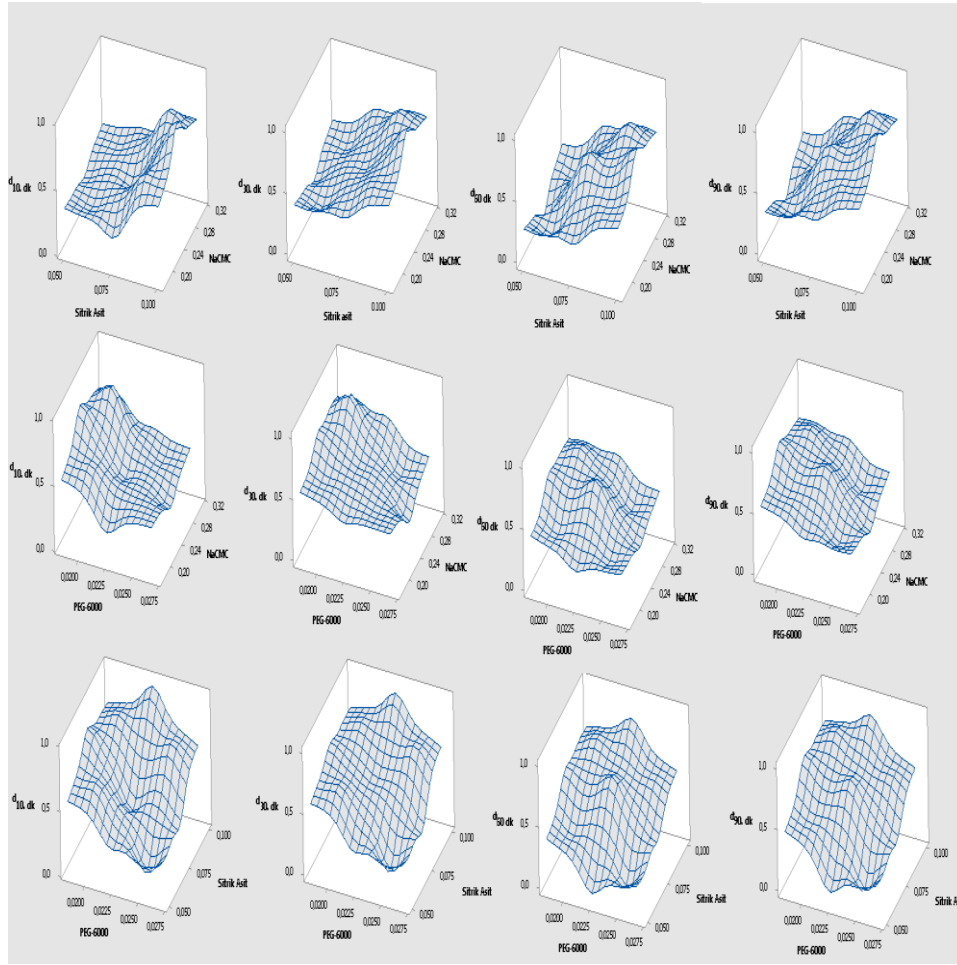
Sabit reaksiyon sıcaklığı ve süresi, vakum sınırı değerlerinde hazırlanan PEG-6000 ve PEG-10000 içeren hidrojel, merkezi kompozit dizayn tasarımına göre belirlenmiş optimum miktarlarda hazırlanmıştır. Hazırlanan hidrojel, saf suda ve farklı pH'lardaki (pH 5,5; pH 9,0) tampon çözelti

ortamlarında, oda sıcaklığında şişme testlerine tabi tutulmuştur. Eşitlik 1 kullanılarak hidrojellerin % şişme değerleri hesaplanmıştır. Bu optimum miktarlar kullanarak elde edilen veriler, Şekil 6'da verilmiştir.

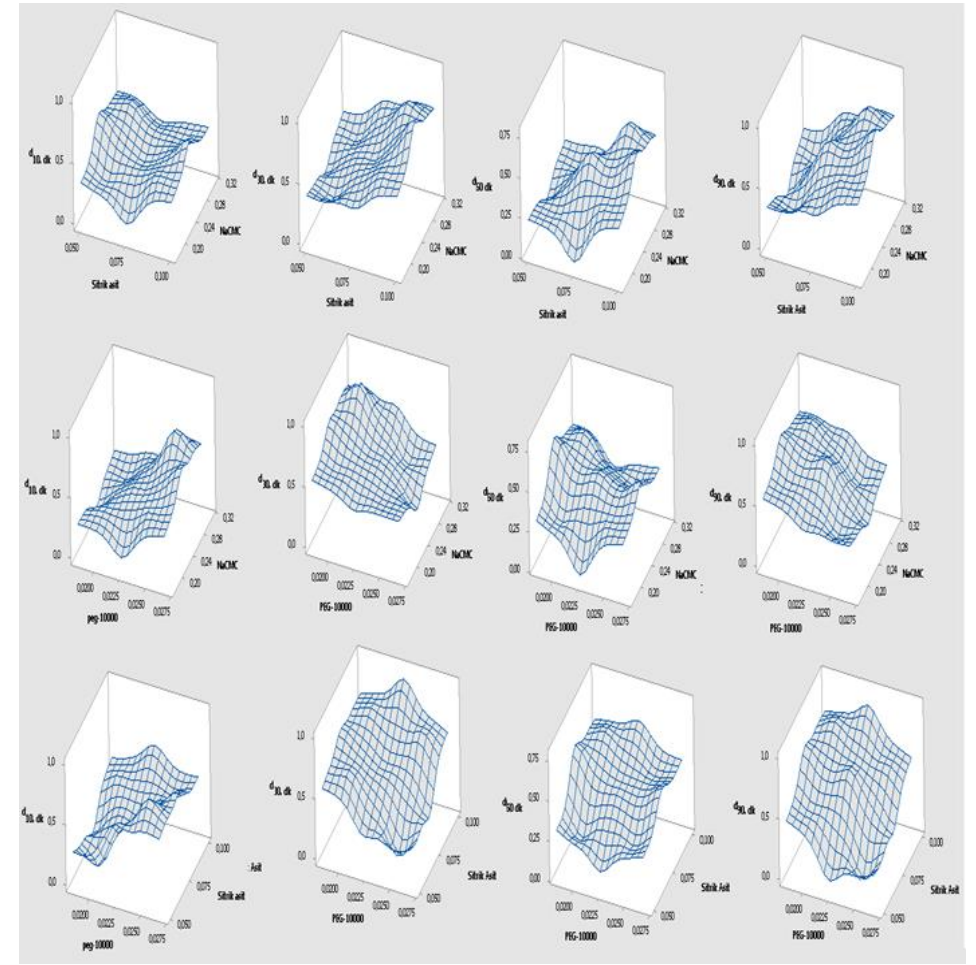
Belirlenen optimum miktarlarda PEG 6000 ile hazırlanan hidrojellerin, PEG 10000 de hazırlanan hidrojelere göre, üç farklı miktarda da daha yüksek şişme oranına sahip olduğu görülmektedir. Gözenek oluşturuca ajanın molekül ağırlığı artınca, hidrojellerin suyu absorplama kapasitesinin de artması beklenirken, az da olsa bir düşüş gözlenmiştir. Tüm jellerin yaklaşık olarak 60. dakikada dengeye ulaştıkları, Şekil 6'da görülmektedir. Grafiklerden görüldüğü gibi, PEG 6000 ile PEG 10000 hidrojellerinin saf suda ve asidik ortamda da yapılan deneylerde % şişme değerleri, birbirine yakındır. PEG 6000/ PEG 10000 ile hazırlanan hidrojelde, bazik ortamda yapılan şişme testi verileri, saf su ve asidik ortamda yapılan şişme testi verilerine göre, daha yüksektir. Bazik ortamda, moleküller arasındaki hidrojen bağı sayısı azaldığı için, yapının gevşediği ve daha çok şiştiği düşünülmektedir.

Tablo 9. Cevap değerlerinin istenebilirlik skalasına göre karşılıkları

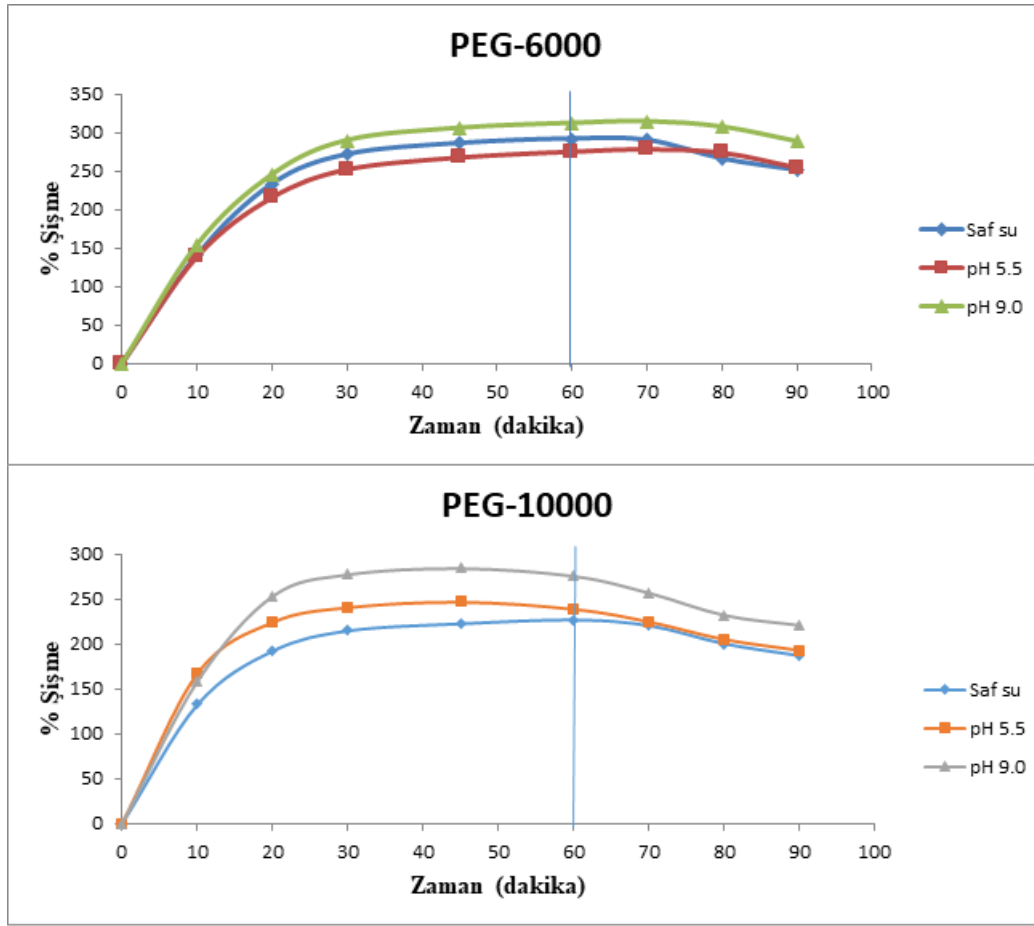
| Deney No | NaCMC (% w/v) | Sitrik Asit (% w/v) | PEG-6000 (% w/v) | PEG-6000 | | | | PEG-10000 | | | |
|----------|------------------|------------------------|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | | <i>d</i> _{10.dakika} | <i>d</i> _{30.dakika} | <i>d</i> _{60.dakika} | <i>d</i> _{90.dakika} | <i>d</i> _{10.dakika} | <i>d</i> _{30.dakika} | <i>d</i> _{60.dakika} | <i>d</i> _{90.dakika} |
| 1 | 0.200 | 0.060 | 0.020 | 0.485 | 0.465 | 0.190 | 0.388 | 0.000 | 0.311 | 0.093 | 0.045 |
| 2 | 0.280 | 0.060 | 0.020 | 0.749 | 0.794 | 0.438 | 0.480 | 0.102 | 0.565 | 0.278 | 0.237 |
| 3 | 0.200 | 0.090 | 0.020 | 0.654 | 0.560 | 0.509 | 0.668 | 0.560 | 0.176 | 0.372 | 0.577 |
| 4 | 0.280 | 0.090 | 0.020 | 0.933 | 0.996 | 0.995 | 0.997 | 0.289 | 0.209 | 0.779 | 0.115 |
| 5 | 0.200 | 0.060 | 0.025 | 0.075 | 0.103 | 0.061 | 0.048 | 0.482 | 0.430 | 0.313 | 0.590 |
| 6 | 0.280 | 0.060 | 0.025 | 0.034 | 0.004 | 0.002 | 0.002 | 0.998 | 0.294 | 0.156 | 0.770 |
| 7 | 0.200 | 0.090 | 0.025 | 0.675 | 0.711 | 0.461 | 0.519 | 0.312 | 0.279 | 0.349 | 0.482 |
| 8 | 0.280 | 0.090 | 0.025 | 0.717 | 0.719 | 0.645 | 0.710 | 0.478 | 0.294 | 0.435 | 0.009 |
| 9 | 0.173 | 0.075 | 0.023 | 0.226 | 0.393 | 0.245 | 0.379 | 0.093 | 0.069 | 0.051 | 0.332 |
| 10 | 0.307 | 0.075 | 0.023 | 0.483 | 0.677 | 0.608 | 0.617 | 0.334 | 0.295 | 0.261 | 0.095 |
| 11 | 0.240 | 0.050 | 0.023 | 0.289 | 0.267 | 0.043 | 0.072 | 0.595 | 0.632 | 0.128 | 0.632 |
| 12 | 0.240 | 0.100 | 0.023 | 0.950 | 0.944 | 0.845 | 0.895 | 0.612 | 0.206 | 0.593 | 0.442 |
| 13 | 0.240 | 0.075 | 0.018 | 0.815 | 0.744 | 0.654 | 0.768 | 0.086 | 0.475 | 0.594 | 0.093 |
| 14 | 0.240 | 0.075 | 0.027 | 0.247 | 0.219 | 0.256 | 0.254 | 0.651 | 0.641 | 0.492 | 0.452 |
| 15 | 0.240 | 0.075 | 0.023 | | | | | | | | |
| 16 | 0.240 | 0.075 | 0.023 | | | | | | | | |
| 17 | 0.240 | 0.075 | 0.023 | | | | | | | | |
| 18 | 0.240 | 0.075 | 0.023 | 0.267 | 0.492 | 0.777 | 0.744 | 0.281 | 0.663 | 0.493 | 0.195 |
| 19 | 0.240 | 0.075 | 0.023 | | | | | | | | |
| 20 | 0.240 | 0.075 | 0.023 | | | | | | | | |



Şekil 4. PEG-6000 kullanılarak hazırlanan hidrojelın 10., 30., 60. ve 90. dakikalardaki şiştir değerlerine göre çizilen 3D grafikleri

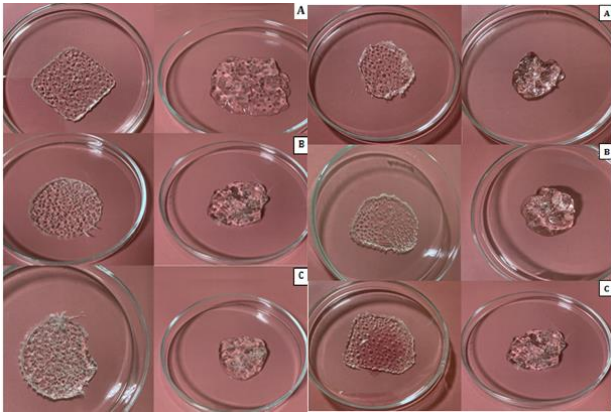


Şekil 5. PEG-10000 kullanılarak hazırlanan hidrojelın 10., 30., 60. ve 90. dakikalardaki şiştir değerlerine göre çizilen 3D grafikleri



Şekil 6. Optimum miktarlar kullanarak hazırlanan hidrojellerin % şişme verileri

Optimum miktarlar kullanılarak, PEG 6000 ve PEG 10000 ile hazırlanan HP β CD-CMC hidrojellerin görüntüsü, Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. PEG 6000 ve PEG 10000 ile hazırlanan hidrojellerin görüntüsü (Soldaki kuru jel, sağdaki ıslak jel) A) saf su, B) pH 5,5, C) pH 9,0

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, sodyum karboksimetil selüloz, sitrik asit ve polietilen glikol 6000/10000 farklı miktarlarda kullanılarak karboksimetil selüloz temelli hidrojin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, hidrojin sentezlenmesi sırasında, çözelti ortamına 2-

hidroksipropil- β -siklodekstrinde ilave edilmiştir. β -siklodekstrin türevi olan bu büyük moleküllü bileşik, sentezlenen hidrojin etkinliğini ve uygulanabilirliğini arttırmaktadır. Hidrofobik bileşik ve hidrofilik polimerin birbirini dışlaması nedeniyle, bu tür hidrojelere, hidrofobik bileşik yüklemek ve salınımlarını kontrol etmek zordur. Bu sebeple, hidrofilik olan CMC temelli hidrojelere, hidrofobik bileşiği yüklemeye önce, bu hidrojellerin yapılarında siklodekstrin türevlerinin bulunması tercih edilir. Literatürde, karboksimetil selüloz kullanılarak hazırlanmış hidrojel bulunmektedir. Bu tip hidrojel farklı metotlarla hazırlandığı için, içerisinde bulunan çapraz bağlayıcı, başlatıcı, gözenek oluşturuculara farklı bileşikler kullanılmaktadır. Capanema ve ark, (2018) tarafından yapılan çalışmada, NaCMC, sitrik asit ve gözenek oluşturucu olarak da polietilen glikol (Mw: 1521 g/mol) kullanılmıştır [12]. Polymer çözeltisinde kullanılan oranlar, deneme yanılma yöntemiyle bulunmuş ve herhangi bir optimizasyon çalışması yapılmamıştır. Kono ve ark, (2013) tarafından yapılan çalışmada β -siklodekstrin-karboksimetil selüloz içeren bir hidrojel hazırlanmıştır [24]. Çapraz bağlayıcı olarak, etilen glikol diglisidil eter kullanılmıştır. Bu çalışmada da herhangi bir optimizasyon çalışması bulunmamaktadır. Ghorpade ve ark, (2017) Sitrik asit çapraz bağlı β -siklodekstrin-karboksimetilselüloz (β CD-CMC) hidrojel filmleri hazırlanmıştır. Hazırlanan hidrojele

suda az çözünen bir bileşik olan, ketokonazol eklenerek bu ilaç etken maddenin kontrollü salınımı belirlenmiştir [13]. Çalışma şartları ve kullanılan kimyasalların miktarları, deneme yanılma metoduyla bulunmuştur. Malik ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan çalışmada, ilaç dağıtım sistemlerinin geliştirilmesinde polimerlerin potansiyel rolünü araştırmak için, β -siklodekstrin, karboksimetil selüloz, akrilik asit ve N'N'-metilenbis-akrilamid kullanılarak sentezlenen hidrojele, suda az çözünen asiklovir yüklenerek bileşiğin kontrollü salınımı sağlanmıştır [25]. Bu çalışmada da herhangi bir optimizasyon işlemi bulunmamaktadır. Sonuç olarak, çalışmamızda sentezlenen hidrojelin, maksimum su emme kapasitesi ile sentezde yer alan faktörlerin ana etkisini ve etkileşim etkisi merkezi kompozit dizayn metodu kullanılarak belirlenmiştir. Yüksek şişme kapasitesine sahip sentezlenen bu hidrojel, hidrofobik bileşiklerin kontrollü salınımı için hazırlanmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma, Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, Isparta, Türkiye'den FDK-2020-8125 nolu proje ile finansal olarak 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] Ahmed, E. M. 2015. Hydrogel: Preparation, Characterization, And Applications, Journal of Advanced Research, 6, 105-121.
- [2] Maitra, J., Shukla, K. V. 2014. Cross-linking in Hydrogels, American Journal of Polymer Science, 4(2), 25-31.
- [3] Guilherme, M. R., Aouada, F. A., Fajardo, A. R., Martins, A. F., Paulino, A. T., Davi, M. F. T., Rubira, A. F., Muniz, E. C. 2015. Super Absorbent Hydrogels Based On Polysaccharides For Application in Agriculture As Soil Conditioner And Nutrient Carrier: A Review, European Polymer Journal, 72, 365-385.
- [4] Olayide, S., Lawal, Y. M., Fukae, R., Nishinari, K. 2011. Microporous Hydrogels Of Cellulose Ether Cross-Linked With Di- Or Polyfunctional Glycidyl Ether Made For The Delivery Of Bioactive Substances, Colloid and Polymer Science, 289, 1261-1272.
- [5] Sannino, A., Demitri, C., Madaghiele, M. 2009. Biodegradable Cellulose-Based Hydrogels: Design And Applications, Materials, 2(2), 353-373.
- [6] Bao, Y., Ma, J., Li, N. 2011. Synthesis And Swelling Behaviors of Sodium Carboxymethyl Cellulose-g-Poly(AA-co-AM-co-AMPS)/MMT Superabsorbent Hydrogel, Carbohydrate Polymers, 84 (1), 76-82.
- [7] Kono, H. 2014. Characterization And Properties of Carboxymethyl Cellulose Hydrogels Crosslinked by Polyethylene Glycol, Carbohydrate Polymers, 106, 84-93.
- [8] Barbucci, R., Magnani, A., Consumi, M. 2000. Swelling Behavior of Carboxymethylcellulose Hydrogels in Relation to Cross-Linking, pH, and Charge Density, Macromolecules, 33(20), 7475-7480.
- [9] Chen, Y., Cui, G., Dan, N., Huang, Y., Bai, Z., Yang, C., Dan, W. 2019. Preparation And Characterization of Dopamine-Sodium Carboxymethyl Cellulose Hydrogel, SN Applied Sciences, 1, 609-618.
- [10] Rimmer, S. 2011. Biomedical Hydrogels: Biochemistry, Manufacture And Medical Applications, Materials. 1st, edition. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, 288s.
- [11] Demitri, C., Sole, R. D., Scalera, F., Sannino, A., Vasapollo, G., Maffezzoli, A., Nicolais, L. 2008. Novel Superabsorbent Cellulose-Based Hydrogels Crosslinked with Citric Acid. Journal of Applied Polymer Science, 110, 2453-2460.
- [12] Capanema, N. S. V., Mansur, A. A. P., de Jesus, A. C., Carvalho, S. M., de Oliveira, L. C., Mansur, H. S. 2018. Super Absorbent Crosslinked Carboxymethyl Cellulose-PEG Hydrogels For Potential Wound Dressing Applications, International Journal of Biological Macromolecules, 106, 1218-1234.
- [13] Ghorpade, V. S., Yadav, A. V., Dias, R. J. 2017. Citric Acid Crosslinked B-Cyclodextrin/Carboxymethylcellulose Hydrogel Films For Controlled Delivery of Poorly Soluble Drugs, Carbohydrate Polymers, 164, 339-348.
- [14] Khurma, J. R., Nand, A. V. 2008. Temperature and pH Sensitive Hydrogels Composed of Chitosan And Poly(Ethyleneglycol), Polymer Bulletin, 59, 805-812.
- [15] Thompson, D. O. 1997. Cyclodextrins-Enabling Excipients: Their Present And Future Use in Pharmaceuticals, Critical Reviews™ in Therapeutic Drug Carrier Systems, 14, 1-104.
- [16] Loftsson, T., Brewster, M. E. 1996. Pharmaceutical Applications of Cyclodextrins, I: Drug Solubilization And Stabilization, Journal of Pharmaceutical Sciences, 85, 1017-1025.
- [17] Challa, R., Alka, A., Javed, A., Khar, R. K. 2005. Cyclodextrins in Drug Delivery: An Updated Review, An Official Journal of the American

- Association of Pharmaceutical Scientists, 6, 329-357.
- [18] Peppas, N. A., Mikos, A. G. 1986. Preparation Methods and Structure of Hydrogels, Hydrogels in Medicine and Pharmacy, CRC Press Florida, 1, 1-20.
- [19] Ratner, B. D. 1986. Hydrogels in Medicine and Pharmacy, Hydrogels Surfaces, CRC Press Florida, 1, 85-93.
- [20] Uyanık, A. ed. 2008. Analitik Kimyacılar için İstatistik ve Kemometri. İlke Yayınevi, Ankara, 312s.
- [21] Lazic, Z. R. 2004. Design of Experiments in Chemical Engineering a Practical Guide. 1st, edition. Wiley-VCH, Weinheim, 620s.
- [22] Minitab 17 program. 2021. <https://www.minitab.com/en-us/products/minitab/> (Erişim Tarihi: 10.03.2021).
- [23] Demitri, C. 2013. Potential of Cellulose-Based Super Absorbent Hydrogels as Water Reservoir in Agriculture, International Journal of Polymer Science, 28, 622-625.
- [24] Kono, H., Onishi, K., Nakamura, T. 2013. Characterization and Bisphenol A Adsorption Capacity of β -Cyclodextrin-Carboxymethylcellulose-Based Hydrogels, Carbohydrate Polymers, 98, 784-792.
- [25] Malik, N. S., Ahmad, M., Minhas, M. U. 2017. Cross-Linked B-Cyclodextrin And Carboxymethyl Cellulose Hydrogels For Controlled Drug Delivery Of Acyclovir, Plos One, 12(2), 1-17.